

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга 2

Методы
химического
анализа

ВЫСШАЯ ШКОЛА

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В двух книгах

Под редакцией
академика Ю.А.Золотова

2

Методы химического
анализа

*Издание второе, переработанное
и дополненное*

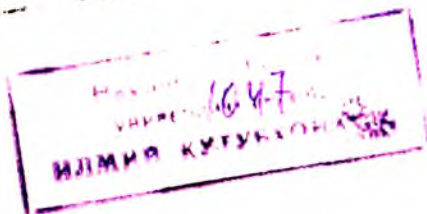
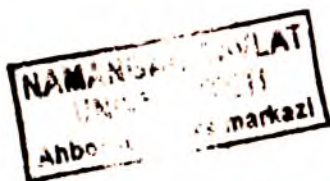


Москва
«Высшая школа» 1999

УДК 543
ББК 24.4
О 75

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

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



ISBN 5-06-003559-X (кн. 2)
ISBN 5-06-003560-3

©Издательство «Высшая школа», 1999

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа» и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается

Предисловие

Основу аналитической химии составляют методы анализа, разнообразные по назначению, природе, метрологическим характеристикам, и 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 второго издания книга была переработана. Объединены и дополнены главы, посвященные автоматизации и компьютеризации анализа. Введена глава о биологических методах анализа и параграф — о биохимических. Очень значительно обновлена глава 11. В ряде разделов текст сокращен, исправлены неточности, изменено расположение материала.

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 9.2.4 — 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, Н. Е. Кузьменко, В. К. Руновым, Ю. А. Барбалатом и Н. В. Аловым, раздел 11.7 — Е. К. Ивановой; главы 12 и 13 — Е. К. Ивановой, раздел 13.4 —

Н. Е. Кузьменко и Ю. А. Золотовым; глава 14 — В. И. Фадеевой. Авторами небольшой новой главы 15 являются И. Ф. Долманова и Т. Н. Шеховцова. Объединенную (по сравнению с первым изданием) 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.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук М. А. Проскурнину за участие при подготовке разд. 11.6.6.

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 постепенно уступают место инструментальным. Однако они остаются непревзойденными по точности: относительная погрешность определения редко превышает 0,1—0,2%, тогда как погрешность многих инструментальных методов — 2—5%. Классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определений. Основная область применения гравиметрии и титриметрии — прецизионное определение больших и средних количеств веществ.

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.

Недостатком гравиметрических методов является длительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность — реагенты-осадители за небольшим исключением редко бывают специфичными. Поэтому часто необходимы предварительные разделения.

9.1.1. Сущность метода

Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса. Хотя в названии метода присутствует слово «вес», однако измеряемой величиной служит более фундаментальная характеристика — масса, не зависящая от географической широты. Массу находят, сравнивая с другой, известной, массой при помощи весов.

Поскольку вес w и масса m связаны соотношением $w = mg$, а величина g постоянна, при взвешивании получают сравнительную оценку массы или веса. По традиции получаемую величину называют «весом», а процесс ее нахождения «взвешиванием». Известные массы, определенные с большой точностью, оформляют обычно в виде металлических гирек и называют разновесками.

В основе классических весов лежит принцип рычага первого рода. Основной деталью весов является коромысло, опирающееся на ребро трехгранной призмы.

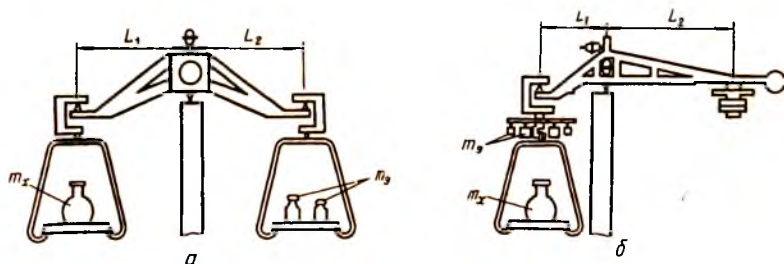


Рис. 9.1. Аналитические весы:
а — двухчашечные; б — одночашечные

Существуют два вида весов: двухчашечные (рис. 9.1, а) и одночашечные (рис. 9.1, б). В двухчашечных весах призма помещается в центре коромысла, в одночашечных она смещена к одному из краев. При равенстве сил, действующих на оба плеча коромысла между длинами плечей L_1 и L_2 и массами m_1 и m_2 , справедливо соотношение

$$m_1 L_1 = m_2 L_2 .$$

В одночашечных весах одно из произведений постоянно. Если на чашку весов поместить массу m_x , то для выполнения условия равенства сил, действующих на плечи коромысла, нужно убрать массу m_x снятием разновески массой m_s , прикрепленных к другому плечу:

$$(m_1 + m_x - m_s) L_1 = m_2 L_2 .$$

Очевидно, что обе части будут равны при $m_x = m_s$. В двухчашечных весах нагрузка на одну чашку должна уравновешиваться разновесами на другой чашке

$$(m_1 + m_x)L_1 = (m_2 + m_s)L_2.$$

Видно, что $m_x = m_s$.

Гравиметрическое определение состоит из нескольких этапов:

1. Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество (его называют *осаждаемой формой*).
2. Фильтрацию полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости.
3. Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности.
4. Высушивание при низкой температуре для удаления воды или 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 (относительно 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:

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

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. Осадок должен быть практически нерастворимым. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно, при этом его концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} М. Осаждение считается количественным, когда остаточное количество осаждаемого вещества лежит за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г).

Таблица 9.1. Гравиметрические факторы

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	F
Cl	AgCl	$M_{\text{Cl}}/M_{\text{AgCl}} = 0,2774$
Ba	BaSO ₄	$M_{\text{Ba}}/M_{\text{BaSO}_4} = 0,5884$
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	$M_{\text{SO}_4^{2-}}/M_{\text{BaSO}_4} = 0,4116$
S	BaSO ₄	$M_{\text{S}}/M_{\text{BaSO}_4} = 0,1374$
Fe	Fe ₂ O ₃	$2M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6994$
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$2M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/3M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,9666$
Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M_{\text{Mg}}/M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,2184$
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M_{\text{MgO}}/M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,3622$
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	$M_{\text{P}_2\text{O}_5}/M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,6378$
Ni	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ (диметилглиоксимат никеля, Ni(Dm) ₂)	$M_{\text{Ni}}/M_{\text{Ni(Dm)}_2} = 0,2032$

2. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания, и по возможности быть крупнокристаллическим, если он кристаллический, или хорошо скоагулированным, если он аморфен. Важно, чтобы он был однородным по дисперсности.

3. Осадок должен быть чистым, т. е. не содержать посторонних примесей.

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

2. Она должна быть устойчива.

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. Образование осадка

При добавлении реагента-осадителя к раствору осаждаемого вещества образования твердой фазы не наблюдается более или менее длительный период. Даже если достигнуто произведение растворимости, т. е.

содержание осаждаемого вещества равно или превышает растворимость, система остается гомогенной. Раствор, концентрация которого выше 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. 9.2). 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 сверхрастворимость, то осадка сначала не будет, затем при достижении сверхрастворимости (точка *b* на кривой 2) образуются первые зародыши. Если теперь добавить осадитель в количестве, не превышающем сверхрастворимость (до концентрации *x*), новые 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 превышать при добавлении осадителя (до *y*), то будут появляться все новые зародыши, на рост их не хватит вещества — в результате осадок будет мелкодисперсным.

Например, несмотря на близкую растворимость осадков BaSO_4 ($K_s = 1,3 \cdot 10^{-10}$) и AgCl ($1,8 \cdot 10^{-10}$), сверхрастворимость для BaSO_4 больше растворимости в 30 раз, а для AgCl менее чем в 2 раза. Превысить сверхрастворимость для AgCl легче, чем для 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 достаточно сильно отличается от растворимости и осадитель добавлять маленькими порциями.



Рис. 9.2. 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 аморфного) осадка типа AgCl

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 $Q - s$. Удобнее оперировать относительным пересыщением $(Q - s)/s$. Скорость образования зародышей v_1 и скорость 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. 9.3. 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. 9.3).

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 во-

круг 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 натя-

жением 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 $n = 2,5—9$.

Относительно размеров критического зародыша нельзя сделать категорического утверждения. На основании термодинамического подхода (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 $(\text{CaF}_2)_3$, $(\text{BaSO}_4)_4$. И тот и другой подходы основаны на допущениях, вряд ли приемлемых для окончательных решений.

Рост частиц включает две стадии: диффузию вещества к поверхности и кристаллизацию. Какая из этих стадий будет лимитирующей, зависит от скорости осаждения и концентрации реагирующих ионов. При медленном осаждении лимитирующей скоростью 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 лимитирующей 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.). В этом случае новые ионы стараются занять места подальше от углов и ребер, поскольку угловые и реберные ионы обладают наибольшей поверхностной энергией. В результате грань кристалла растет ступеньками. 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.

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

зывают золям. Обычно это дисперсные системы неорганических веществ (золи серы, золота, сульфидов металлов). Осадки, получающиеся из золь, 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).

Иногда лиофобные коллоиды имеют внешние признаки лиофильного коллоида. Таковы сильно гидратированные оксиды металлов, кремниевая и оловянная кислоты.

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 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 $\text{pAg}^+ = 4,0$ и $\text{pCl}^- = 5,7$.

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. 9.4). 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. 9.4. Строение двойного электрического слоя мицеллы

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

Двойной электрический слой			
Плотный слой		Диффузный слой	
		Противоионы	
$\{m[\text{AgI}] \quad n\text{Ag}^+\}$	$(n-x)\text{NO}_3^-$	$x\text{NO}_3^-$	
Ядро			
Коллоидная частица			
Мицелла			

Устойчивость коллоидной системы определяется толщиной двойного электрического слоя и величиной дзета-потенциала. Двойной слой сжи-

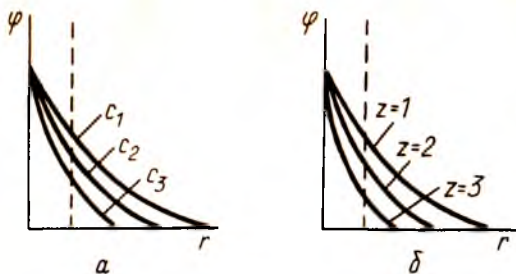


Рис. 9.5. Влияние концентрации (а) и заряда противоиона (б) на устойчивость коллоидной системы ($c_1 < c_2 < c_3$)

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* — агрегация частиц, оседающих под действием тяжести (седиментация).

Очевидно, что для коагуляции следует увеличивать концентрацию электролита, называемого *коагулянтом*, и заряд ионов, входящих в его состав, либо использовать электролиты, ионы которого способны к взаимодействию с адсорбированными ионами. Концентрация, 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+} . Дело в том, что $\beta_{\text{PbCl}^+} \gg \beta_{\text{MgCl}^{++}}$.

Очевидно также, что увеличение температуры способствует коагуляции, поскольку при этом 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.

мается, а дзета-потенциал понижается (при этом понижается и устойчивость коллоидной системы) при увеличении концентрации электролита и заряда противоионов (рис. 9.5). Протяженность диффузного слоя (r) также зависит от концентрации электролита в растворе ($r = k/\sqrt{c}$).

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

9.1.4. 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 гравиметрические свойства осадков.

При *перекристаллизации* кристаллы растворяются и осаждаются снова. Скорость перекристаллизации определяется соотношением скоростей обоих процессов, поэтому она зависит от природы осадка и условий. С ростом растворимости растет скорость всего процесса, следовательно, подкисление маточного раствора и повышение температуры способствуют перекристаллизации. Более растворимые осадки перекристаллизуются быстрее, однако кинетический фактор может оказаться решающим. Например, бромид серебра перекристаллизуется очень быстро, а гидрат оксида железа (III) — месяцами, но в то же время сульфат бария, с растворимостью близкой к бромиду 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).

Перекристаллизация осадков, в которой частицы слабо связаны между собой, например AgCl , приводит к укреплению контактов, возникающих между частицами при коагуляции, вследствие оседания дополнительных ионов в местах их сцепления и удаления слабо связанной воды. При этом устойчивость к пептизации повышается. Возникновение мостиков между частицами приводит к получению легко фильтрующихся агрегатов (друз). При перекристаллизации структура кристалла совершенствуется, исправляются дефекты, 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.

Особый случай 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 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При старении бёмит превращается в байерит — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — метастабильный гидрат, который очень медленно переходит в стабильную форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (гиббсит). Наконец, при высоких температурах образуется негигроскопичный продукт алунд — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

9.1.5. Загрязнение осадка

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

При *совместном осаждении* одновременно превышаете 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 последую-

щее осаждение MgC_2O_4 на осадке $CaC_2O_4 \cdot nH_2O$. 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 данных условиях 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 ионов, 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).

Адсорбция. Причиной адсорбции является некомпенсированность заряда ионов на поверхности кристаллов. Очевидно, что адсорбция — главный источник загрязнения мелкодисперсных осадков, поскольку общая площадь их поверхности очень велика. Адсорбция — экзотермический процесс, поэтому повышение температуры снижает степень загрязненности осадка. 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 загрязняется преимущественно ионами осадка (или отрицательно, и из раствора ад-

сорбируются 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: $\text{AgI} \cdot \text{Ag}^+ \vdots \text{CH}_3\text{COO}^-$.

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 гравиметрическом 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.

Количественно адсорбция описывается уравнениями, вид которых зависит от типа адсорбции. Адсорбция собственных (потенциалопределяющих) ионов подчиняется уравнению:

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

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

Адсорбция посторонних примесей может протекать по разным механизмам. Помимо обсужденной выше *адсорбции потенциалопределяющих ионов*, возможна адсорбция путем ионного обмена (*обменная адсорбция*) и адсорбции молекул и ионных пар (*молекулярная адсорбция*).

При *ионном обмене* 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 натрия. При промывании солью аммония они могут заместиться на ионы аммония:



В этом случае

$$K = \frac{[\text{Na}^+]_p [\text{NH}_4^+]_{\text{осадок}}}{[\text{Na}]_{\text{осадок}} [\text{NH}_4^+]_p}$$

$$\frac{a}{m} = K' \frac{[\text{Na}^+]_p}{[\text{NH}_4^+]_p}$$

Очевидно, что чем больше концентрация ионов аммония в промывной жидкости, тем меньше величина a (количество Na^+ в осадке). И это замечательно, так как ионы NH_4^+ улетучиваются при высушивании осадка.

Адсорбция подчиняется эмпирическому уравнению Лэнгмюра

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

Графически это уравнение можно представить кривой, называемой изотермой адсорбции Лэнгмюра (рис. 9.6). При малых концентрациях постороннего вещества $k_2 c \ll 1$ и $a/m = k_1 c$. При этом наблюдается прямолинейная зависимость a от c (изотерма Генри). При больших концентрациях вещества в растворе $k_2 c \gg 1$ и $a/m = k_1/k_2$, т. е. количество адсорбированных молекул не зависит от c — наступает насыщение поверхности.

Из рис. 9.6 видно также, что при повышении температуры адсорбция уменьшается, поскольку этот процесс экзотермический. Помимо концентрации и температуры на величину адсорбции влияет площадь поверхности осадка: чем больше поверхность, тем больше адсорбция.

О к л ю з и я — 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*). Ооклюзия — 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 ооклюзия 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 сер-

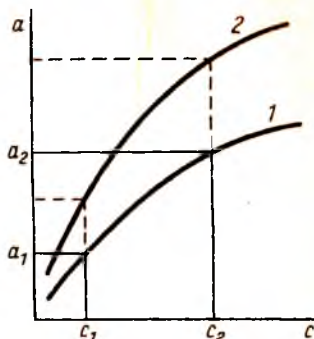


Рис. 9.6. Изотермы адсорбции при 80 °C (кривая 1) и 20 °C (кривая 2)

ную 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.

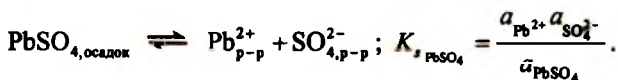
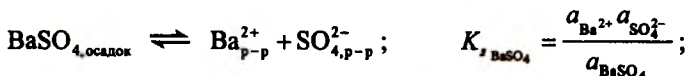
Образование твердых растворов (изоморфизм). Раствор одного твердого вещества в другом называется твердым. При образовании твердого раствора один из ионов замещается в кристаллической решетке другим ионом при условии, что заряд их одинаков, размеры близки (разница до 10—15%), а строение кристаллической решетки (сингония) обоих соединений одинаково. Например, изоморфно соосаждаются тетрагидраномеркуриаты Zn^{2+} ($r_i = 0,83$), Co^{2+} ($r_i = 0,82$), Cu^{2+} ($r_i = 0,80$), Fe^{2+} ($r_i = 0,78$) и Ni^{2+} ($r_i = 0,78$). Поэтому при осаждении $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ (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+} , серозеленый в присутствии Ni^{2+}), что используется для обнаружения ионов. Изоморфно соосаждаются BaSO_4 и RaSO_4 ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,43 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ra}^{2+}} = 1,52 \text{ \AA}$).

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



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



Эти константы являются произведениями растворимости, но актив-

ности твердых BaSO_4 и PbSO_4 нельзя принять равными единице. Разделив одну константу на другую, получим

$$\frac{K_{s(\text{BaSO}_4)}}{K_{s(\text{PbSO}_4)}} = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{PbSO}_4}}{a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{BaSO}_4}}$$

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

$$D = \frac{[\text{Ba}^{2+}] a_{\text{PbSO}_4}}{[\text{Pb}^{2+}] a_{\text{BaSO}_4}},$$

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 :

$$\alpha_{\text{BaSO}_4} = \frac{n_{\text{BaSO}_4}}{n_{\text{BaSO}_4} + n_{\text{PbSO}_4}} \text{ и } \alpha_{\text{PbSO}_4} = \frac{n_{\text{PbSO}_4}}{n_{\text{BaSO}_4} + n_{\text{PbSO}_4}},$$

где n — число молей компонента.

Поэтому

$$\frac{n_{\text{PbSO}_4}}{n_{\text{BaSO}_4}} = D \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]}$$

или в общем виде для ионов А (примесь) и В (основной), осаждаемых изоморфно в виде твердого раствора веществ АС и ВС:

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

где $D = K_{s_{\text{BC}}} / K_{s_{\text{AC}}}$.

Соотношение (9.1) можно также выразить через концентрации А и В в осадке и растворе

$$\frac{c_{\text{A}}^0 - [\text{A}]}{c_{\text{B}}^0 - [\text{B}]} = D \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}. \quad (9.2)$$

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*).

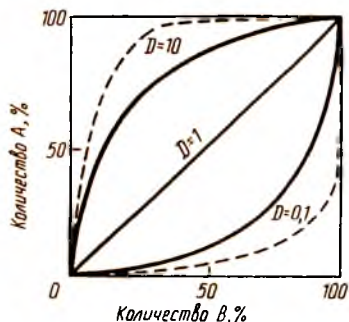


Рис. 9.7. Изоморфное соосаждение вещества А с веществом В при гомогенном (сплошные линии) и гетерогенном (штриховые линии) распределении

Закон гетерогенного распределения выражается следующим образом:

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

где n^0 — исходные количества молей веществ А и В в растворе.

Как видно из рис 9.7, чем меньше 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 в гравиметрическом анализе 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 (приемами, описанными в предыдущем разделе), повышение температуры и промывание осадка промывными жидкостями. При этом можно использовать обменную адсорбцию, заменив адсорбированную нелетучую примесь на летучую. Например, при промывании 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, мало-растворимый кристаллический $BaSO_4$ обычно промывают водой. Сравнительно растворимые осадки промывают разбавленными растворами,

содержащими ионы осадителя. Например, осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 значения pH). Для устранения адсорбции можно воспользоваться также следующим приемом: добавлять осадитель до изoeлектрической точки, где адсорбция отсутствует (этот прием дает эффект, если эта точка находится в избытке осадителя).

Для борьбы с окклюдируемыми 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 повторно осажденном осадке будет меньше (см. рис. 9.6).

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

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

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

9.1.6. Условия получения 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, для соединений с полярной связью, обладающих сравнительно большой растворимостью (BaSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ионы которых сравнительно мало гидратированы, можно надеяться на получение кристаллического осадка.

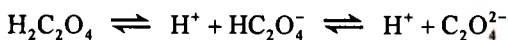
Условия получения кристаллических осадков. Условия формирования крупных чистых кристаллов вытекают из механизмов образования и затухания осадков, рассмотренных нами в предыдущих разделах:

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. 9.2), 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 температуры, 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 сохранении основных условий). Например, осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при определении кальция получают добавлением аммиака к кислому раствору, содержащему оксалат аммония (pH ~ 4). В таком растворе оксалат существует в основном в виде $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и HC_2O_4^- . При медленном добавлении аммиака равновесие



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

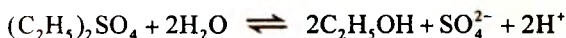
Особенно медленное поступление ионов обеспечивается приемом, называемым *осаждением из гомогенного раствора*, или методом возникающих реагентов. Гомогенное осаждение осуществляют несколькими путями: регулированием pH, генерированием аниона или катиона осадителя, синтезом реагентов, испарением растворителя.

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 °C она гидролизуеться:



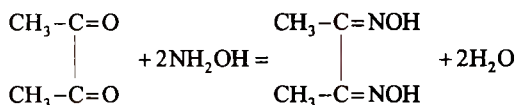
Получающийся карбонат-ион может реагировать с ионом гидроксония, гидрооксалат-ионом и другими кислотами.

Генерирование сульфат-ионов при гидролизе диэтилсульфата



приводит к гомогенному осаждению сульфита 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 гидроксилamina 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 оксихинолинов металлов из водно-ацетоновых растворов.

Условия получения аморфных осадков. Если растворимость соединения мала, ионы сильно гидратированы, а связь 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 мочевины, а также слабые основания типа формиат-иона, сукцинат-иона и т. п.

9.1.7. Применение гравиметрических методов

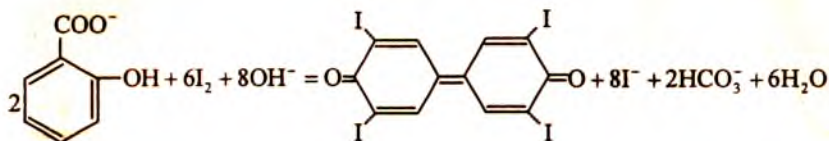
Определение неорганических веществ. Гравиметрически можно определять большинство неорганических катионов, анионов, нейтральных

Т а б л и ц а 9.2. Неорганические осадители

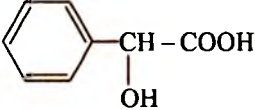
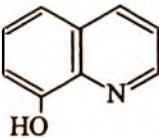
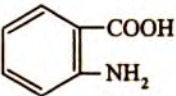
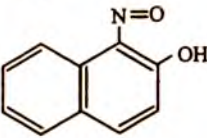
Осадитель	Определяемое вещество	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
NH_3 (водн.)	$\text{Al(III)}, \text{Fe(III)}, \text{Sc(III)}, \text{Sn(IV)}$	$\text{M}_n\text{O}_m \cdot x\text{H}_2\text{O}$	M_nO_m
H_2SO_4	$\text{Ba(II)}, \text{Pb(II)}, \text{Sr(II)}$	MSO_4	MSO_4
HCl	Ag(I)	AgCl	AgCl
HNO_3	Sn(IV)	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SnO_2
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ca(II)}, \text{Th(IV)}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaO
		$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ThO_2
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Mg(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Cd(II)}$	$\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	Bi(III)	BiPO_4	BiPO_4
BaCl_2	SO_4^{2-}	BaSO_4	BaSO_4
$\text{MgCl}_2(\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{Cl})$	PO_4^{3-}	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

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 лигандами легко фильтруются и очищаются при промывании. Гравиметрические 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 бензидина, нитрата в виде нитрата нитрона, калия в виде тетрафенилбората или дипикриламмония калия.

Определение органических соединений. 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:



Т а б л и ц а 9.3. Органические осадители

Осадитель	Формула	Определяемое вещество
<i>DL</i> -Миндальная кислота		Zr, Hf
Щавелевая кислота	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Ca
8-Оксихиолин		Mg, Zn, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Pd, Al, Fe, In, Bi
2-Аминобензойная (антраниловая) кислота		Zn, Pb, Cd
1-Нитрозо-2-нафтол (реагент Ильинского)		Co, Cu, Pd
Диметилглиоксим (реагент Чугаева)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{N} \quad \text{N}-\text{OH} \end{array}$	Ni, Pd
Диэтилдитиокарбаминат натрия	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}=\text{S}-\text{SNa}$	Многие металлы (кислая среда)
Тетрафенилборат натрия	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$	K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4^+

Желтый осадок тетраодфениленхинона 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.

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.

Т а б л и ц а 9.4. Гравиметрические методы определения функциональных групп

Группа	Сущность метода	Гравиметрическая форма
Карбонильная	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} + \text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array}$ (R и R' могут быть H) 2,4-динитрофенилгидразин	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array}$
Ароматическая карбонильная	$\text{ArCHO} \xrightarrow[\text{хинолин}]{230^\circ\text{C}} \text{CO}_2 + \text{Ar}$	CO ₂
Метокси-, этокси-	$\begin{array}{l} \text{ROCH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{ROH} + \text{CH}_3\text{I} \\ \text{RCOOCH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{CH}_3\text{I} \\ \text{ROC}_2\text{H}_5 + \text{HI} \rightarrow \text{ROH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \end{array}$ Далее отгонка CH₃I(C₂H₅I) и $\text{CH}_3\text{I} + \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{CH}_3\text{OH}$	AgI
Ароматическая Нитро-	$\begin{array}{l} \text{ArNO}_2 + \frac{3}{2}\text{Sn} + 6\text{H}^+ \rightarrow \\ \rightarrow \text{ArNH}_2 + \frac{3}{2}\text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$	Sn (по потере)
Азо-	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}' + 2\text{Cu} + 4\text{H}^+ \rightarrow \\ \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{R}'\text{NH}_2 + 2\text{Cu}^{2+} \end{array}$	Cu (по потере)
Сульфо-	$\begin{array}{l} \text{RNHSO}_3\text{H} + \text{HNO}_2 + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \\ \rightarrow \text{ROH} + \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{N}_2 + 2\text{H}^+ \end{array}$	BaSO ₄

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 $n = cV$, где c — молярная концентрация эквивалента, а V — объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2. \quad (9.4)$$

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:

$$m_2 = c_2 M_2.$$

Чтобы зафиксировать конец реакции, который называют *точкой стехиометричности*, или *точкой эквивалентности* (ТЭ), раствор с известной концентрацией вещества (его называют *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

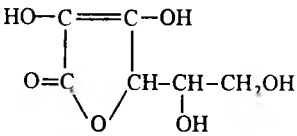


Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям: 1) быть строго стехиометричной; 2) протекать быстро; 3) протекать количественно, поэтому константа равновесия должна быть высокой; 4) должен существовать способ фиксации точки эквивалентности.

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).

Т а б л и ц а 9.5. Классификация титриметрических методов

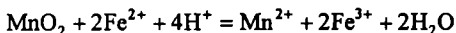
Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ Окислительно-восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-) Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Цериметрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия Аскорбинометрия	HCl NaOH , Na_2CO_3 KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ NH_4VO_3 TiCl_3 CrCl_2 
Комплексометрическое $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$ Осадительное $\text{M} + \text{X} = \text{MX} \downarrow (\text{тв.})$	Меркуриметрия Комплексонометрия Аргентометрия Меркурометрия	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ЭДТА AgNO_3 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

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

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

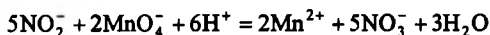
Если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор или наблюдаются побочные эффекты, например потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать прием *обратного титрования*: добавить к определяемому веществу заведомый избыток титранта T_1 , довести реакцию до конца, а 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 невозможно из-за малой скорости реакции

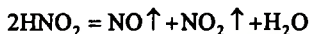


Поэтому навеску MnO_2 обрабатывают раствором FeSO_4 , взятым в заведомом избытке, и нагревают до полного завершения реакции. Непрореагировавший Fe^{2+} оттитровывают стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Стехиометрическая реакция



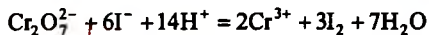
осложняется разложением азотистой кислоты, образующейся в кислой среде:



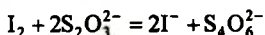
Из-за летучести оксидов азота теряется определяемое вещество. Поэтому к нитриту добавляют избыток раствора KMnO_4 , подкисляют и после окончания реакции оттитровывают оставшийся перманганат-ион.

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 нестехиометрично. Поэтому к раствору, содержащему ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, добавляют раствор иодида калия, реагирующего с ним стехиометрично:



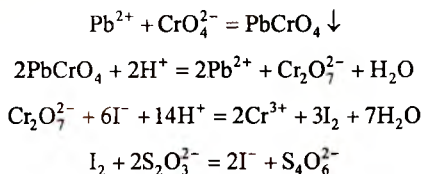
Выделившийся в эквивалентном дихромату количестве иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия по реакции



Концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно рассчитать по формуле

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{c(\frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

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



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 $\bar{V}_T$. 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

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

для обратного титрования

$$m_A (\text{в аликвоте}) = (c_{T_1} V_{T_1} - c_{T_2} V_{T_2}) M_A \cdot 10^{-3}.$$

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 неболь-

ших 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

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

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 ошибки взвешивания.

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться *фиксанами*. 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 пробивным устройством, перенести содержимое ампулы в мерную колбу подходящего объема и разбавить водой до метки. Однако, чтобы застраховаться от случайных ошибок, следует стандартизировать 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, $T_{\text{HCl}/\text{CaCO}_3} = 0,008$ г 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. Например, при окислительно-восстановительном титровании изменяются равновесные концентрации окислителя и восстановителя и, следовательно, потенциал; при изменении концентраций компонентов кислотно-основной реакции изменяется pH раствора. График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого 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, получают *логарифмические кривые* титрования. Если же по оси ординат отклады-

^{*} Хотя понятие о молярной концентрации как о количестве молей эквивалентов вещества в литре введено ЮПАК уже в 1969 г., практики-аналитики по-прежнему чаще всего, говоря о молярной концентрации, имеют в виду количество молей вещества в литре без учета типа реакции. Традиции обычно сильнее законов!

вать 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

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

а при $c_0 = c_T$

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

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

Степень оттитрованности иногда выражается 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 на равновесные концентрации $[A]$ или $[T]$. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием, при осадительном титровании, при 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 концентрации Λ (или T). Такие кривые называют монологарифмическими (рис. 9.8).

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 получают сопряженные вещества: при титровании слабой кислоты — сопряженное основание, при титровании окислителя — его восстановленная форма. Переменный параметр

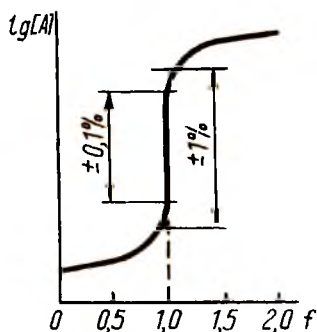


Рис. 9.8. Монологарифмическая кривая титрования

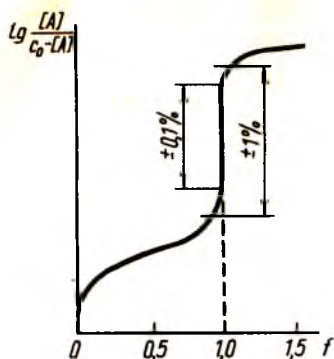


Рис. 9.9. Билогарифмическая кривая титрования

(рН 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. 9.9).

Монологарифмические кривые. В любой момент титрования до ТЭ концентрацию титруемого вещества можно представить так:

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

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

$$[T] = \frac{V_T c_T - V_{\pi(TЭ)} c_T}{V_0 + V_T} = c_T (f - 1) \frac{V_{\pi(TЭ)}}{V_0 + V_T}. \quad (9.8)$$

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

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

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

или в логарифмической форме

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

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

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

$$pH = pK_w + \lg c_T + \lg(f-1); \quad (9.13)$$

для реакций осаждения

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

и

$$pA = pK_s + \lg c_T + \lg(f-1); \quad (9.14)$$

для реакции комплексообразования

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

и

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

поскольку за ТЭ $[ML] \approx c_0$.

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

$$pH = \frac{1}{2} pK_w, \quad (9.16)$$

для реакций осаждения

$$pA = \frac{1}{2} pK_s, \quad (9.17)$$

для комплексообразования

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

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

$$\frac{[A]}{[P]} = \frac{V_0 c_0 - V_T c_T}{V_T c_T} = \frac{1-f}{f}. \quad (9.19)$$

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

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

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{f}{1-f}.$$

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. 9.8 и 9.9). 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 обнаружении ТЭ пользуются *индикаторами*. Это вещества, окраска которых изменяется при определенном значении 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. 9.10):

$$\eta = \frac{d \lg[A]}{dV} = \frac{\Delta \lg[A]}{\Delta f V_{\text{ТЭ}}}, \quad (9.21)$$

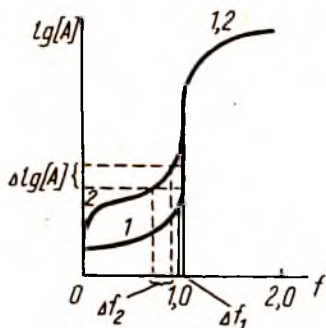


Рис. 9.10. Оценка крутизны кривых титрования

где η — индекс крутизны; dV — объем, пошедший на изменение $d \lg[A]$. 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. 9.10, 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,

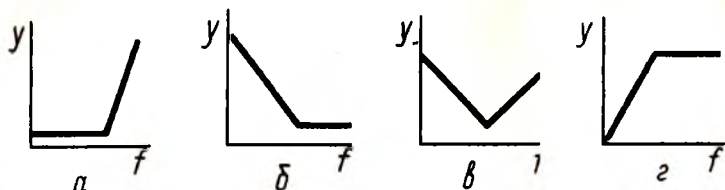


Рис. 9.11. Примеры возможных типов линейных кривых титрования:

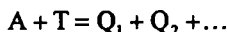
a — сигнал обусловлен титрантом; *б* — сигнал обусловлен титруемым веществом; *в* — сигнал обусловлен и титруемым веществом и титрантом; *г* — сигнал обусловлен продуктом взаимодействия титранта и титруемого вещества

исходя из требуемой точности определения. Однако кривые дают наглядную картину процесса.

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. Существуют специальные приемы обнаружения КТТ на таких кривых.

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

Для реакции титрования



свойство (обозначим его y) определяется всеми составляющими:

$$y = k_A[A] + k_T[T] + k_{Q_1}[Q_1] + k_{Q_2}[Q_2] + \dots$$

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

$$y = k_A[A] = k_A c_0(1 - f).$$

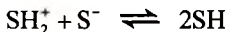
На рис. 9.11 приведены линейные кривые титрования для разных ситуаций. Как видно, они состоят из двух прямолинейных отрезков, пересекающихся в точке эквивалентности. Резкий перегиб в ТЭ наблюдается, если константа равновесия реакции достаточно велика ($k \gg 10^3$). В противном случае вблизи ТЭ происходит 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 $f > 1$).

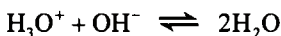
Линейные кривые обычно получают экспериментально при фотометрическом (гл. 11), кондуктометрическом (гл. 10), термометрическом (гл. 14) и радиометрическом (гл. 13) титровании.

9.2.4. Кислотно-основное титрование

В основе метода лежит протолитическая реакция:



в частности, в водных растворах



Кривые титрования

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

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

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg c_T + \lg(f - 1).$$

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

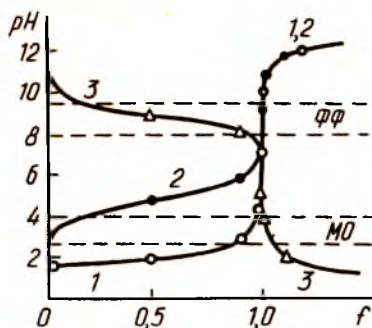


Рис. 9.12. Кривые титрования:
1 — 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH; 2 — 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH; 3 — 0,1 М NH_3 0,1 М раствором HCl

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, но учет ионной силы загроздит расчеты, а влияние ее невелико; при необходимости такие расчеты можно выполнить). Пренебрежем также изменением объема. Ионы Na^+ и Cl^- не влияют на кислотно-основное равновесие. Составим таблицу значений pH и построим кривую титрования (рис. 9.12).

$f = \frac{V_T}{V_0}$	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 значения 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 значениях pH с учетом и без учета изменения объема, при титровании достигает 0,3 единицы pH. При большом скачке титрования ($\Delta \text{pH} = 6-8$) такая разница мало влияет на выбор индикатора. Поэтому при расчете кривой титрования изменением объема вполне можно пренебречь.

Индекс крутизны кривой вблизи ТЭ велик. Для f в интервале 0,999—1,001 [формула (9.21)]

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

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%

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_0} \text{ и } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}c_0). \quad (9.22)$$

До ТЭ при титровании получается сопряженное основание, и раствор представляет собой буферную смесь, поэтому pH вычисляют по формуле (9.20). В ТЭ вся кислота оттитрована, и pH раствора определяется наличием сопряженного основания (другими источниками OH^- -ионов можно пренебречь). В растворе слабого основания

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b}; [\text{H}^+] = K_w / \sqrt{K_b c_b} \text{ и } \text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p}c_0. \quad (9.23)$$

Поскольку при титровании количество получившегося основания равно исходному количеству кислоты, пренебрегая изменением объема, можно считать, что $c_b = c_0$.

После ТЭ основным источником OH^- -ионов будет добавленное сильное основание.

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. 9.12)

$f = \frac{V_T}{V_0}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула расчета pH	Значение pH
0	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$	CH_3COOH	(9.22)	2,9
0,50	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COO}^-$	Буферная смесь	(9.20)	5,1
0,90	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COO}^-$	»	то же	5,8
0,99	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COO}^-$	»	»	6,8
1,0	$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{H}_2\text{O}$	CH_3COO^-	(9.23)	8,7
1,01	$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{OH}^-$	OH^-	(9.13)	10,7
1,10	$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{OH}^-$	»	то же	11,7

Вблизи ТЭ ($f = 0,999$) вычисление рН по формуле (9.20) не дает правильного результата, поскольку концентрация сопряженной кислоты здесь очень мала и допущения, сделанные при выводе формулы для расчета рН 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:

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

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

Титрование слабого основания сильной кислотой. До ТЭ рН рассчитывают по формуле буферной смеси, где K_a — константа кислотности кислоты, сопряженной с титруемым основанием [формула (9.20)].

В ТЭ источником ионов H^+ является сопряженная кислота [формула (9.22)].

За ТЭ значение рН 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. 9.12).

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 и только, когда оставшегося количества ее не хватает для подавления диссоциации более слабой, начинается ее титрование. При этом если последовательные константы кислотности различаются более, чем в 10^4 раз, то на кривых титрования наблюдаются отчетливые скачки титрования (рис. 9.13). В противном случае скачки сливаются. Степени оттитрован-

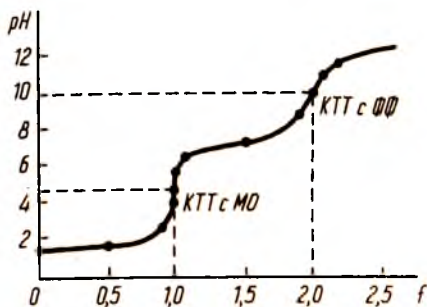


Рис. 9.13. Кривая титрования 0,1 М H_2SO_3 0,1 М раствором NaOH с индикаторами фенолфталеином (ФФ) и метиловым оранжевым (МО)

ности в процессе титрования выражаются так:

для первого скачка

$$f = V_{T,1}/V_{TЭ,1},$$

для второго скачка

$$f = 1 + V_{T,2}/V_{TЭ,2},$$

для третьего скачка

$$f = 2 + V_{T,3}/V_{TЭ,3}.$$

Рассмотрим в качестве примера титрование кислоты с различающимися скачками.

Пример 4. Пусть 10 мл 0,10 М ($\frac{1}{2}$ H₂SO₃) ($K_{a,1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 6,8 \cdot 10^{-8}$) титруют 0,10 М NaOH. Построим таблицу значений pH, сделав те же допущения, что и в примерах 2 и 3 (рис. 9.13).

f	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула расчета $[H^+]$	Значение pH
0	H ₂ SO ₃ , H ₂ O	H ₂ SO ₃ (диссоциация по 1-й ступени)	$[H^+] = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}(K_{a,1} + 4c_0)}}{2}$ (поскольку $h > 5\%$)	1,5
0,50	H ₂ SO ₃ , HSO ₃ ⁻	Буферная смесь H ₂ SO ₃ + HSO ₃ ⁻	$[H^+] = K_{a,1} \frac{[H_2SO_3]}{[HSO_3^-]}$	1,8
0,90	H ₂ SO ₃ , HSO ₃ ⁻	H ₂ SO ₃ + HSO ₃ ⁻	$[H^+] = K_{a,1} \frac{[H_2SO_3]}{[HSO_3^-]}$	2,8
0,99	H ₂ SO ₃ , HSO ₃ ⁻	H ₂ SO ₃ + HSO ₃ ⁻	$[H^+] = K_{a,1} \frac{[H_2SO_3]}{[HSO_3^-]}$	3,9
1,00	HSO ₃ ⁻	Амфолит HSO ₃ ⁻	$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}$	4,6
1,01	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	Буферная смесь HSO ₃ ⁻ + SO ₃ ²⁻	$[H^+] = K_{a,2} \frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]}$	5,2
1,10	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	HSO ₃ ⁻ + SO ₃ ²⁻	$[H^+] = K_{a,2} \frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]}$	6,2
1,50	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	HSO ₃ ⁻ + SO ₃ ²⁻	$[H^+] = K_{a,2} \frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]}$	7,2
1,90	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	HSO ₃ ⁻ + SO ₃ ²⁻	$[H^+] = K_{a,2} \frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]}$	8,2
2,00	SO ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	$[H^+] = K_w / \sqrt{K_b c_0}$	9,9
2,01	SO ₃ ²⁻ , OH ⁻	OH ⁻	$[H^+] = K_w / c_T (f - 1)$	10,7
2,10	SO ₃ ²⁻ , OH ⁻	OH ⁻	$[H^+] = K_w / c_T (f - 1)$	11,7

Рассуждая аналогично, можно построить кривую титрования многоосновного основания.

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

Чем слабее кислота, тем выше pH в начале титрования 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. 9.14). Аналогично для оснований: чем слабее титруемое основание, тем скачок меньше и тем более

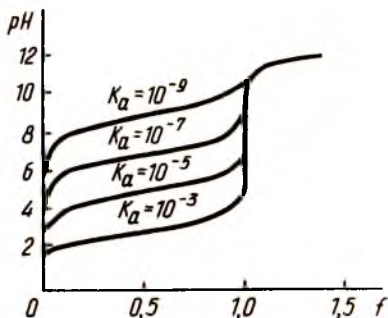


Рис. 9.14. Влияние силы кислоты на величину скачка титрования

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 титруемого 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.

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

$$\alpha = 1 - f$$

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

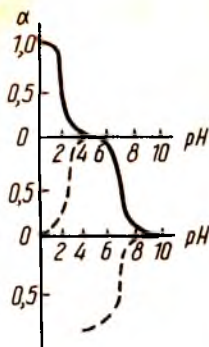


Рис. 9.15. Распределительная диаграмма H_2SO_3

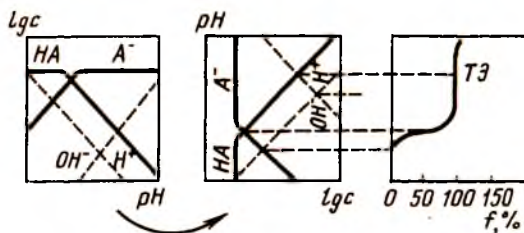


Рис. 9.16. Построение кривой титрования по концентрационно-логарифмической диаграмме

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 величиной f . Как видно, ветвь кривой титрования до ТЭ совпадает с кривой в координатах α_{HCOOH} — pH на распределительной диаграмме. Поэтому для построения кривой титрования достаточно повернуть диаграмму на 90° против часовой стрелки и совместить точки, соответствующие $f=1$ и $\alpha_{\text{HCOOH}}=0$ (все точки на кривых совпадают, кроме точки с $f=0$ и $\alpha_{\text{HCOOH}}=1$).

Сопоставление распределительных диаграмм и кривых титрования полезно при титровании многоосновных кислот. На рис. 9.13 представлена диаграмма H_2SO_3 , разбитая на участки (сравните с рис. 5.3). Сплошной линией выделена кривая титрования H_2SO_3 , повернутая на 90° (сравните с рис. 9.14). 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 рассчитывать pH , см. разд. 5.8). Для построения кривой титрования нужно повернуть диаграмму на 90° против часовой стрелки (рис. 9.16). Характеристическая точка (в которой $\text{pH} = \text{p}K_a$) совпадает с $f=0,5$. Точка пересечения вспомогательной кривой зависимости $\lg[\text{H}^+]$ — 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 .

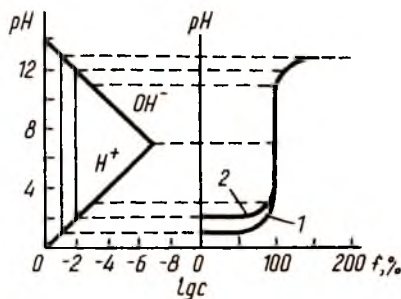


Рис. 9.17. Построение кривой титрования 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH по концентрационно-логарифмической диаграмме

Пример 5. Пусть имеется концентрационно-логарифмическая диаграмма 0,1 М HCl (рис. 9.17). 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 $pH-f$:

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

$$\lg c = -2, pH 2,0, f = 0,99;$$

$$\lg c = -3, pH 3,0, f = 0,999;$$

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

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

$$\lg c = -4, pH 10,0, f = 1,001;$$

$$\lg c = -3, pH 11,0, f = 1,01;$$

$$\lg c = -2, pH 12,0, f = 1,10;$$

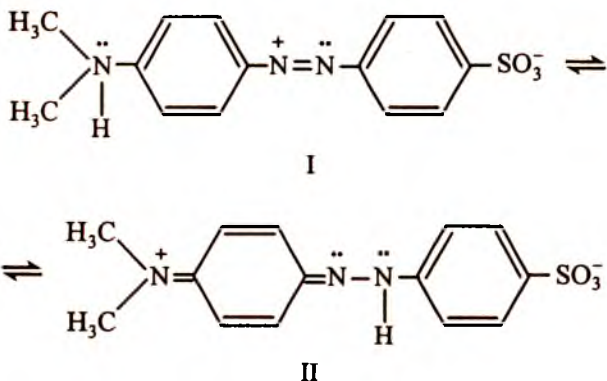
$$\lg c = -1, pH 13,0, f = 2,0.$$

Способы обнаружения точки эквивалентности

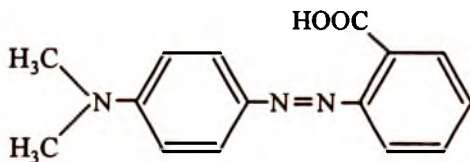
Индикаторы. Для фиксирования конца титрования используют визуальные (титрование с индикатором, цветным или флуоресцентным) и инструментальные методы (потенциометрическое, амперометрическое, фотометрическое титрование). Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании — это слабые органические кислоты 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). Такие соединения обла-

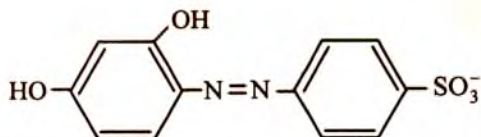
дают подвижными π -электронами, и в зависимости от распределения электронной плотности молекуле можно приписать несколько структур; предельные структуры называются таутомерами. На распределение электронной плотности влияет наличие ауксохромных групп (например, NH_2^- , OH^- и т. п.). Ауксохромы связаны 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 $-\text{N}=\text{N}-$). В кислой среде азот, содержащий неподеленную пару электронов, протонируется, при этом образуется резонансная система с предельными таутомерами:



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 *фталейны*. Например, фенолфталейн в кислой среде бесцветен. В щелочной среде в результате перераспределения электронной плотности в его молекуле образуется хиноидная структура (хромофор), находящаяся в равновесии со своей таутомерной формой. Вещество приобретает красную окраску.

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

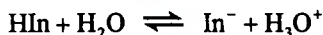
Отдельную группу составляют *трифенилметановые красители*: кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый, малахитовый зеленый и др.

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

Т а б л и ц а 9.6. Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Область перехода pH	pK_a ($I = 0$)	Изменение окраски
Метиловый фиолетовый	0—1,8	—	Желтая — фиолетовая
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
Феноловый красный	6,4—8,2	8,00	Желтая — красная
Тимоловый синий	8,0—9,6	9,20	Желтая — красная
Фенолфталейн	8,2—9,8	9,53	Бесцветная — красная
Тимолфталейн	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



Из константы кислотности индикатора, пренебрегая влиянием ионной силы и побочными взаимодействиями, получаем

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

и

$$pH = pK_a - \lg[HIn]/[In^-]. \quad (9.24)$$

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 концентрацию другой формы. Пусть глаз замечает форму In^-

при $\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq \frac{10}{1}$ и форму HIn при $\frac{[In^-]}{[HIn]} \leq \frac{1}{10}$. 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 интервала — чистую окраску одной из форм. Этот интервал называют интервалом перехода окраски индикатора:

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

Очевидно, что, если глаз улавливает окраску одной из форм на фоне другой при большем или меньшем соотношении, ΔpH будет другим. Чем меньше интервал, тем ценнее индикатор.

Для одноцветных индикаторов при изменении pH нарастает или уменьшается концентрация окрашенной формы. При определенной концентрации 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 видно, pH появления окраски зависит от концентрации индикатора в растворе.

К индикаторам предъявляют ряд требований.

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

2. Переход окраски должен быть контрастным.

3. Область перехода окраски должна быть как можно уже.

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. 9.12, 9.13). 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 контрастности 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 — контрастным.

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.

Ионная сила по-разному влияет на индикаторы разных групп в зависимости от того, заряженной или незаряженной является кислотная или щелочная форма:



где $pK' = pK + \lg \frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn}}$.

Для сульфифталенинов эта погрешность велика, для азоиндикаторов — мала. При небольших ионных силах цвиттер-ионы, которые образует молекула в кислой среде (например, метиловый оранжевый), ведут себя как нейтральные молекулы.

Интервал перехода окраски индикатора смещается при нагревании: незначительно — у сульфифталенинов и фталенинов (индикаторов-кислот), существенно — у азоиндикаторов и других индикаторов-оснований. Это связано с увеличением K_w . Область перехода окраски метилового оранжевого, тропеолина и других смещается в кислую область: например у метилового оранжевого от 3,1—4,4 при 20° до 2,5—3,7 при 100 °С.

Из посторонних веществ отметим влияние углекислого газа и веществ, образующих коллоидные системы. За счет углекислого газа pH водного раствора уменьшается, поэтому все индикаторы с $pT > 4$ чувствительны к CO_2 . На индикаторы сильно влияет присутствие веществ, состоящих из макромолекул, например белков, образующих коллоидные системы. Во-первых, наблюдается взаимодействие кислотных и основных групп белков и индикаторов, во-вторых, индикаторы адсорбируются на поверхности коллоидных частиц (индикаторы-основания — на отрицательно заряженных и индикаторы-кислоты — на положительно заря-

женных). Погрешность 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 (перетитрование) и отрицательными (недотитрование).

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 вычисляют, используя формулы (9.7)—(9.20), связывающие pH и f . При недотитровании $\text{ПТ} = -(1 - f)$, при перетитровании $\text{ПТ} = f - 1$. При титровании сильных кислот, для которых

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= c_0(1 - f) \\ \text{ПТ} &= -\frac{[\text{H}^+]}{c_0} = -\frac{10^{-\text{pT}}}{c_0}, \end{aligned} \quad (9.26)$$

а с учетом изменения объема

$$\text{ПТ} = -\frac{10^{-\text{pT}}(V_0 + V_T)}{c_0 V_0}. \quad (9.27)$$

При титровании сильных оснований

$$\text{ПТ} = -\frac{10^{-(14-\text{pT})}}{c_0}, \quad (9.28)$$

а с учетом изменения объема

$$\text{ПТ} = -\frac{10^{-(14-\text{pT})}(V_0 + V_T)}{c_0 V_0}. \quad (9.29)$$

При перетитровании ПТ рассчитывают по аналогичным формулам, но изменяют знак.

При титровании слабых кислот относительная погрешность титрования $ПТ = -(1 - f)/f$. Учитывая, что

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

получаем

$$ПТ = -\frac{10^{-pT}}{K_a}. \quad (9.30)$$

При титровании слабого основания

$$ПТ = -\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b}. \quad (9.31)$$

При перетитровании (т. е. при избытке сильной кислоты или основания) пригодны формулы (9.26) и (9.28).

Пример 6. При титровании 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH с метиловым оранжевым, имеющим $pT = 4,0$, получаем

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

При титровании с фенолфталеином ($pT = 9,0$)

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

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 недотитрован ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$):

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

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.

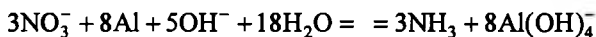
Гидроксид натрия поглощает CO_2 из атмосферы, поэтому раствор NaOH предохраняют с помощью трубочки, заполненной CaO или натронной известью. Для приготовления раствора, не содержащего CO_3^{2-} , рекомендуют несколько приёмов: добавление небольшого количества BaCl_2 ; разбавление прокипяченной водой концентрированного раствора NaOH , в котором Na_2CO_3 плохо растворим; растворением металлического натрия в этаноле и др.

Концентрацию кислот устанавливают по первичным стандартам — основаниям, щелочей — по первичным стандартам — 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 точностью 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 Дебарда (сплав Cu , Al и Zn) в щелочной среде:



Для разложения органических соединений применяют *метод Кьельдаля*. Образец, содержащий азот в виде amino-, амидо-, нитро-, нитрозо-, азо-, азокси-групп, окисляют концентрированной серной кислотой, иногда с катализатором (соли ртути). В процессе окисления органической 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. 9.18).

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^+ , BO_2^- и H_3BO_3 . Борат-ион

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	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$	Фенолфталеин Метилловый оранжевый	Na_2CO_3 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$	106,00 53,00	Прокаливание при 260 °С
Тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaB}(\text{OH})_4 + 2\text{B}(\text{OH})_3$ $\text{NaB}(\text{OH})_4 + \text{HCl} = \text{B}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	То же	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	190,7	Высушивание на воздухе перелопачиванием
Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$ (титруют образовавшийся Na_2CO_3)	»	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134,00 67,00	Прокаливание до Na_2CO_3
Иодат калия KIO_3	$\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 6\text{HCl} = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{KCl}$	Крахмал	$\frac{1}{6}\text{KIO}_3$	35,67	Редокс титрование
Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$	Фенолфталеин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122,12	Спиртовой раствор
Бифталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{NaOH} = \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	То же	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	204,23	—
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	»	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	63,03	Высушивание на воздухе

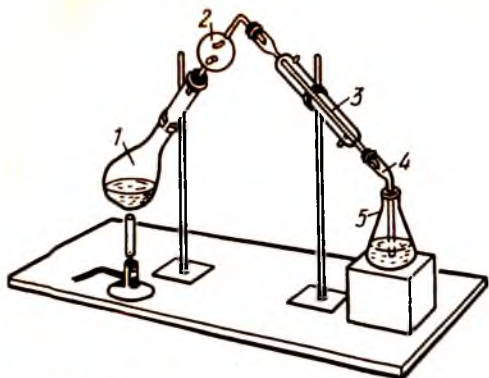


Рис. 9.18. Прибор для отгонки аммиака:

1 — колба Кьельдаля; 2 — ловушка; 3 — холодильник; 4 — аллонж; 5 — приемник



Сильную кислоту, получившуюся 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 оснований разной силы.

При титровании смеси CO_3^{2-} и HCO_3^- на кривой титрования имеют-ся два скачка, поскольку $K_{\text{CO}_3^{2-}}^b / K_{\text{HCO}_3^-}^b = 2 \cdot 10^{-4} / 2,2 \cdot 10^{-8} \approx 10^4$ (рис. 9.19).

Если титровать смесь раствором HCl с фенолфталеином до обесцвечивания (V_1), то ион CO_3^{2-} будет оттитрован до HCO_3^- ($f_{\text{на}}(\text{CO}_3^{2-}) = 1$):

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c_{\text{HCl}} V_1}{V_{\text{смеси}}}$$

Если титровать 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

оттитровывают раствором HCl с индикатором, изменяющим окраску в кислой среде, поскольку в точке эквивалентности присутствуют слабые кислоты. Таким образом, в обоих случаях используют метод обратного титрования 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

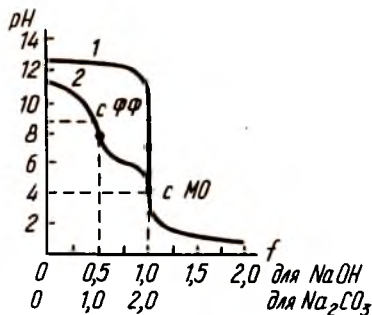


Рис. 9.19. Кривые титрования NaOH (1) и Na_2CO_3 (2) раствором HCl

титрование HCO_3^- пойдет $(V_2 - 2V_1)$ и

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c_{\text{HCl}}(V_2 - 2V_1)}{V_{\text{смеси}}}.$$

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

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c_{\text{HCl}}(V_3 - V_1)}{V_{\text{смеси}}}.$$

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 дотитрованию 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

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c_{\text{HCl}} 2V_2}{V_{\text{смеси}}}$$

и

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

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 титрования 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 ($K_a = 6,4 \cdot 10^{-10}$). При ее определении в солянокислых растворах сначала оттитровывают HCl (с метиловым оранжевым), а затем в раствор добавляют высокомолекулярный спирт (маннит, глицерин), в результате чего образуется комплексное соединение — более сильный донор протонов (например, для маннитборной кислоты $K_a = 5 \cdot 10^{-6}$), которое также можно оттитровать NaOH (с фенолфталеином).

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 электролитов в неводных или смешанных водно-органических средах. Вспомним, что кислотные свойства усиливаются в протофильных растворителях и подавляются в протогенных (см. разд. 6.1.4). Аналогично, основные свойства усиливаются в протогенных и ослабляются в протофильных растворителях. Таким образом, путь выбора растворителя, казалось бы, нащупан. Действительно, константу равновесия реакции титрования (например, кислоты основанием)



можно выразить следующим образом:

$$K_{\text{р.анн}} = \frac{K_{a,\text{HS}}}{K_{\text{HS}}},$$

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

Как видно, $K_{\text{р.анн}}$ при титровании прямо зависит от $K_{a,\text{HS}}$. 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 этилендиамина. 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 титруются 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 разделять титровать вещества с близкими константами. Титрантами служит 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, предпочитают потенциометрический метод со стеклянным (или сурьмяным) электродом, теория которого хорошо разработана.

Т а б л и ц а 9.8. Цветные индикаторы для неводных сред

Титруемое вещество	Растворитель	Индикаторы	Изменение окраски
Основание	Уксусная кислота (безводная), ацетонитрил, диметилформамид	Метиловый фиолетовый Метиловый красный	Фиолетовый — сине-зеленый Фиолетовый — сине-зеленый
Кислота	Бензол, $CHCl_3$, спирты	Фенолфталеин, тимолфталеин, тимоловый синий	Желтый — синий
	Этилендиамин, диметилформамид	o-Нитроанилин	Желтый — оранжевый

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.

Т а б л и ц а 9.9. Область перехода индикаторов в неводных средах

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

9.2.5. Комплексометрия. Комплексонометрическое титрование

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

Известно много моодентатных неорганических и органических лигандов, однако их применению 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.

Многие же полидентатные лиганды реагируют с ионами металлов в простом стехиометрическом соотношении (чаще всего 1:1). На рис. 9.20 приведены кривые титрования ионов металла тетрадентатным, бидентатным и моодентатным лигандами, каждый из которых образует комплексы с общей константой устойчивости 10^{20} . Из рисунка видно, что максимальное изменение рМ вблизи ТЭ на кривой титрования

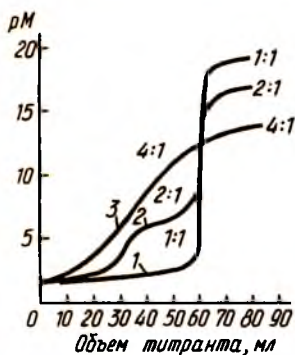


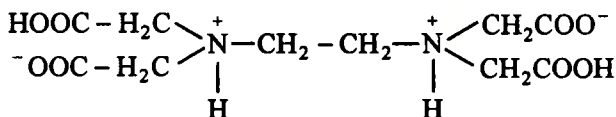
Рис. 9.20. Кривые титрования ионов металла тетрадентатным (1), бидентатным (2) и моодентатным (3) лигандами

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 таким титрованием невозможно.

Титрование с использованием полидентатных органических реагентов называют *комплексометрией*. 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, o-фенилендиаминтетрауксусная, o-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* (комплексон II):



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

Этилендиаминтетрауксусная кислота

Этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Y) — белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде; так при 20 °C 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 (рис. 9.21). 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 схемы и диаграммы распределения (рис. 9.22).

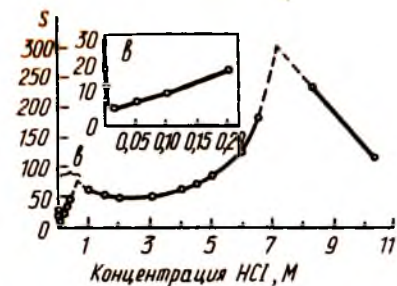
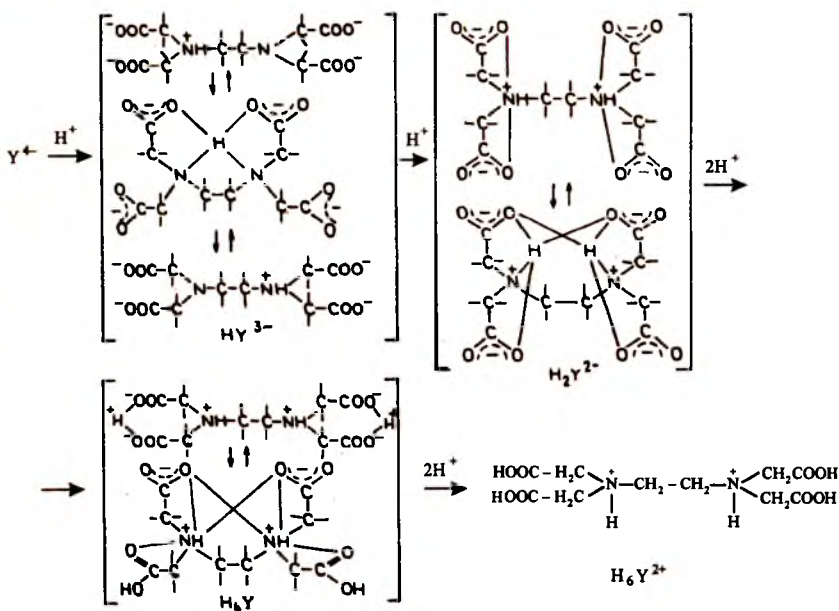


Рис. 9.21. Зависимость растворимости ЭДТА (мг в 100 г воды) от концентрации HCl при 20 °C

Схема протонирования аниона Y^{4-}



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 $pK_{a,6}=10,26$.

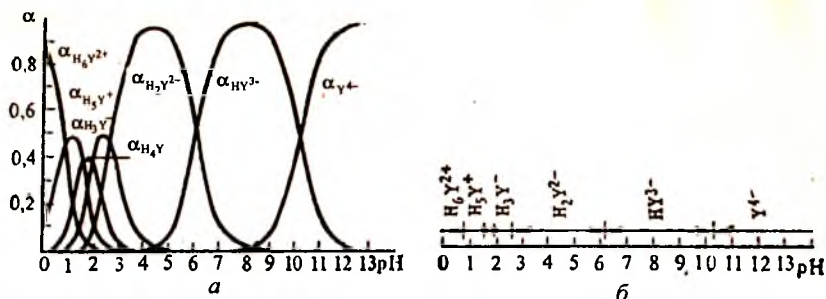


Рис. 9.22. Состояние этилендиаминтетрауксусной кислоты в водных растворах: а — зависимость молярных долей отдельных форм от рН раствора; б — диаграмма областей преобладания отдельных форм ЭДТА

Как видно из схемы, 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.

На рис. 9.22 показаны области преобладания каждой формы ЭДТА. Для форм H_2Y^{2-} , HY^{3-} и Y^{4-} области рН их доминирования наиболее широкие.

Дигидрат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 стандарта. В большинстве случаев для приготовления рабочего раствора ЭДТА используют продажный препарат. Проверку концентрации раствора осуществляют 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. 9.23). Поэтому в моноядерных комплексонах ЭДТА проявляет себя обычно как шести-

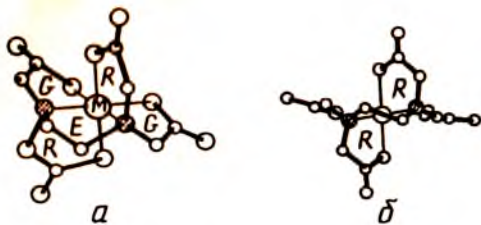
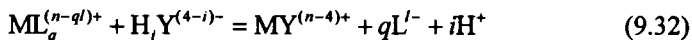


Рис. 9.23. Октаэдрический комплекс MY^{n-} : *a* — общий вид; *б* — проекция вдоль плоскости этилендиаминного цикла (Е этилендиаминный, R — глицинатный и G — глицинатный циклы отмечены соответственно символами E, R, G. Атомы азота заштрихованы)

тогда как $\lg K_2 = 12$ (т. е. образование комплекса ThY_2^{+} в комплексонометрии не имеет значения). Комплексы в сильноокислой 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 слабоокислой и нейтральной средах. В комплексах Al (III) и Ga (III) гидроксид вытесняет из внутренней координационной сферы металла одну из ацетатных групп лиганда. Для In (III), Tl (III), Th (IV), способных проявлять координационные числа больше 6, гидроксид может замещать молекулы внутрисферной воды.

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

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



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 — молярной доли незакомплексованных ионов Y^{4-} или M^{n+} . Молярную долю ($\alpha_{Y^{4-}}$) для иона Y^{4-} расчи-

дентатный 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 $\lg K_1 = 23,2$,

тывают по уравнению (см. разд. 5.6)

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

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

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

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:

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

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

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

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 :

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

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

$$c'_M = [M^{n+}] + [ML^{(n-1)^+}] + [ML_2^{(n-2)^+}] + \dots + [ML_Q^{(n-Q)^+}].$$

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

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

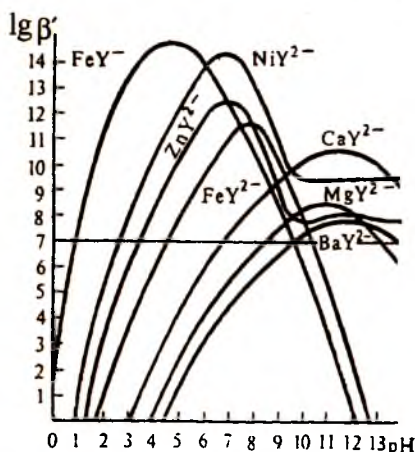


Рис. 9.24. Зависимость условных констант устойчивости некоторых комплексов от pH (суммарная концентрация $[NH_3] + [NH_4^+] = 1,0 \text{ M}$)

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

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

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

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:

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

На рис. 9.24 показана зависимость логарифмов условных констант устойчивости комплексонов 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 [см. уравнение (9.39)].

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

$$[M] = \alpha_M c_{0,M} (1-f) \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}$$

и отсюда

$$pM = -\lg c_{0,M} - \lg \alpha_M - \lg(1-f) - \lg \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}, \quad (9.40)$$

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

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

$$[\text{MY}] = c_{0,M} \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}. \quad (9.41)$$

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

$$[M] = \alpha_M \sqrt{\frac{c_{0,M} \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}}{\beta'_{MY}}}$$

и

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta'_{MY} - \frac{1}{2} \lg c_{0,M} - \lg \alpha_M - \frac{1}{2} \lg \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}. \quad (9.42)$$

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

$$c'_Y = c_{0,Y}(f-1) \frac{V_{Y(TЭ)}}{V_{0,M} + V_Y}. \quad (9.43)$$

После преобразования формулы расчета $[M]$ и pM имеют вид

$$[M] = \frac{c_{0,M} \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}}{\beta'_{MY} c_{0,Y}(f-1) \frac{V_{Y(TЭ)}}{V_{0,M} + V_Y}} \alpha_M = \frac{c_{0,M} \alpha_M}{\beta'_{MY} c_{0,Y}(f-1)} \frac{V_{0,M}}{V_{Y(TЭ)}}$$

и

$$pM = \lg \beta'_{MY} - \lg c_{0,M} + \lg c_{0,Y} + \lg(f-1) - \lg \alpha_M - \lg \frac{V_{0,M}}{V_{Y(TЭ)}}. \quad (9.44)$$

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

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

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

$$pM = \lg \beta'_{MY} + \lg(f-1) - \lg \alpha_M. \quad (9.46)$$

Пример 7. Пусть 50,0 мл ($V_{0,M}$) 0,0010 М раствора $Ni(II)$ ($c_{0,M}$) титруют 0,0020 М ($c_{0,Y}$) 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 $\beta_{\text{NiY}^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{18}$.

1) Расчет условной константы устойчивости $\beta'_{\text{NiY}^{2-}}$. Для этого необходимо найти $\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$. Примем $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3}$ и подставим в уравнение (9.37) величину c_{NH_3} и общие константы устойчивости комплексов $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Поскольку $c_{0,\text{Y}} = 2c_{0,\text{M}}$, то $V_{\text{Y}(\text{тэ})} = 25,0$ мл. Подставляя в уравнение (9.42)

$$\beta'_{\text{NiY}^{2-}} = 6,9 \cdot 10^{13}; c_{0,\text{M}} = 0,0010 \text{ М}; \alpha_{\text{Ni}^{2+}} = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ и } \frac{V_{0,\text{M}}}{V_{0,\text{M}} + V_{\text{Y}}} = 0,67, \text{ находим}$$

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

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 уравнения (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 на рис. 9.25 (кривая при pH 10,0).

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 $\pm 0,1\%$, тогда скачок простирается от $f = 0,999$ до $f = 1,001$:

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

Итак, выполнение комплексометрического титрования 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. 9.26 показано изменение скачка на кривых титрования в зависимости от величин условных констант устойчивости. Заметим, что в отсутствие конкурирующих лигандов при pH 6 удовлетворительно

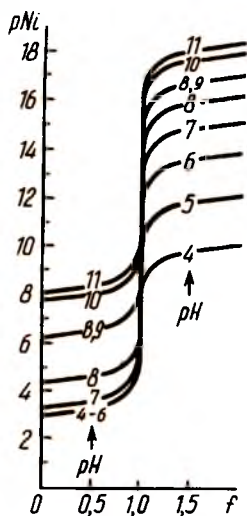


Рис. 9.25. Кривые комплексометрического титрования ионов никеля ($c_{0,Ni} = 0,0010$ М) в присутствии аммиачного буферного раствора

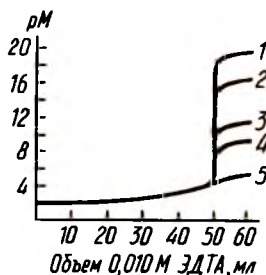


Рис. 9.26. Кривые комплексометрического титрования 50,0 мл 0,0010 М раствора катионов при pH 6,0:

- 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+} ($\lg \beta = 10,7$; $\lg \beta' = 6,0$)

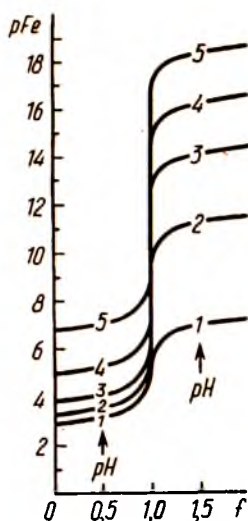


Рис. 9.27. Кривые комплексонометрического титрования ионов железа (III) ($c_{0,Fe} = 0,0010$ M)

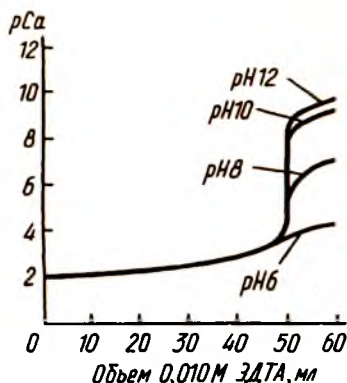


Рис. 9.28. Кривые комплексонометрического титрования ионов кальция ($c_{0,Ca} = 0,0100$ M)

фиксировать конечную точку титрования можно для всех перечисленных ионов металлов, за исключением иона кальция.

На рис. 9.25, 9.27 и 9.28 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 побочного 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 (рис. 9.25). 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. 9.27).

Для Ca (II) не характерно образование гидроксо- и аммиачных комплексов ($\alpha_M = 1$) и, как видно из рис. 9.28, 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 титрования и точки эквивалентности, и тем меньше скачок на кривой титрования. Ордината точки эквивалентности [см. урав-

нение (9.42)] зависит прежде всего от реальных констант устойчивости комплексов $MY^{(n-4)+}$, а также от α_M и α_{Y+} . Правые ветви кривых титрования всех трех металлов с увеличением рН имеют более высокие ординаты, и их расположение определяется величинами реальных констант устойчивости β_{MY} и α_{Y+} , что непосредственно вытекает из уравнения (9.45).

В общем случае величина скачка на кривой титрования для любого иона металла зависит от коэффициента побочных реакций α_M и α_{Y+} : чем больше α_M и α_{Y+} , 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 применяют металлоиндикаторы. *Металлоиндикатором* называют индикатор, изменение окраски которого зависит от концентрации иона металла. Металлоиндикаторы — обычно органические соединения, которые с ионами титруемого металла образуют окрашенные комплексы.

Металлоиндикаторы делят на две группы. К первой группе относятся 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 кислоту, 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 невысокая. Поэтому, чтобы наблюдать окраску комплекса, концентрация индикатора должна быть приблизительно в 10 раз больше концентрации титруемого металла.

Ко второй, наиболее многочисленной, группе металлоиндикаторов относят органические соединения, содержащие в своих молекулах хромофорные группы, следовательно, окрашенные, и образующие с ионами металла внутрикомплексные соединения, по цвету отличающиеся от са-

мих индикаторов. Эти индикаторы называют металлохромными. Рингбом предложил делить индикаторы на три группы.

1. Индикаторы, содержащие азогруппу $-N=N-$. Например, эриохромовый черный Т, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, арсеназо III и др.

2. Индикаторы, относящиеся к классу трифенилметановых красителей: ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый, метилтимоловый синий и т. д.

3. Прочие индикаторы. В эту группу входят, например, мурексид, дитизон, ализарин и др.

К металлоиндикаторам предъявляется ряд требований. 1. Металлоиндикаторы должны в выбранной области pH образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые комплексы с соотношением $M:Ind = 1:1$. Условные константы устойчивости комплексов $MInd$ должны быть меньше условных констант устойчивости комплексов данных металлов с ЭДТА, т. е. $10 < \beta'_{MY} / \beta'_{MInd} \leq 10^4$. 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 и быстро разрушаться при действии ЭДТА. Считается, что в комплексонометрии можно применять металлоиндикаторы, для которых период полуобмена лигандами в комплексе $MInd$ равен $\tau_{1/2} \leq 10$ с.

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 максимального 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.

Метилориндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от pH могут существовать в виде протонированных и непротонированных форм H_nInd , $H_{n-1}Ind$, ..., 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

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

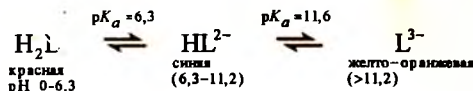
Для ориентировочной оценки интервала ΔpM изменения цвета индикатора можно принять, что человеческий глаз ощущает переходный цвет в следующем интервале отношений концентраций:

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

Тогда для границ интервала перехода окраски получаем

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

Таким образом, интервал изменения цвета индикатора на шкале pM определяется значением условной константы устойчивости комплекса $MInd$. При изменении этой константы интервал перехода 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. Кроме того, если формы индикатора H_nInd 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. Для самого индикатора в зависимости от pH раствора можно рассмотреть распределение отдельных форм и изменение цвета индикатора:



В соответствии с этой схемой при образовании комплексов MInd в области $\text{pH} < 6$ 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 8. Рассчитайте интервал перехода окраски эриохромового черного Т при $\text{pH } 10$, если $\lg \beta_{\text{MgInd}} = 7,0$; $\alpha_{\text{Ind}} = 3,1 \cdot 10^{-2}$. Ответьте, можно ли применять этот индикатор для титрования $0,0100 \text{ M}$ раствора магния $0,0100 \text{ M}$ раствором ЭДТА при $\text{pH } 10$? $\lg \beta_{\text{MgY}} = 8,7$; $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 0,35$ (табл. 9.10).

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

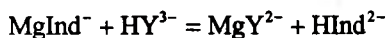
Таким образом, при $\text{pH } 10$ окраска индикатора изменяется в интервале $\text{pMg } 4,5 - 6,5$.

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

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

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 $\text{pH } 10$ $\lg \beta_{\text{CaInd}}^*$ составляет 3,9 ($\lg \beta_{\text{CaInd}} = 5,4$), следовательно, изменение окраски индикатора будет наблюдаться в интервале pCa от 2,9 до 4,9, что не укладывается в пределы скачка на кривой титрования ($\Delta \text{pM} = 4 - 8$, см. рис. 9.28). 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 ($\lg \beta_{\text{MgY}}^* = 8,24$; $\lg \beta_{\text{CaY}}^* = 10,1$), поэтому при титровании первым с ЭДТА реагируют ионы кальция и, наконец, в пределах скачка происходит реакция



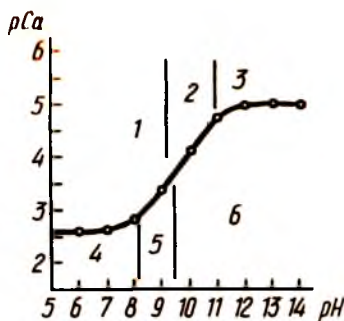


Рис. 9.29. Распределительная диаграмма для раствора мурексида в присутствии ионов кальция:

- 1 — H_4Ind^- , красно-фиолетовая;
- 2 — $\text{H}_3\text{Ind}^{2-}$, фиолетовая;
- 3 — $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$, сине-фиолетовая;
- 4 — CaH_4Ind^+ , желто-оранжевая;
- 5 — CaH_3Ind , красно-оранжевая;
- 6 — CaH_2Ind^- , красная

pH > 10. В этих условиях при $\text{pCa} \geq 3,5$ окраска переходит из красной в сине-фиолетовую.

вследствие чего наблюдается переход красной окраски в синюю.

Более сложный случай представляет собой взаимодействие мурексида (H_4Ind) 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. 9.28) не связанные с ионами металла формы индикатора H_4Ind^- (красно-фиолетовая, pH < 9), H_3Y^{2-} (фиолетовая, pH 9,2—11) и $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$ (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. 9.29, наиболее резкое изменение цвета раствора наблюдается при

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 $\text{MY}^{(n-4)+}$. Если конечная точка титрования наступает раньше точки эквивалентности, то общая концентрация ионов металла, за исключением связанных в комплекс $\text{MY}^{(n-4)+}$, равна

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

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

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

После подстановки величины c'_Y и преобразования получаем

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

Отсюда погрешность титрования, выраженная в процентах, равна

$$\text{ПТ, \%} = (1-f)100. \quad (9.49)$$

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

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

Пример 9. Рассчитайте погрешность титрования 0,0010 М раствора цинка раствором ЭДТА в присутствии индикатора пирокатехинового фиолетового, константы кислотности которого $\text{p}K_{a,1} = 0,2$, $\text{p}K_{a,2} = 7,8$, $\text{p}K_{a,3} = 9,8$ и $\text{p}K_{a,4} = 11,7$.

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 $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} = 0,1000$ М и подставляя c_{NH_3} и значения констант устойчивости комплексов цинка с NH_3 в уравнение (9.37), получаем

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + 1,9 \cdot 10^2 \cdot 0,1 + 4,4 \cdot 10^4 (0,1)^2 + 1,04 \cdot 10^7 (0,1)^3 + 1,14 \cdot 10^9 (0,1)^4} = 8,0 \cdot 10^{-6}.$$

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

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ind}} &= \frac{K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3} K_{a,4}}{K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3} K_{a,4} + K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3} [\text{H}] + K_{a,1} K_{a,2} [\text{H}]^2 + K_{a,1} [\text{H}]^3 + [\text{H}]^4} = \\ &= \frac{3,2 \cdot 10^{-30}}{3,2 \cdot 10^{-30} + 1,6 \cdot 10^{-28} + 1,0 \cdot 10^{-28} + 0,6 \cdot 10^{-30} + 1,0 \cdot 10^{-40}} = 1,2 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Подставляя в уравнение (9.39) значения β_{ZnY} , $\alpha_{Zn^{2+}}$ и $\alpha_{Y^{4-}} = 3,5 \cdot 10^{-1}$ (табл. 9.10), находим

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

Аналогично определяем β'_{ZnInd} :

$$\beta'_{ZnInd} = 2,5 \cdot 10^{10} \cdot 8,0 \cdot 10^{-6} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 2,4 \cdot 10^3.$$

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 $1,0 \cdot 10^{-3}$ М. Сумма равновесных концентраций комплексов цинка, не содержащих ЭДТА, равна сумме равновесных концентраций незакомплексованных форм ЭДТА. Из уравнения (9.39) находим

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

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

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

Таким образом, при превращении индикатора 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, следовательно, погрешность титрования находим по уравнению (9.48):

$$(1 - f) = \frac{4,17 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} - \frac{1}{4,17 \cdot 10^{-5} \cdot 8,96 \cdot 10^{10}} = 0,042, \text{ т. е. } 4,2\%.$$

Применение комплексонометрического титрования

Прямое титрование. Большинство ионов металлов (около 30) можно определять прямым титрованием раствором ЭДТА в присутствии металлоиндикатора. В табл. 9.11 приведены некоторые элементы и условия их 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 из-за наличия нескольких цветовых эффектов (два металлоиндикатора и два комплекса с ними), поэтому селективность комплексонометрического титрования повышают путем

Т а б л и ц а 9.11. Прямое титрование ионов металлов раствором ЭДТА

Ион	Индикатор	pH _{оп}	Изменение окраски
Mg ²⁺	Ксиленоловый оранжевый	10	Фиолетовая — серая
	Метилгнимоловый синий	11,5—12,5	Синяя — серая
Ca ²⁺	Эриохромовый черный Т	8—10	Винно-красная — синяя
	Арсеназо I	10	Фиолетовая — оранжевая
	Крезолфталексон	10—11	Пурпурная — розовая
	Мурексид	12—13	Красная — сине-фиолетовая
Cu ²⁺	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3	Фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	5,5—6,5	Синяя — желтая
Fe ³⁺	Эриохромцианин R	10	Фиолетовая — желтая
	Ксиленоловый оранжевый	1—2	Красно-фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2—3	Синяя — желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5—3	Фиолетовая — желтая
	Тайрон	2—3	Синяя — желтая

разделения или маскирования мешающих компонентов. Наиболее простой способ маскирования заключается в установлении соответствующей кислотности титруемого раствора. Например, ионы железа (III), циркония (IV), тория (IV) титруют в кислой среде при pH 2, и двухзарядные ионы при этом практически не мешают. На рис. 9.30 показано, при каком минимальном значении pH можно удовлетворительно оттитровать различные ионы металлов.

Широко используется маскирование путем комплексообразования с посторонним комплексообразующим реагентом. К таким относятся, например, фторид-, пирофосфат-, тартрат-, цитрат-ионы, тиомочевина, триэтанолламин и др. Некоторые примеры такого маскирования приведены в табл. 9.12.

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.

Т а б л и ц а 9.12. Маскирование 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, рН 5—6	Ca (II), Mg (II), Mn (II), Fe (III), Sn (IV), Th (IV)
Ga (III)	То же	N-Метилглициндитиокарбаминат, рН 2—3	Cd (II), Al (III), In (III), Bi (III)
In (III)	»	Цианид-ион, рН 7—8	Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II), Fe (III)
Pb (II)	4-(2-Пиридилазо)-резорцин	Тризаноламин, цианид, тартрат-ионы, рН 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, рН 4—5	Al (III), La (III), Ce (III), Ti (IV), Th (IV), Nb (V), Ta (V), U (VI), W (VI)

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

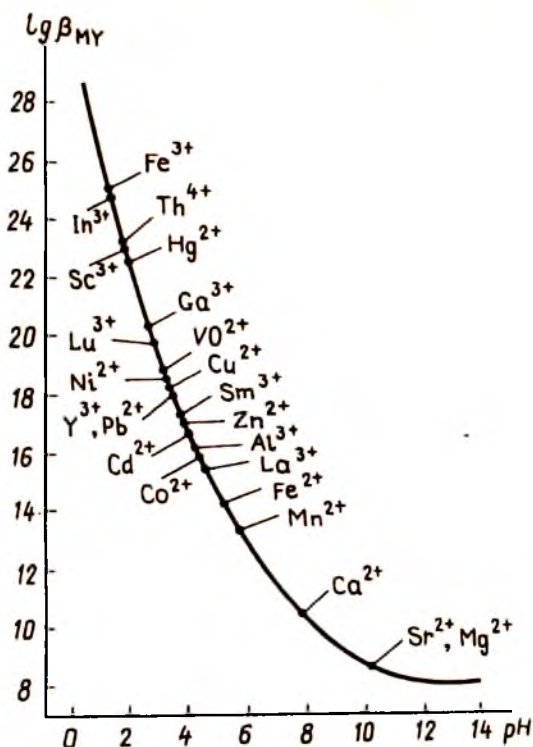
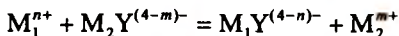


Рис. 9.30. Минимальное значение pH, необходимое для удовлетворительного комплексонометрического титрования ионов металлов

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 удастся. Эти элементы определяют обратным титрованием стандартным раствором ионов подходящего металла (цинк, медь, магний и др.). При выборе ионов металла для титрования избытка ЭДТА в методе обратного титрования соблюдаются 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



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 $pH \geq 10$.

Косвенное титрование применяют для определения элементов, не образующих комплексов 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 проводить определение ионов 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 $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_6 \cdot 6H_2O$, 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). Выделяющиеся ионы никеля (II) в количестве, эквивалентном 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 в процессе титрования.

Кривые титрования

Кривые титрования целесообразно строить в координатах $E_{Ox/Red}$ — степень оттитрованности (рис. 9.31). В окислительно-восстановительной реакции



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

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}. \quad (2)$$

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 титруемое 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 титруемого 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 титруемое вещество восстановитель, то до ТЭ

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{1-f}, \quad (9.51)$$

после ТЭ

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg (f-1). \quad (9.52)$$

Если титруемое вещество окислитель, то до ТЭ

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{1-f}{f}, \quad (9.53)$$

после ТЭ

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{f-1}. \quad (9.54)$$

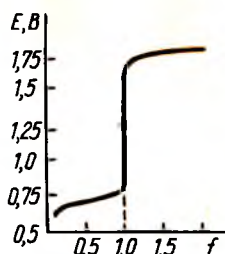


Рис. 9.31. Кривая окислительно-восстановительного титрования

В точке эквивалентности концентрации сопряженных форм полуреакции титруемого 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:

$$(n_1 + n_2)E_{ТЭ} = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + \frac{0,059 n_1 n_2}{n_1 n_2} \lg \frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Red_1][Red_2]}.$$

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

$$(n_1 + n_2)E_{ТЭ} = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0$$

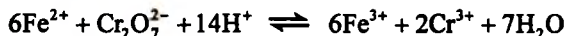
и

$$E_{ТЭ} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}. \quad (9.55)$$

Для симметричных кривых $n_1 = n_2$ и

$$E_{ТЭ} = (E_1^0 + E_2^0)/2. \quad (9.56)$$

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



в ТЭ

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

Для полуреакции титранта

$$\begin{aligned} E &= E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = \\ &= E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059 \cdot 14}{6} \lg [H^+] + \frac{0,059}{6} \lg [Cr_2O_7^{2-}] + \frac{0,059}{6 \cdot 2} \lg \frac{1}{[Cr^{3+}]}. \end{aligned}$$

Здесь сумма первых двух членов является формальным потенциалом, постоянным при данной кислотности: $E^{0'} = E^0 + 0,135 \lg [H^+]$. В точке эквивалентности

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

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

Пример 10. Пусть 0,050 М раствор $FeSO_4$ титруют 0,050 М ($1/6 K_2Cr_2O_7$) раствором дихромата в 1 М растворе H_2SO_4 (концентрацию ионов $[H^+]$ в таком растворе можно принять равной 1 М, поскольку $K_{a,2} \approx 5 \cdot 10^{-2}$). Построим кривую титрования в отсутствие и в присутствии фосфорной кислоты. Пренебрежем влиянием ионной силы и изменением объема.

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

Используя формулы (9.51)—(9.54) и (9.57) и учитывая, что в ТЭ $[Cr^{3+}] = 0,050$ М, получаем кривую титрования (рис. 9.32).

В присутствии H_3PO_4 окисленная форма титруемого вещества образует комплексный ион $FeH_2PO_4^{2+}$ (наиболее устойчивая из всех комплексных форм Fe (III) в данных условиях). Для вычисления $E_{FeH_2PO_4^{2+}/Fe^{2+}}^{0'}$ необходимо знать константу 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 $\alpha_{H_2PO_4^-} = 7,6 \cdot 10^{-3}$ и

$\beta'_{FeH_2PO_4^{2+}} = \beta_{FeH_2PO_4^{2+}} \cdot \alpha_{H_2PO_4^-} = 3,6 \cdot 10^3 \cdot 7,6 \cdot 10^{-3} = 27,4$, следовательно,

$$E_{FeH_2PO_4^{2+}/Fe^{2+}}^{0'} = 0,68 + 0,059 \lg 1/\beta' = 0,60 \text{ В.}$$

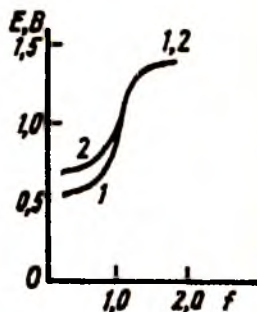


Рис. 9.32. Кривая титрования железа (II) раствором дихромата калия в присутствии (1) и в отсутствие (2) фосфорной кислоты

f	$E, \text{В}$	
	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 значение E^0 в формулы для расчета потенциала, получаем кривую титрования (рис. 9.32, кривая 1). Как видно из рисунка, ТЭ и ветвь кривой 1 до ТЭ в присутствии фосфорной кислоты сместились в область меньших значений потенциалов, 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 ΔE^0 титранта и титруемого вещества, тем больше область буферного действия и больше индекс крутизны кривой.

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

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_2]^{n_1} [\text{Red}_1]^{n_2}} = \frac{(E_2^0 - E_1^0)n}{0,059}, \quad (9.58)$$

где n — общее число электронов в полуреакциях окисления и восстановления. Знание потенциалов позволяет выбрать окислитель (или восстановитель), титрование которым обеспечило бы заданную погрешность титрования. Так как в ТЭ $[\text{Red}_2] = n_1/n_2 [\text{Ox}_1]$ и $[\text{Ox}_2] = n_1/n_2 [\text{Red}_1]$, то

$$\lg K = (n_1 + n_2) \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}. \quad (9.59)$$

Если задаться погрешностью 0,1%, то

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

Следовательно, при $n_1 = n_2 = 1$ константа равновесия должна быть не ме-

нее 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

$$E_2^{0'} - E_1^{0'} = \frac{3 \cdot 0,059}{n_1 n_2} (n_1 + n_2). \quad (9.61)$$

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

Способы обнаружения конца титрования

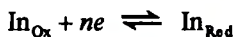
Для обнаружения конечной точки титрования (КТТ) используют: 1) исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества, 2) окислительно-восстановительные и специфические индикаторы; 3) инструментальные методы (потенциометрическое титрование и др.).

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 электролитов, какие были 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_2^- -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



по уравнению Нернста (при 25 °C)

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{In Ox}}}{a_{\text{In Red}}}. \quad (9.62)$$

В конкретных условиях следует использовать формальный потенциал E^0 . 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 перехода окраски можно охарактеризовать как область значений потенциала:

$$\Delta E = E_{\ln_{Ox}/\ln_{Red}}^0 \pm 0,059/n, \quad (9.63)$$

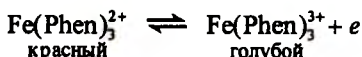
(сравните с областью перехода окраски кислотно-основных индикаторов § 9.2.4). При участии в системе ионов водорода

$$\Delta E = E_{\ln_{Ox}/\ln_{Red}}^{0'} \pm 0,059/n, \quad (9.64)$$

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

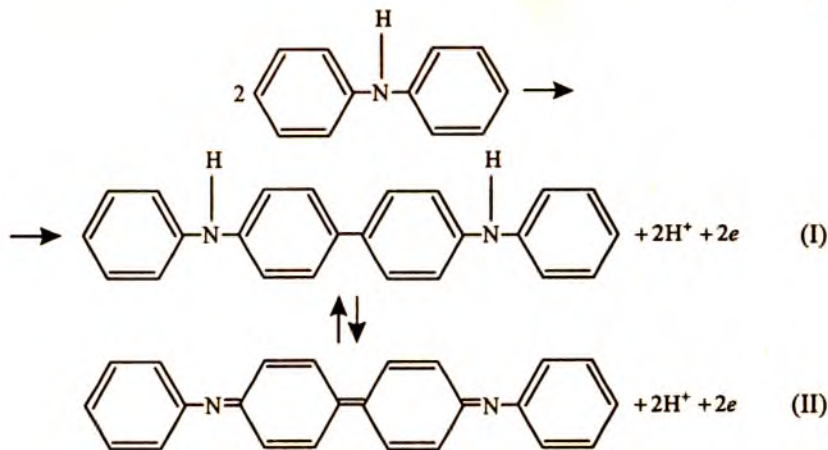
Так же, как и при кислотно-основном титровании, интервал перехода окраски индикатора должен лежать внутри скачка титрования. Например, для дихроматометрического определения железа (II) в 1 М H_2SO_4 пригодны индикаторы, изменяющие окраску в интервале 0,85—1,25 В, а в присутствии 1 М H_3PO_4 в интервале 0,75—1,25 В, в том числе и широко известный дифениламин ($E^0 = 0,76$ В) или дифениламиносульфокислота ($E^0 = 0,85$ В).

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):



Оба комплекса очень устойчивы ($\lg \beta_3 = 21,3$ и $14,1$ соответственно). Они не разрушаются в сильноокислых средах и в присутствии фосфорной кислоты. Используются также другие производные фенантролина, например, комплекс Fe(II) с 5-нитро-1,10-фенантролином ($E^{0'} = 1,25$ В, 1 М H_2SO_4) применяется при титровании восстановителей стандартным раствором церия (IV) в азотно-кислой и хлорно-кислой 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 ($E^0 = 0,75 \text{ В}$). Однако сам дифенилбензидин и его производные малопригодны в качестве индикатора из-за плохой растворимости.

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

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

Погрешность окислительно-восстановительного титрования как и в других титриметрических методах обусловлена несовпадением аналитического сигнала (E) в точке эквивалентности и конечной точке титрования и связана с $E_{\text{In Ox}}^0 / \text{In Red}$.

Расчет индикаторной погрешности достаточно прост. Если $E_{\text{In Ox}}^0 / \text{In Red}$ меньше $E_{\text{TЭ}}$, т. е. определяемый компонент (например, Red_1) недотитрован, погрешность имеет отрицательный знак. Для ее расчета используют уравнение Нернста для системы $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$; равновесный потенциал при этом равен $E_{\text{In Ox}}^0 / \text{In Red}$:

$$E_{\text{In Ox}}^0 / \text{In Red} = E_{\text{Ox}_1 / \text{Red}_1}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{1-f}{f}.$$

Следовательно, погрешность равна

$$ПТ = \frac{1-f}{f} = 10^{\frac{(E_{\text{InOx}}^{0'}/\text{InRed}_1 - E_{\text{InOx}}^{0'}/\text{InRed}_2)n}{0,059}}$$

Если $E_{\text{InOx}}^{0'}/\text{InRed}$ больше $E_{\text{TЭ}}$, т. е. определяемый компонент перетитрован, погрешность имеет положительный знак и ее рассчитывают с использованием уравнения Нернста для системы Ox_2/Red_2 :

$$E_{\text{InOx}}^{0'}/\text{InRed} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{0,059}{n} \lg(f-1).$$

Тогда

$$ПТ = f - 1 = 10^{\frac{(E_{\text{InOx}}^{0'}/\text{InRed} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2})n}{0,059}}$$

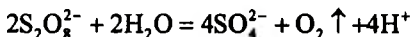
Если титруемое вещество окислитель, то для расчетов погрешности титрования используют формулы (9.53) и (9.54), подставляя, как и в первом случае, $E_{\text{InOx}}^{0'}/\text{InRed}$ вместо равновесного потенциала.

Практическое применение

Стандартные вещества. В табл. 9.13 приведены первичные и вторичные стандарты. Вторичный стандарт, как правило, дает название методу титрования.

Предварительное окисление и восстановление. Элементы могут находиться в растворе в разных степенях окисления. До начала титрования нужно количественно перевести определяемое вещество 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.

Наиболее подходящие окислители: 1) *персульфат аммония*, переводящий в кислой среде в присутствии ионов серебра (катализатор) ионы $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{V}(\text{IV})$ в MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и VO_3^- — ионы и разрушающийся при нагревании:



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

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



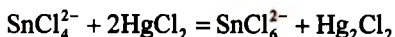
Таблица 9.13. Методы окислительно-восстановительного титрования и стандартные вещества

Метод (титрант)	Первичное стандартное вещество	Реакция	Эквивалент	Индикатор
Перманганометрия (KMnO_4)	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$1/5 \text{KMnO}_4$	KMnO_4
	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2e = 2\text{CO}_2$	$1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	
	As_2O_3	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	
	$(\text{NH})_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{AsO}_3 - 2e + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+$	$1/4 \text{As}_2\text{O}_3$	
	(соль Мора) $\text{Fe}(\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2)$	$\text{Fe}^{3+} - e = \text{Fe}^{2+}$	$(\text{NH})_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Иодометрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	I_2	$\text{Fe}^{2+} - e = \text{Fe}^{3+}$	Fe	Крахмал
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2e = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
	KIO_3	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	$1/2 \text{I}_2$	
	KBrO_3	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} (3\text{I}_2 = 10\text{I}^-)$	$1/6 \text{KIO}_3$	
Дихроматометрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{BrO}_3^- + 6e + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$1/6 \text{KBrO}_3$	Дифениламин и другие редокс-индикаторы
		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	
		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
Броматометрия (KBrO_3)		$\text{BrO}_3^- + 6e + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$1/6 \text{KBrO}_3$	Метилловый оранжевый, нейтральный красный, хинолиновый желтый и др.
Цериметрия (CeO_2)	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ce}(\text{IV}) + e = \text{Ce}(\text{III})$	$\text{Ce}(\text{IV})$	Комплекс $\text{Fe}(\text{II})$ с 1,10-фенантролином (ферроин) и производными 1,10-фенантролина
	As_2O_3	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2e = 2\text{CO}_2$	$1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	
		$\text{H}_3\text{AsO}_3 - 2e + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+$	$1/4 \text{As}_2\text{O}_3$	

4) *перманганат калия*, окисляющий Cr (III) до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и V (IV) до VO_3^- ; избыток реагента удаляют кипячением с HCl — при этом получается MnO_2 , который отфильтровывают.

В качестве восстановителей применяют: 1) *металлы* (Zn , Cd , Ag , Bi) и амальгамы металлов; их используют в виде 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 хлорида ртути (II):

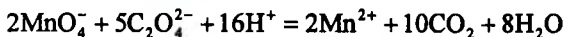


3) *газообразные восстановители* — диоксид серы, сероводород.

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



Поэтому 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 недель для окончания протекания всех процессов. Очевидно, что раствор следует стандартизировать, для чего используют оксалат натрия и другие восстановители (см. табл. 9.13). Реакция



автокаталитическая (см. разд. 4.2), поэтому, несмотря на большую разность потенциалов пар $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/2\text{CO}_2$, для ускорения процесса раствор следует нагреть.

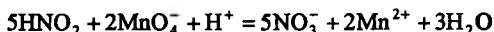
Титрование раствором перманганата калия используют для определения множества веществ — восстановителей и окислителей (с предварительным восстановлением).

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). Поэтому титрование проводят в присутствии защитной смеси Рейнгарда—Циммермана. Эта смесь состоит из серной и фосфорной кислот и сульфата марганца. Фосфорная кислота и сульфат марганца, обеспечивающие понижение потенциала системы $Mn(III)/Mn(II)$, предотвращают окисление хлорид-иона (см. разд. 4.2); фосфорная кислота необходима также для связывания в бесцветный фосфатный комплекс образующегося железа (III), раствор которого имеет желтую окраску. Серная кислота обеспечивает необходимую кислотность раствора.

Таким же образом с предварительным восстановлением можно определять V, Mo, W, U, Ti, Nb, Sn, Sb, которые после растворения образцов получаются в высшей степени окисления.

Перманганатометрию используют для определения нитритов по реакции



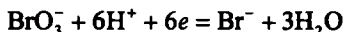
Прямое титрование невозможно, поскольку нитрит в кислой среде неустойчив; поэтому добавляют избыток перманганата и через некоторое время оттитровывают избыток стандартным раствором соли Мора.

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

Перманганатометрия используется для определения общей окисляемости воды или почв. При этом с MnO_4^- -ионом в кислой среде реагируют все органические компоненты (в том числе гуминовые кислоты почв и природных вод). Число миллимоль эквивалентов $KMnO_4$, пошедших на титрование, и является характеристикой окисляемости (по перманганату).

Дихроматометрия. Достоинством метода является то, что рабочий раствор можно приготовить по точной навеске, поскольку $K_2Cr_2O_7$ удовлетворяет всем требованиям первичного стандарта. Раствор $K_2Cr_2O_7$ очень устойчив. Его применяют для определения железа (после предварительного восстановления) и органических компонентов вод или почв (окисляемость по дихромату). Индикатором обычно служат редокс-индикаторы — дифениламин и его производные. Титруют железо (II) в присутствии фосфорной кислоты. 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).

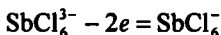
Броматометрия. Реакция титрования броматом калия протекает до I^{II} (в присутствии избытка восстановителя) с образованием бромид-ионов:



При добавлении лишней капли бромата протекает реакция

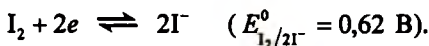


Образующийся бром может бромировать органические соединения, например красители метиловый оранжевый и нейтральный красный (необратимые редокс-индикаторы) или хинолиновый желтый (бромится обратимо). По исчезновению окраски красителей судят о конечной точке титрования. Реакцию проводят в кислой среде (рН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

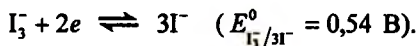


Метод применяют также для определения мышьяка, железа и органических соединений. Скорость реакции с восстановителями ускоряется в присутствии солей ртути (II).

Иодиметрия, иодометрия. Реакция окисления — восстановления с участием иода обратима:



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



Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше $E_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^0$, 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 можно проверить его концентрацию по первичному стандарту, 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). Для восстановления добавляют к соляно-кислomu раствору As (V) 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



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 сильноокислый) тетраборат натрия или дигидрофосфат натрия.

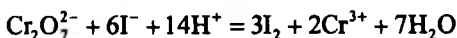
Прямая реакция восстановления иода идет быстро, но обратная реакция окисления иодида протекает медленнее. Поэтому использовать раствор иодида для *определения окислителей* путем прямого титрования невозможно. К тому же растворы иодида (например KI) неустойчивы, поскольку иодид окисляется кислородом воздуха.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

Раствор тиосульфата натрия является вторичным стандартным раствором. Его готовят из пентагидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с добавкой карбоната натрия. Раствор неустойчив. В нем возможно, с одной стороны, окисление $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до SO_4^{2-} и S (при этом концентрация $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ уменьшается); с другой стороны, при pH 5 (а такова среда в воде, поглотившей диоксид углерода) происходит реакция

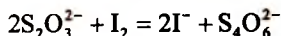


Образующийся HSO_3^- реагирует с иодом, но $f_{\text{иод}} = 1/2$ (в отличие от $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, имеющего в реакции с иодом $f_{\text{иод}} = 1$), поэтому, несмотря на уменьшение концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, количество иода на реакцию увеличивается, что равноценно повышению концентрации 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.

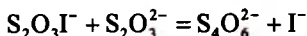
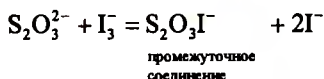
Для стандартизации раствора обычно используют дихромат калия:



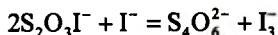
Выделившийся через несколько минут иод титруют раствором тиосульфата:



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:

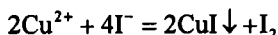


В избытке I^- (вблизи ТЭ) возможна реакция



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

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



Реакция протекает слева направо количественно, поскольку восстановленная форма системы Cu^{2+}/Cu^+ ($E^0 = 0,15$ В) связана 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 $pH \sim 2-4$; в более щелочных средах образуются $CuOH^-$ -ионы, в кислых средах возможно окисление 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 аммония (или фосфорной кислоты).

9.2.7. Осадительное титрование

Осадительные методы имеют ограниченное значение. Лишь очень немногие процессы осаждения отвечают всем требованиям, предъявляемым к реакциям в титриметрии. Ограничения связаны главным образом с не количе-

ственным и нестехиометрическим протеканием реакций. Удовлетворительны 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 А, 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 АВ) 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):

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

$$\text{в ТЭ } p\Gamma = \frac{1}{2}pK_s,$$

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

Кривые титрования (рис. 9.33) 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. 9.33) и индекс крутизны, а следовательно, тем меньше стандартное отклонение результатов 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^- ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $5,2 \cdot 10^{-13}$ и $8,3 \cdot 10^{-17}$, 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).

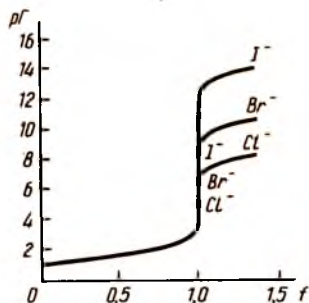


Рис. 9.33. Кривые осадительного титрования растворов галогенидов раствором нитрата серебра

Способы обнаружения конечной точки титрования

Метод Мора. Индикатором служит хромат-ион, который образует красно-кирпичный осадок Ag_2CrO_4 , более растворимый, чем галогениды серебра ($s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{K_s/4} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $s_{\text{AgCl}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $s_{\text{AgBr}} = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$).

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 заметного визуального осадка. При слишком большой концентрации CrO_4^{2-} образование осадка начинается раньше, чем оттитруется галогенид-ион. В пределах погрешности титрования $\pm 0,1\%$ концентрацию CrO_4^{2-} можно изменять от $0,35 \text{ M}$ до $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (при $c_{\text{Cl}^-}^0 = 0,1 \text{ M}$).

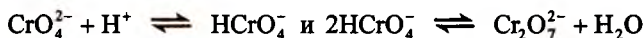
При погрешности $-0,1\%$ $[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, следовательно, $[\text{Ag}^+] = K_{s,\text{AgCl}}/[\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-6}$, откуда

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s,\text{Ag}_2\text{CrO}_4}/[\text{Ag}^+]^2 = 0,35 \text{ M}.$$

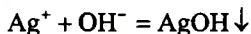
При погрешности $+0,1\%$ $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, следовательно, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

На практике обычно создают концентрацию CrO_4^{2-} , равную $0,01—0,005 \text{ M}$.

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

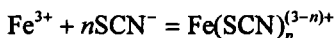
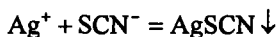


В щелочной среде следует иметь в виду возможность протекания реакций



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

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



После оттитровывания ионов Ag избыток титранта дает с ионами Fe^{3+} красный комплекс. Обычно создают концентрацию Fe^{3+} около $0,01 \text{ M}$. Титрование проводят в кислой среде.

Для определения анионов этим методом (Cl^- , Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-}) используют обратное титрование. К раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора нитрата серебра. После образования осадка оттитровывают избыток 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 имеет некоторый заряд (см. правила адсорбции в разд. 9.15). Например, при титровании галогенид-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 ионы красителя, имеющие определенный заряд, 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^- , $\text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{анион розина} > \text{Cl}^-$, анион дихлорфлуоресцеина $> \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{анион флуоресцеина} > \text{NO}_3^-$, ClO_4^- .

Таким образом, при pH 7 анион будет служить индикатором, если он

стоит в этом ряду правее титруемого 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 титруемого 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 титруемых ионов и меньше растворимость образующегося осадка.

Систематическая погрешность связана с несовпадением ТЭ и КТТ. Если образуется малорастворимое соединение типа АВ, то при недотитровании, когда $f < 1$, погрешность отрицательна, при перетитровании, 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 $Ag\Gamma$, которая равна $[Ag^+]_{КТТ}$ (или $[\Gamma]_{КТТ}$):

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

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

где $c_0 = c_{0,\Gamma} = c_{0,Ag}$.

В то же время

$$[\Gamma]_{КТТ} = K_{s,Ag\Gamma} / [Ag^+]_{КТТ},$$

отсюда

$$ПТ = 1 - f = \frac{[\Gamma]_{КТТ} - [Ag^+]_{КТТ}}{c_0} = \frac{[\Gamma]_{КТТ} - K_{s,Ag\Gamma} / [\Gamma]_{КТТ}}{c_0} \quad (9.66)$$

и

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

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

Для учета погрешности титрования рекомендуется проводить контрольный опыт; добавляют раствор нитрата 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

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

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

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

Следовательно,

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

Экспериментально установлено, что красную окраску комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ можно наблюдать при концентрации не менее $6,4 \cdot 10^{-6}$ М. В точке эквивалентности при титровании, скажем, хлорид-иона

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

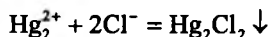
При условии, что $[\text{Ag}^+]_{\text{КТТ}} = [\text{Ag}^+]_{\text{ТЭ}}$ и принимая $c_{0, \text{Ag}^+} = 0,1 \text{ М}$, получаем

$$\text{ПТ} = \frac{6,4 \cdot 10^{-6} + 0,3 \cdot 10^{-6} - 0,3 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 6,4 \cdot 10^{-5}, \text{ или } 6,4 \cdot 10^{-3} \%$$

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



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

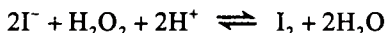
$$v = k c_A^m c_B^n c_{\text{кат}}, \quad (9.68)$$

где k — константа скорости каталитической реакции; $c_A^m c_B^n$ 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 кинетического метода, называется *индикаторной*. Вещество, по изменению концентрации которого судят о скорости индикаторного процесса, — *индикаторным*.

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



Индикаторным веществом при этом может быть пероксид водорода или иод. 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 удлинится 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

$$\frac{dx}{dt} = kc_A^m c_B^n. \quad (9.69)$$

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

$$x = kc_A^m c_B^n t. \quad (9.70)$$

Кинетический метод, 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 вариантов 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. 9.34, а). Тангенс угла наклона кинетических кривых $\operatorname{tg} \alpha$ характеризует при этом скорость индикаторной реакции и зависит от концентрации определяемого вещества [см. уравнение 9.70]. Затем строят градуировочный график в координатах концентрация определяемого соединения — $\operatorname{tg} \alpha$.

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

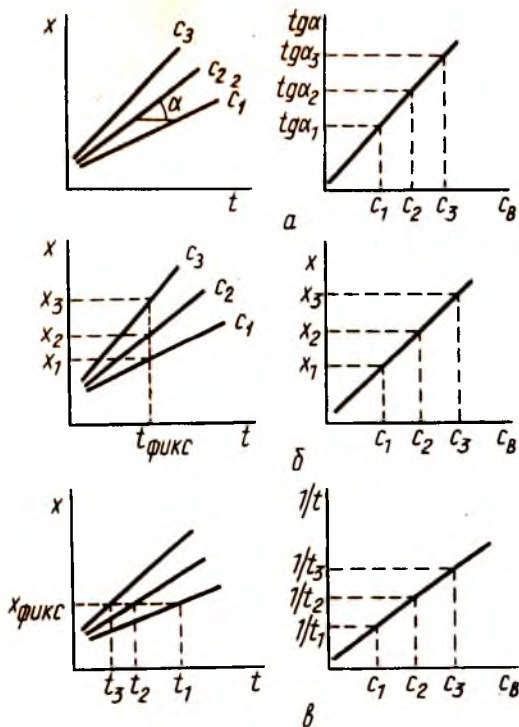


Рис. 9.34. Способы определения концентрации по данным кинетических измерений: а — тангенсов; б — фиксированного времени; в — фиксированной концентрации (x — концентрация индикаторного вещества, t — время, $c_3 > c_2 > c_1$ — концентрации определяемого соединения В)

строят в координатах концентрация определяемого соединения — величина, обратная времени достижения фиксированной концентрации (рис. 9.34, 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

строят в координатах концентрация определяемого соединения — концентрация индикаторного вещества, определенная при фиксированном времени $t_{\text{фикс}}$ (рис. 9.34, 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

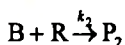
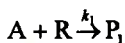
данных) и универсальный (применим, например, для реакций с индукционным периодом). Реже применяют способ фиксированного времени и способ фиксированной концентрации, хотя эти способы более просты и менее трудоемки. Способ фиксированной концентрации используют обычно при автоматизации химического анализа, 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. 9.34) вместо концентрации образующегося продукта (x) использовать любую, 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 отдельно 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 А и В реагируют с одним и тем же реагентом R, образуя соответственно продукты P_1 и P_2



то при условии, что $\frac{k_1}{k_2} \geq 500$, возможно определять в начальный период

реакции вещество А на фоне В с погрешностью $\leq 1\%$. 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.

Т а б л и ц а 9.14. Характеристики каталитических и некаталитических кинетических методов анализа

Характеристика	Каталитические кинетические методы	Некаталитические кинетические методы
Минимально определяемые количества	$10^{-6} - 10^{-5}$ 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 смеси близких по свойствам элементов (РЗЭ, щелочные, 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 удастся, 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:



Тогда концентрация вещества $[A]_t$ 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

$$[A]_t + [B]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} + [B]_0 e^{-k_2 t}. \quad (9.71)$$

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

$$\ln\{[A]_t + [B]_t\} = -k_2 t + \ln[B]_0. \quad (9.72)$$

График зависимости $\ln\{[A]_t + [B]_t\}$ от времени (рис. 9.35) 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. Кон-

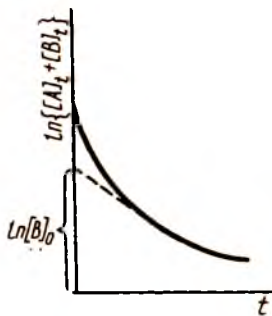


Рис. 9.35. Метод логарифмической экстраполяции для смеси веществ A и B

центрицию $[A]_0$ 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

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k c_A^m c_B^n c_{\text{кат}} \quad (9.73)$$

и преобразуем его в выражение

$$c_{\text{кат}} = \frac{\Delta x}{\Delta t k c_A^m c_B^n} \quad (9.74)$$

Подставим средние 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 $c_{\text{кат}}$ величину, равную 10^{-16} М или 10 г/мл и 10^{-11} мкг/мл (для соединений с молекулярной массой ≈ 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. 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 аппаратного 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 мас-

кирующие 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 скорости 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 детектированием. Примером могут служить экстракционно-каталитические методы, когда определяемый катализатор выделяют экстракцией.

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^-) и органических веществ, особенно токсичных и лекарственных препаратов. 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 конечная 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).

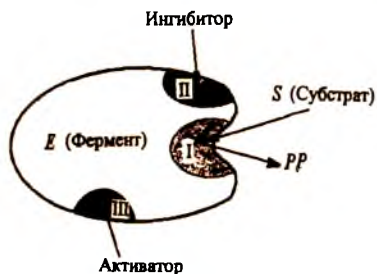


Рис. 9.36. Процессы в активном центре фермента (I) (превращение субстрата) и его регуляторных участках (II, III) (взаимодействие с ингибитором и активатором)

Иногда выделяют участок, связывающий субстрат, и каталитически активный участок, содержащий каталитически активные группы белка или кофакторы (часто эти участки совпадают). Для многих ферментов, состоящих из субъединиц, характерно наличие так называемого регуляторного участка, который взаимодействует с веществами, влияющими на активность фермента, т. е. его *эффекторами* — *активаторами*, повышающими активность, или *ингибиторами*, понижающими активность фермента (рис. 9.36).

Ферменты обладают рядом уникальных свойств, которые выделяют 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 обуславливает, в частности, его высокую каталитическую активность.

Важным свойством ферментов, которое необходимо учитывать при практическом их использовании, является *стабильность*, т. е. способность сохранять каталитическую активность. 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 поры 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 повышает экономичность 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 кинетических характеристик используемой индикаторной реакции.

Простейшая односубстратная реакция описывается обычно схемой Михаэлиса — Ментен



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

$$v_0 = \frac{k_{\text{кат}}[E][S]_0}{K_m + [S]_0}, \quad (9.76)$$

где $k_{\text{кат}} = k_2$, $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$. Согласно уравнению (9.76), концентрация субстрата $[S]_0$ будет пропорциональна v_0 только при $[S]_0 \ll K_m$. Тогда

$$[S]_0 = \frac{v_0 K_m}{k_{\text{кат}}[E]}. \quad (9.77)$$

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 величина v_0 тем выше для одного и того же значения $[S]_0$, чем выше $k_{\text{кат}}$ и $[E]$. Таким образом, использование высокоактивного фермента (большое значение $k_{\text{кат}}$) 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 ингибиторы, взаимодействуя с ферментом, образуют каталитически неактивные комплексы EI по реакции



где I — ингибитор; $K_1 = [EI]/([E] \cdot [I])$ — константа ингибирования.

Можно показать, что верхняя граница определяемых концентраций обратимых ингибиторов зависит от величины K_1 . 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 методы 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_n^* , М
Оксидоредуктазы	Окислительно-восстановительная		
Пероксидаза	Гомованилиновая кислота — H_2O_2	H_2O_2 (I)	$5 \cdot 10^{-9}$
	<i>o</i> -Дианизидин — H_2O_2	Hg^{2+} (II)	$1 \cdot 10^{-13}$
Алкогольоксидаза	Этанол — НАД**	Этанол (I)	$1 \cdot 10^{-5}$
Алкогольдегидрогеназа	Этанол — НАД	Ag^+ (II)	$1 \cdot 10^{-11}$
Гидролазы	Гидролиз субстрата		
Уреаза	Гидролиз мочевины	Мочевина (I)	$1 \cdot 10^{-6}$
Щелочная фосфатаза	Гидролиз <i>n</i> - нитрофенилфосфата	Pb^{2+} (II)	$2 \cdot 10^{-12}$
Кислая фосфатаза	Гидролиз <i>n</i> - нитрофенилфосфата	F^- (II)	$3 \cdot 10^{-10}$
Холинэстераза	Гидролиз бутирилтиохо- линиодида	P-содержащие пестициды (II)	$n \cdot 10^{-11}$

* c_n — 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 компонентов. 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 решается, 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, а время анализа сокращается до нескольких часов.

Радиоиммунологический метод анализа (РИА) был предложен в конце 50-х годов. 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 различных инструментальных методов для регистрации активности ферментов — спектрофотометрических, флуориметрических, хеми- и биоломинесцентных, 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 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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 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 комплексонов 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 комплексонов используют при вычислении оптимальных условий титрования?
40. Как влияют свойства металлоиндикаторов на оптимальные условия титрования?
41. Назовите факторы, влияющие на величину скачка на кривой комплексонометрического 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 каталитическом и некаталитическом вариантах?
6. Каковы области применения кинетических методов? Приведите примеры их использования.

§ 9.4

1. Что является аналитическим сигналом в биохимических методах?
2. Каковы особенности действия фермента как катализатора?
3. Какие компоненты ферментативного процесса могут быть определены ферментативным методом?
4. Чем ограничены нижняя и верхняя границы определяемых содержаний субстрата, фермента и ингибитора?
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

10.1. Общие вопросы

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора 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



что и при непосредственном контакте Red_1 и Ox_2 .

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.

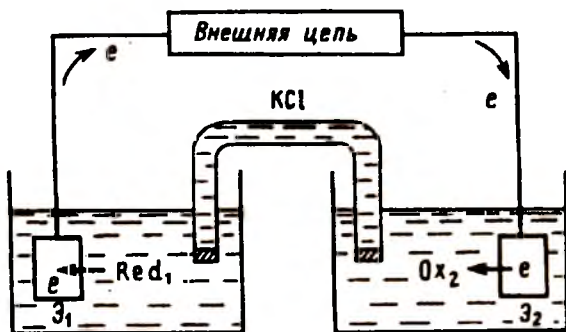


Рис. 10.1. Электрохимическая ячейка

Ток, возникающий в процессе окисления $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1$ на аноде, называют анодным I_a , а ток восстановления $\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2$ на катоде — катодным I_k . Так как эти токи соответствуют переносу электронов в противоположных направлениях, то 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 $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ в результате процессов, происходящих на поверхности (адсорбция и десорб-

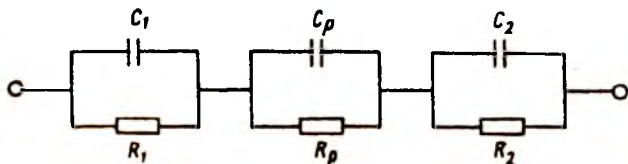


Рис. 10.2. Электрический эквивалент двухэлектродной ячейки

ция) и у поверхности (диссоциация, протонизация и другие химические реакции), а также в результате электрохимической реакции (гетерогенная реакция переноса электронов или ионов через границу раздела фаз) возникают 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 ($\sim 10^{-8}$ см). Раствор, разделяющий электроды, имеет сопротивление R_p . И наконец, электроды и находящийся между ними раствор образуют конденсатор с емкостью C_p , иногда 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.

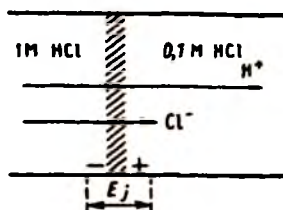


Рис. 10.3. Схема возникновения диффузионного потенциала E_j на жидкостной границе 1 М НСl — 0,1 М НСl. (Подвижность ионов водорода почти в 5 раз выше подвижности ионов хлорида, поэтому со стороны более концентрированного раствора граница заряжена отрицательно.)

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 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 числовую величину потенциала, 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.

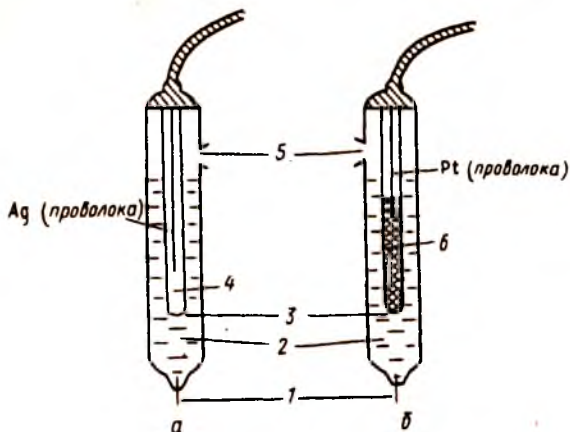
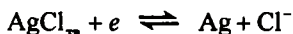


Рис. 10.4. Электроды сравнения хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) с двойным солевым мостиком:

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.)

Хлоридсеребряный электрод (рис. 10.4, а) состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. В соответствии с уравнением Нернста для полуреакции



зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Хотя известны несколько видов хлоридсеребряных электродов, чаще других применяют насыщенный хлоридсеребряный электрод. При 25 °С его потенциал равен +0,222 В (воспроизводимость $\pm 0,2$ мВ).

В основе работы каломельного электрода (рис. 10.4, б) лежит окислительно-восстановительная полуреакция



и потенциал этого электрода зависит от активности хлорид-ионов в растворе. Известны 0,1 М, 1 М и насыщенный каломельный электроды в за-

висимости от концентрации раствора хлорида калия, контактирующего с пастой из металлической ртути и каломели. Серийно выпускают насыщенный каломельный электрод, имеющий при 25 °С потенциал +0,24 В (воспроизводимость $\pm 0,1$ мВ).

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 напряжения, то эта же ячейка станет потребителем внешней энергии и будет работать в режиме электролитической ячейки. В этом случае, регулируя внешнее наложенное напряжение, можно не 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. Равновесные 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 ($\text{А} \cdot \text{см}^2$), $i_0 = |i_k| = |i_c|$. В этих условиях ток во внешней цепи не протекает и систему называют *равновесной*. Индикаторный электрод в условиях равновесия приобретает потенциал, называемый *равновесным*, E_p . В этом случае к оценке обратимости можно подойти с позиций термодинамики, поэтому критерием обратимости равновесных электрохимических систем служит подчинение уравнению Нернста. Для полуреакции



в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}$$

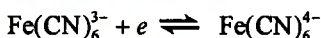
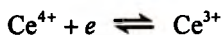
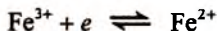
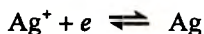
можно записать, что зависимость потенциала от активности вещества С (при постоянных активностях веществ А, В, D и т. д.) выражается уравнением

$$\frac{dE}{d \lg a_C} = -\frac{c}{n} 0,059,$$

а зависимость потенциала от активности вещества А (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*. Таких систем достаточно много, приведем несколько примеров:



Следует, однако, иметь в виду, что зависимость потенциала от активности является нернстовской, т. е. выражается прямой с наклоном, равным теоретическому, лишь в некотором ограниченном интервале. Типичная зависимость потен-

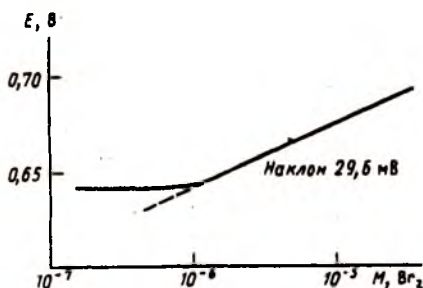
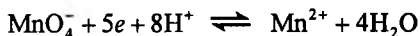


Рис. 10.5. Зависимость потенциала платинового электрода от концентрации брома в растворе с постоянной концентрацией бромид-иона

циальная зависимость потенциала от активности одного из компонентов обратимой окислительно-восстановительной системы приведена на рис. 10.5. Для каждой системы существует предельная величина активности (концентрации), ниже которой система перестает подчиняться уравнению Нернста. В зависимости от природы окислительно-восстановительной системы эта величина

колеблется в интервале 10^{-6} — 10^{-5} М.

Известен, однако, ряд окислительно-восстановительных систем, поведение которых не подчиняется уравнению Нернста ни при каких, даже максимально высоких, концентрациях. Такие системы принято называть необратимыми. К ним относятся полуреакции



Как правило, в них участвует большое число электронов и перенос электронов сопровождается перестройкой структуры.

10.1.6. Неравновесные электрохимические системы

Система выходит из состояния равновесия, как только во внешней цепи начинает 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



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 $E_{\text{Cd}} = -0,462$ В, $E_{\text{Cu}} = 0,278$ В и $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = 0,278 - (-0,462) = 0,740$ 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 напряжения, вызывает уменьшение $E_{\text{ГЭ}}$, рассчитанного по уравнению Нернста ($I = 0$), и поэтому при $I \neq 0$

$$E = 0,278 - (-0,462) - (0,1 \cdot 5,0) = 0,240 \text{ В,}$$

т. е. измеренный потенциал значительно ниже действительного.

Из уравнения $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} - IR$ следует, что при постоянных $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{а}}$ зависимость между током и потенциалом должна быть линейной. 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.

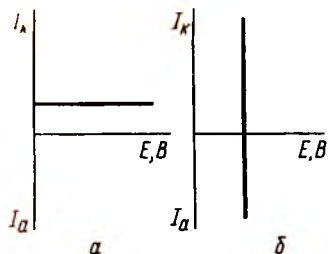
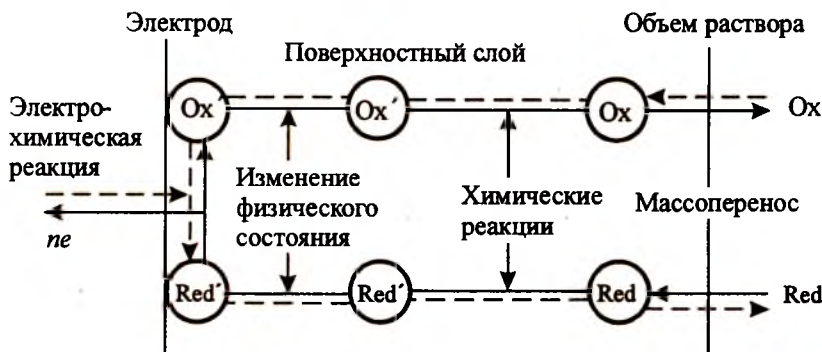


Рис. 10.6. Поляризационные кривые для идеально поляризуемого (а) и идеально неполяризуемого (б) электродов

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).

На рис. 10.7 изображена зависимость $I — E$ для реальной ячейки с некоторым сопротивлением R . Электроды являются «идеально неполяризуемыми» в интервале между точками A и B . 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.

Поляризация может возникать в силу нескольких причин. На схеме условно изображены участки ячейки, где она может возникать, — это собственно электрод, поверхностный слой и объем раствора.



Эта схема показывает, что 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. ста-

дию переноса электронов. Если лимитирующей стадией является массоперенос, то возникает *концентрационная поляризация* (η_c). В случае замедленного разрядно-ионизации возникает *кинетическая поляризация* (η_i).

Кинетическая поляризация, или *перенапряжение*, характеризуется величиной дополнительной энергии, которую необходимо сообщить электроду в случае, когда скорость переноса электронов мала. Следовательно,

$$\eta_i = E - E_{i=0}.$$

Величина η_i 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 ($2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$) на ртутном электроде.

Причиной возникновения *концентрационной поляризации* является обеднение поверхностного слоя электроактивным веществом, расходуемым в электрохимической реакции, из-за медленной диффузии его из глубины раствора. Поскольку из-за концентрационной поляризации измеренный $E_{ГЗ}$ 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 ис-

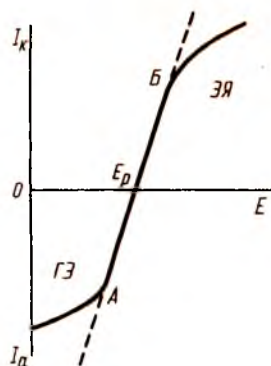


Рис. 10.7. Поляризационная кривая для ячейки с сопротивлением R (Ом) и электродами «идеально неполяризуемыми» в интервале AB

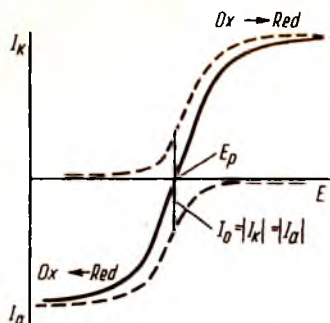


Рис. 10.8. Поляризационная кривая для окислительно-восстановительной системы в условиях максимального проявления концентрационной поляризации

Из уравнений для катодного тока

$$I_k = nFAk_s c_{Ox} e^{\alpha nF(E-E^0')/RT}$$

и анодного тока

$$I_a = -nFAk_s c_{Red} e^{-(1-\alpha)nF(E-E^0')/RT}$$

можно найти, что

$$I_0 = nFAk_s (c_{Ox})^{(1-\alpha)} (c_{Red})^{\alpha},$$

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_0 , 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

пользуют в различных электрохимических методах.

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 ($|I_a| = |I_k|$) и, следовательно, равновесный потенциал легко измерить. Перенапряжение мало, и достаточно лишь совсем немного изменить потенциал индикаторного электрода по сравнению с E_p , чтобы во внешней цепи начал проте-

кать ощутимый ток, т. е. с заметной скоростью начал протекать электрохимический процесс восстановления Ox или окисления Red. Наконец, видим, что ток обмена $I_0 = |I_a| = |I_k|$ большой. Эти отличительные признаки характерны для обратимых окислительно-восстановительных систем.

Из уравнений для катодного тока

и анодного тока

можно найти, что

$$I_k = nFAk_s c_{Ox} e^{\alpha nF(E-E^0')/RT}$$

и анодного тока

$$I_a = -nFAk_s c_{Red} e^{-(1-\alpha)nF(E-E^0')/RT}$$

можно найти, что

$$I_0 = nFAk_s (c_{Ox})^{(1-\alpha)} (c_{Red})^{\alpha},$$

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_0 , 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_i) и стадию диффузии восстановленной формы от поверхности электрода в раствор (ее скорость r_{Red})

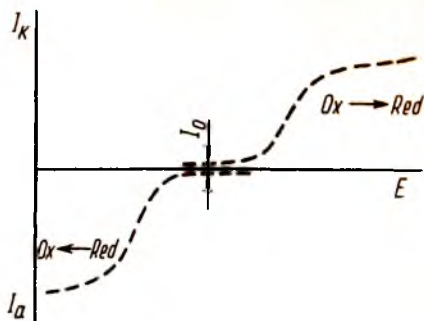
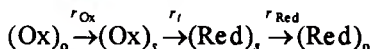


Рис. 10.9. Поляризационная кривая для необратимой окислительно-восстановительной системы



(индексы «о» и «s» относятся к раствору и поверхности электрода соответственно), называют *обратимым*, если

$$r_{Ox} \approx r_{Red} \ll r_i,$$

и *необратимым*, если

$$r_i \ll r_{Ox} (r_{Red}).$$

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_p и, наконец, из-за того, что η_i 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 равновесного 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.

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.

Т а б л и ц а 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 κ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$I_{\perp}(1000 \text{ Гц})$	Кондуктометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

10.2.1. Индикаторные электроды

В потенциометрии применяют *мембранные (ионоселективные)* 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, «ионоселективные электроды — это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ определяемого иона в растворе».

Важнейшей составной частью большинства этих электродов является *проницаемая мембрана* — тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида.

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_m :

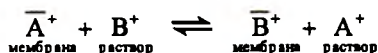
$$E_m = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1/a_2.$$

Активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, поэтому

$$E_m = \text{const} + 0,059 \lg a_1$$

потенциал мембранного электрода линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе.

Любая мембрана в той или иной мере проницаема для всех ионов, 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



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_m .



Рис. 10.10. Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ионоселективного электрода

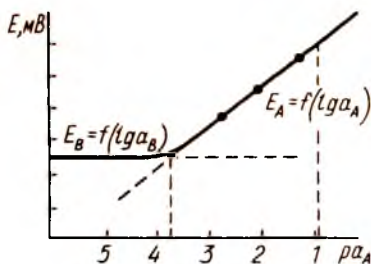


Рис. 10.11. Определение коэффициента селективности методом смешанных растворов ($a_B = \text{const}$)

Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона А посторонние ионы В, С и другие, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнением Никольского):

$$E_m = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg [a_A + k_{A,B}^{\text{пот}} a_B^{z_A/z_B} + k_{A,C}^{\text{пот}} a_C^{z_A/z_C} + \dots], \quad (10.1)$$

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, $k_{A,B}^{\text{пот}} = K_{A-B} \frac{u_B}{u_A}$,

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 ионоселективного электрода являются электродная функция, селективность и время отклика. Электрод имеет *нернстовскую электродную функцию* в интервале активности (концентрации), где зависимость потенциала от pA ($-\lg a_A$) линейна и имеет угловой коэффициент $59,16/z_A$ мВ/рА (25 °С). Протяженность этого интервала зависит от природы мембраны. При очень 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 $k_{A,B}^{\text{пот}}$. Если

$k_{A,B}^{\text{пот}} < 1$, электрод селективен относительно ионов А. Чем меньше числовая величина $k_{A,B}^{\text{пот}}$, тем выше селективность.

Существуют различные способы оценки величины $k_{A,B}^{\text{пот}}$. 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) даст величину a_A , по которой рассчитывают $k_{A,B}^{\text{пот}} = a_A / a_B^{z_A/z_B}$.

Иногда используют метод *отдельных растворов или бионных потенциалов* (рис. 10.12). Он основан на измерении потенциала электрода в растворах, содержащих только ион А и только ион 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 $k_{A,B}^{\text{пот}} = a_A / a_B$.

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

$$\lg k_{A,B}^{\text{пот}} = \frac{(E_2 - E_1)z_A}{0,059} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \lg a_A$$

вычисляют коэффициент селективности.

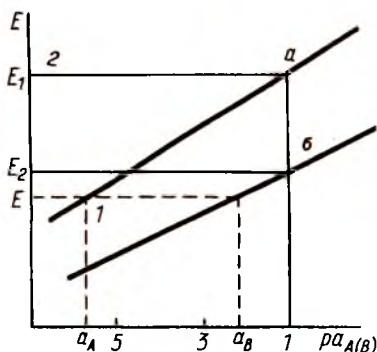


Рис. 10.12. Определение $k_{A,B}^{\text{пот}}$ методом отдельных растворов

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.

Ионоселективные электроды. Согласно рекомендациям ИЮПАК, различают: *первичные ионоселективные электроды* — электроды с кристаллическими мембранами, электроды с жесткой матрицей (стеклянные); *электроды с подвижными носителями* — положительно заряженными, отрицательно заряженными, незаряженными (с «нейтральными переносчиками»); *сенситизированные (активированные)* электроды — газочувствительные, ферментные.

Электроды с кристаллическими мембранами. Кристаллические гомогенные мембраны изготавливают из индивидуального кристаллического соединения (LaF_3 , Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$). 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 , $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$) 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.

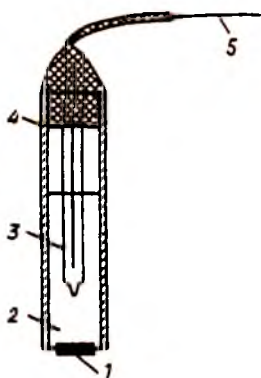


Рис. 10.13. Фторид-селективный электрод:

1 — пластина из LaF_3 ; 2 — внутренний стандартный раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 — внутренний электрод сравнения; 4 — изоляция; 5 — токоотвод

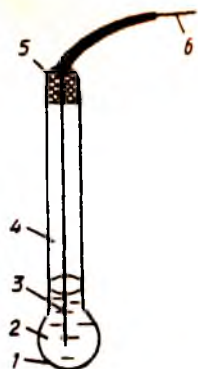


Рис. 10.14. Стеклянный электрод для измерения pH:

1 — стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 — 0,1 М раствор HCl , насыщенный AgCl ; 3 — серебряная проволочка; 4 — стеклянная трубка; 5 — изоляция; 6 — токоотвод

Электроды с жесткой матрицей. Стеклянные мембраны изготавливают из специальных стекол, подбирая их состав так, чтобы мембрана проявляла повышенную селективность к определенному иону и позволяла определять его в присутствии других. Первым ионоселективным 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 изготавливают 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

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (10.2)$$

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.

Т а б л и ц а 10.2. Буферные смеси, рекомендуемые для градуирования стеклянного электрода

Состав буферной смеси	pH (25 °C)
Гидротартрат калия (насыщ.)	3,557
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (0,05 M)	3,776
Гидрофталат калия (0,05 M)	4,004
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaHPO}_4$ (0,025 M)	6,863
KH_2PO_4 (0,008695 M) + NaH_2PO_4 (0,0343 M)	7,415
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 M)	9,183
$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,025 M)	10,014

Стеклянный электрод пригоден для правильного измерения pH в ограниченном интервале pH, зависящем от состава стекла (рис. 10.15).

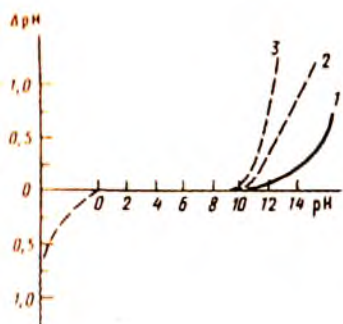


Рис. 10.15. Погрешности измерения pH стеклянным электродом в зависимости от сорта стекла, из которого изготовлены мембраны:

1 — Бекман Е; 2 — Бекман GP; 3 — Корнинг 015

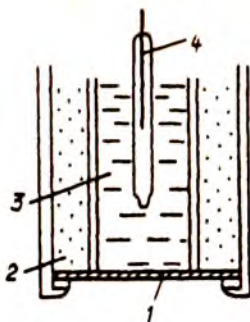


Рис. 10.16. Ионоселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем):

1 — мембрана; 2 — ионит; 3 — внутренний стандартный раствор; 4 — внутренний электрод сравнения

Предполагается, что неправильные результаты в сильноокислых 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

$$E = \text{const} + 0,059 \lg(a_H + k_{H-M} \frac{U_{M^+}}{U_{H^+}} a_{M^+}). \quad (10.3)$$

Для хороших электродов $k_{H-M}^{\text{пот}} \sim 10^{-12}$ 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 ионоселективных электродов

Определяемый ион	Мембрана	Интервал выполнения электродной функции	Примечания
Электроды с твердыми кристаллическими мембранами			
F ⁻	LaF ₃	10 ⁻⁶ – 1 M	pH 4—8, $k_{F^-, Cl^-} (Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) \sim 10^{-3}$
Ag ⁺	Ag ₂ S	10 ⁻⁷ – 1 M	pH 2—9, $k_{Ag^+, Cu^{2+}} \sim 10^{-6}$, $k_{Ag^+, Pb^{2+}} \sim 10^{-11}$
Cu ²⁺	CuS/Ag ₂ S	10 ⁻⁸ – 1 M	pH 0—14, Мешают Ag ⁺ и Hg ²⁺
Br ⁻	AgBr/Ag ₂ S	5·10 ⁻⁶ – 1 M	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⁺	Дидецилфосфат Ca	10 ⁻⁵ – 1 M	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 M	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 M	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 ₂ O – –Li ₂ O – La ₂ O ₃	pH 0,5—14	$k_{H^+, Na^+} = 10^{-13}$
Na ⁺	Стекло состава Li ₂ O – B ₂ O 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.

Современные конструкции подобных электродов выполняют на основе пластифицированных мембран. Для их изготовления электродно-активное вещество смешивают в определенных пропорциях с органическим растворителем 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 -кратного количества натрия. Столь высокая селективность обусловлена удивительным соответствием размера внутренней полости циклической молекулы валиномицина ($2,7\text{—}3,3 \text{ \AA}$) диаметру иона калия ($\sim 2,7 \text{ \AA}$). 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

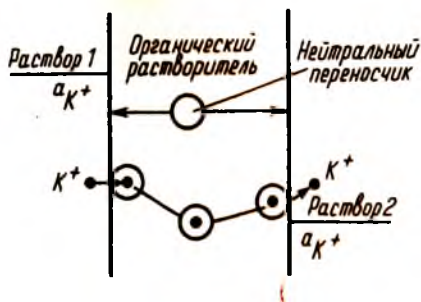


Рис. 10.17. Схема переноса иона K^+ в мембране с нейтральным переносчиком

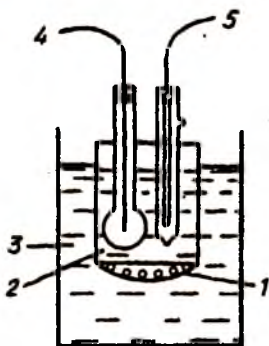


Рис. 10.18. Газоселективный электрод для определения NH_3 :

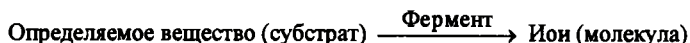
1 — гидрофобная газопроницаемая мембрана; 2 — внутренний раствор электролита; 3 — анализируемый раствор; 4 — NH_4^+ -селективный электрод; 5 — электрод сравнения

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 ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного 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.

Т а б л и ц а 10.4. Применение газочувствительных электродов

Определяемый газ	Индикаторный электрод	pH исследуемого раствора	Состав внутреннего раствора	Предел обнаружения, М
CO ₂	Стекланный pH-чувствительный	< 4	10 ⁻³ М NaHCO ₃ + + 10 ⁻² М NaCl	10 ⁻⁵
NH ₃	То же	> 12	10 ⁻² М NH ₄ Cl + + 10 ⁻¹ М KNO ₃	10 ⁻⁶
SO ₂	»	< 0,7	10 ⁻³ М NaHSO ₃ pH 5	5 · 10 ⁻⁶
HF	F-селективный	< 2	1 М Н ⁺	10 ⁻⁸
H ₂ S	S ²⁻ -селективный	< 5	Цитратный буферный раствор, pH 5	10 ⁻⁷

Ферментные электроды — это датчики, в которых ионоселективный 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



в результате которой образуется частица, обуславливающая отклик электрода. Поэтому за изменением ее концентрации можно проследить с помощью ионоселективного 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.

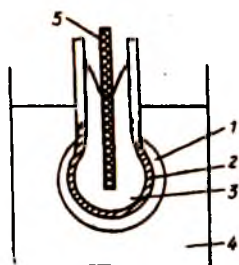


Рис. 10.19. Ферментный электрод для определения мочевины по ферментативной реакции



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^+ NH_3	Стеклянный NH_4^+ -чувствительный NH_3 -газовый
Муравьиная кислота	Алкогольоксидаза	CO_2	CO_2 -газовый
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H^+	Стеклянный pH-чувствительный
Фосфат-ион	Щелочная фосфатаза	O_2	Платиновый

Металлические электроды

Различают активные и инертные металлические электроды. Активные металлические электроды изготавливают 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 ($\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$)

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Такие электроды называют электродами I рода.

В присутствии ионов, образующих с ионами серебра малорастворимое соединение (AgCl , AgBr и др.), потенциал электрода зависит от активности аниона.

Например, в растворе, содержащем хлорид-ионы, потенциал серебряного электрода зависит от активности хлорид-ионов

$$E = E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

где $E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{s, \text{AgCl}}$.

Его можно применить для определения хлорид-иона. Такие электроды называют электродами II рода.

Потенциалы электродов II рода при достаточно большой площади поверхности и постоянной концентрации аниона хорошо воспроизводятся, поэтому их основное назначение — служить электродами сравнения (хлоридсеребряный и каломельный электроды сравнения).

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

10.2.2. Измерение потенциала

Как правило, ячейки с ионоселективными 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 порядка 10^{11} — 10^{12} Ом (рис. 10.20).

Для более точных измерений потенциала до сих пор применяют компенсационную схему, предложенную Погендорфом (1841 г.).

Потенциометр Погендорфа (рис. 10.21) состоит из двух контуров — верхнего, включающего источник постоянного напряжения, линейное сопротивление AB и переменное сопротивление R , и нижнего, состоящего из линейного сопротивления AB со шкалой, калиброванной в вольтах, скользящего контакта C , двойного двухполюсного ключа Π для введения в цепь стандартной ячейки $E_{\text{ст}}$ или изучаемой E_x , нуль-инструмента и телеграфного ключа K . В верхнем контуре постоянно течет ток.

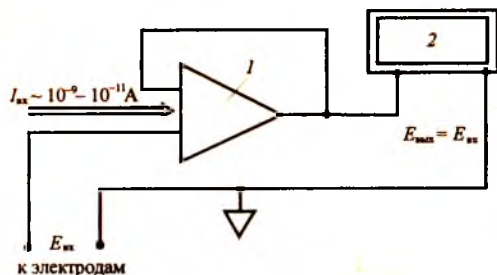


Рис. 10.20. Схема установки для измерения потенциала с помощью иономеров (рН-метра): 1 — электронный усилитель тока; 2 — вольтметр цифровой или со шкалой, калиброванной в милливольты (мВ) и единицах рН

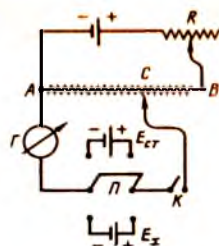


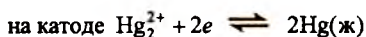
Рис. 10.21. Схема потенциометра Поггендорфа

Перед измерением потенциала E_x настраивают потенциометр по элементу Вестона ($E_{\text{ст}}$). Для этого ключом Π в цепь вводят $E_{\text{ст}}$, устанавливают скользящий контакт на отметку 1,0183 В и подбирают сопротивление R так, чтобы при кратковременном замыкании ключа K нуль-инструмент показал отсутствие тока в нижнем контуре. Затем ключом Π вводят в цепь E_x и, замыкая ключ K на короткое время, перемещают скользящий контакт до тех пор, пока в нижнем контуре не перестанет протекать ток. Поскольку шкала линейного сопротивления градуирована в вольтах, остается записать искомую величину E_x .

Элемент Вестона



имеет при 25 °С эдс, равную 1,0183 В. При замыкании цепи протекают полуреакции:



10.2.3. Ионометрия

Раздел прямой потенциометрии, где индикаторным электродом служит ионоселективный 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 дешевой измерительных приборов. Современные портативные ионометры 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

$$E = E_{\text{ср}} - E_{\text{ю}} + E_j$$

и

$$E_{\text{ю}} = \text{const} + s \lg a_A,$$

где E — измеренный потенциал, $E_{\text{ср}}$ — потенциал электрода сравнения; E_j — диффузионный потенциал, s — угловой коэффициент (крутизна) электродной реакции, $0,059/z_A$ (25°C).

Решая систему уравнений, получаем

$$pA = -\lg a_A = \frac{(E - K')}{s}. \quad (10.4)$$

Здесь K' включает const , $E_{\text{ср}}$ 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 в анализируемые растворы вводят одинаковый избыток индифферентного электролита. Можно полагать, что ионная сила всех растворов одинакова, и считать, что

$$E_{\text{ю}} = \text{const} + s \lg c_A.$$

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

$$-\lg c_A \gamma_A = \frac{z_A(E_1 - K')}{0,059}$$

и

$$-\lg \frac{c_A V_A + c_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_A + V_{\text{ст}}} \gamma_A = \frac{z_A(E_1 - K')}{0,059},$$

$$c_A = \frac{c_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_A + V_{\text{ст}}} \left(10^{\frac{(E_2 - E_1)}{0,059}} - \frac{V_A}{V_A + V_{\text{ст}}} \right)^{-1}.$$

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 конечную 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.

Гран предложил способ обработки данных титрования без использования точки максимального наклона. Экспериментальные данные

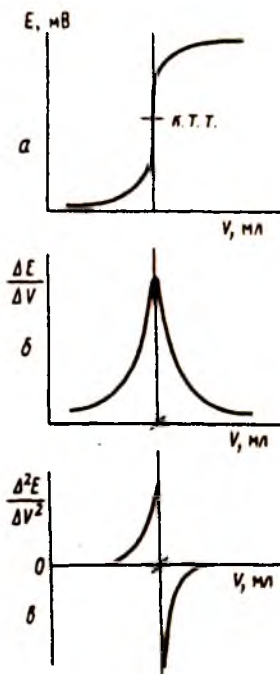


Рис. 10.22. Графический способ нахождения конечной точки титрования: а — интегральная кривая; б — первая производная; в — вторая производная

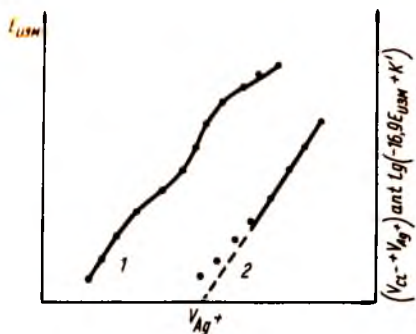


Рис. 10.23. Кривая титрования $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора хлорида натрия $2 \cdot 10^{-3}$ М раствором нитрата серебра (1) и график Грана для данного титрования (2)

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 $2 \cdot 10^{-4}$ М хлорид-ионов $2 \cdot 10^{-3}$ 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

$$E_{изм} = E_{AgCl/Ag, Cl^-}^0 - 0,059 \lg [Cl^-] - E_{НЭС}.$$

Отсюда

$$\lg [Cl^-] = -16,9 E_{изм} + K',$$

где $16,9 = 1/0,059$, а $K' = (E_{AgCl/Ag, Cl^-}^0 - E_{НЭС})/0,059$. Следовательно,

$$[Cl^-] = \text{ant} \lg(16,9 E_{изм} + K'). \quad (a)$$

С другой стороны, до точки эквивалентности равновесную концентрацию хлорид-ионов можно рассчитать по формуле

$$[Cl^-] = \frac{V_{Cl^-} \cdot c_{Cl^-} - V_{Ag^+} \cdot c_{Ag^+}}{V_{Cl^-} + V_{Ag^+}}. \quad (b)$$

Объединяя формулы (a) и (b), получаем

$$(V_{Cl^-} \cdot c_{Cl^-} - V_{Ag^+} \cdot c_{Ag^+}) = (V_{Cl^-} + V_{Ag^+}) \text{ant} \lg(-16,9 E_{изм} + K'). \quad (в)$$

Для данного титрования в полученном выражении постоянно все, кроме $E_{изм}$ и V_{Ag^+} , поэтому график зависимости

$$(V_{Cl^-} + V_{Ag^+}) \text{ant} \lg(-16,9 E_{изм} + K') - V_{Ag^+}$$

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 $(V_{Cl^-} + V_{Ag^+}) \text{ant} \lg(-16,9 E_{изм} + K')$ 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.

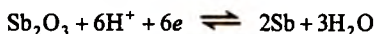
Для кислотно-основного титрования в качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный. Наиболее часто применяемый стеклянный электрод подробно описан в предыдущем разделе.

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 °C) 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

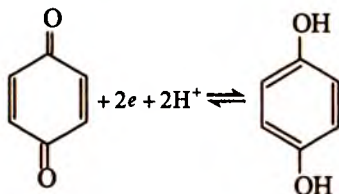


В указанном интервале pH

$$E = k' - 0,059\text{pH},$$

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 $\text{pH} > 9$ (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.

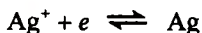
В осадительном титровании по реакции галогенид-ионов с ионами серебра в качестве индикаторного пригоден серебряный электрод. До точки эквивалентности потенциал электрода в соответствии с уравнением



зависит от активности галогенид-ионов

$$E = E^0_{\text{AgX}/\text{Ag}, \text{X}^-} - 0,059 \lg a_{\text{X}^-}$$

и серебряный электрод является электродом II рода. За точкой эквивалентности при избытке ионов серебра потенциал электрода определяется полуреакцией



и зависит от активности собственных ионов

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

(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 потенциметрией и титриметрией с визуальными индикаторами. В отличие от прямой потенциметрии 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. Соче-

тание преимущества инструментального фиксирования конечной точки и влияния органического растворителя (метилизобутилкетон) на кислотно-основные свойства позволяет, например, зафиксировать отдельные скачки титрования для смеси пяти кислот — хлорной, соляной, салициловой, уксусной и фенола, что совершенно невозможно сделать с помощью индикаторов.

10.3. 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)*

$$F = \frac{QM}{mn}, \quad (10.5)$$

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 (гальваностатическая 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. $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$. Фарадей — это количество электричества, вызывающее электрохимическое превращение 1 моль эквивалентов вещества. Фарадей равен $6,02 \cdot 10^{23}$ электронов, или 96 487 Кл ($9,65 \cdot 10^4$).

Если электролиз проводят при постоянной силе тока, то количество электричества (Q) за время электролиза t , при постоянном токе I равно

$$Q = It, \quad (10.6)$$

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.

Если в процессе электролиза ток меняется во времени (прямая потенциостатическая кулонометрия), то количество прошедшего электричества определяют интегрированием

$$Q = \int_0^t Idt. \quad (10.7)$$

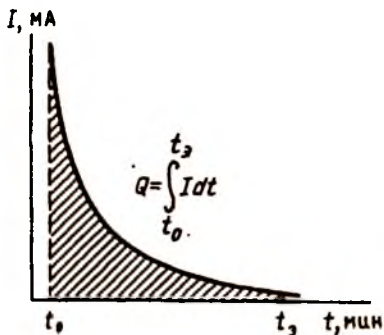


Рис. 10.24. Определение количества электричества в методе прямой кулонометрии

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 из-

вестной 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:

$$Q = \frac{mnF}{M}.$$

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 $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}_{(т)}$. 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°C , погружают в кулонометр и последовательно включают его в цепь кулонометрической ячейки. По окончании 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 серной кислотой раствор сульфата меди. При прохождении тока на катоде выделяется осадок металлической меди ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{(т)}$). 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 неудобны в работе. Более удобными являются газовые кулонометры, применяемые для измерения малых количеств электричества.

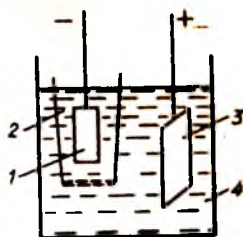


Рис. 10.25. Серебряный кулонометр: 1 — платиновый катод; 2 — стеклянный тигель с пористым дном; 3 — серебряный анод; 4 — раствор AgNO_3

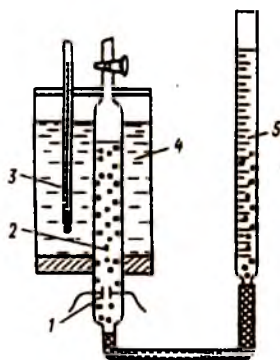


Рис. 10.26. Газовый кислородно-водородный кулонометр: 1 — платиновый электрод; 2 — раствор K_2SO_4 ; 3 — термометр; 4 — вода; 5 — бюретка

Водородно-кислородный газовый кулонометр. В основе работы этого электрода лежит реакция электролитического разложения воды (рис. 10.26). При электролизе на катоде выделяется водород $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$, а на аноде — кислород $\text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$. Измерив суммарный объем образовавшегося газа, рассчитывают количество прошедшего электричества (при нормальных условиях $1 \text{ Кл} = 0,1797 \text{ см}^3$ газа). При плотностях тока $0,05 \text{ А/см}^2$ водородно-кислородный кулонометр дает заниженные результаты, поэтому для измерения 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 электро-

активных веществ, поскольку в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянную 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 определе-

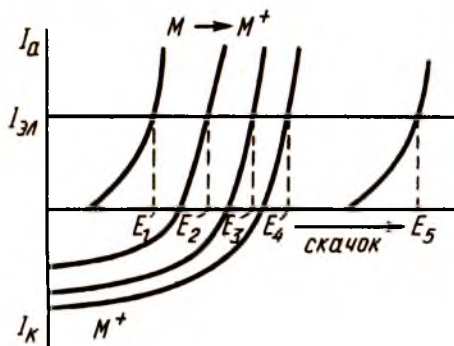


Рис. 10.27. Определение металла М, выделенного на электроде, методом прямой кулонометрии при постоянной силе тока $I_{эл}$: E_1 — потенциал рабочего электрода в начальный момент времени; E_4 — потенциал электрода в момент завершения электропревращения $\text{M} \rightarrow \text{M}^+$

нии 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.

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:

$$I_t = I_0 e^{-kt}, \quad (10.8)$$

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 $0,43 Ad/V\delta$.

Электролиз ведут до достижения остаточного тока I_t , величина которого определяется требуемой точностью. Если допустима погрешность порядка 1%, то электролиз можно считать завершенным при $I_t \sim 0,01 I_0$; для снижения погрешности до 0,1% необходимо добиться, чтобы $I_t \sim 0,001 I_0$. 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 порядка 0,5%. При проведении электролиза в течение 10^3 с при силе тока 1 мкА принципиально возможно определить до 10^{-9} г вещества. Метод беззатонный 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 $\text{V}^0 - 5e \rightarrow \text{V(V)}$ и $\text{V(IV)} - 1e \rightarrow \text{V(V)}$].

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 (рН-метрия, амперометрия, спектрофотометрия).

Кулонометрическое титрование применяется для определения и электроактивных и электронеактивных веществ (см. табл. 10.6).

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

Таблица 10.6. Электрогенерированные кулонометрические титранты

Титрант	Вспомогательный реагент	Реакция на генераторном электроде	Применение
Кислотно-основное титрование			
OH^-	H_2O	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	Титрование кислот
H^+	H_2O	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$	Титрование оснований
Осадительное титрование			
Ag^+	Ag-анод	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$	Титрование Cl^- , Br^- , I^- , органических серосодержащих веществ
Окислительно-восстановительное титрование			
Mn^{3+}	MnSO_4	$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e$	Титрование Fe (II), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Br_2	Br	$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2e$	Титрование I^- , As (III), фенолов
CuCl_3^-	CuCl_2	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^-$	Титрование Cr (VI), IO_3^-
Cl_2	KCl	$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2e$	Титрование I^- , As (III)
I_2	KI	$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2e$	Титрование $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, As (III)

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 четырех-пяти), а также то, что современный полярограф позволяет получить линейную зависимость тока от концентрации в диапазоне $10^{-8} - 10^{-2}$ М.

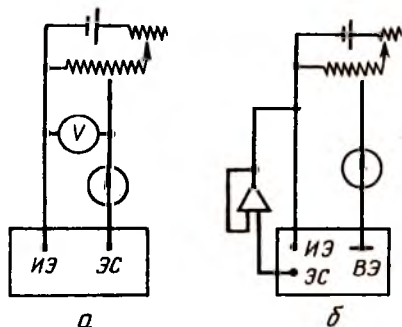


Рис. 10.28. Двухэлектродная (а) и трехэлектродная (б) ячейки для вольтамперометрических измерений:

ИЭ — индикаторный электрод; ЭС — электрод сравнения; ВЭ — вспомогательный электрод

10.4.1. Общие вопросы

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения (рис. 10.28, а). Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов. Поскольку площадь поверхности микроэлектрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на микроэлектроде во много раз (десяtkи

тысяч) больше, чем на электроде сравнения. Поэтому налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод и он поляризуется. Плотность тока на электроде сравнения значительно ниже и обычно полагают, что он не поляризуется (потенциал его остается постоянным). Однако при регистрации вольтамперограмм может протекать довольно заметный ток, поэтому в исследовательских работах, особенно если целью является измерение $E_{1/2}$, рекомендуется применять трех-электродную 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.

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.

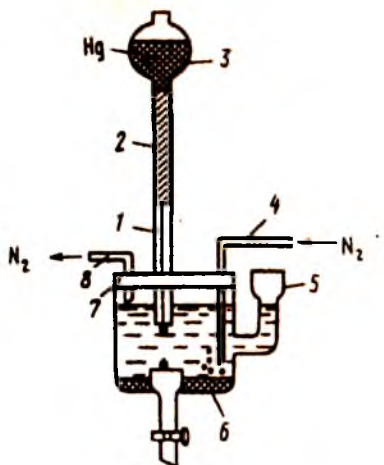


Рис. 10.29. Простейшая полярографическая ячейка:

1 — стеклянный капилляр; 2 — полиэтиленовый шланг; 3 — груша с металлической ртутью; 4 — стеклянная трубочка с оттянутым концом для ввода азота; 5 — воронка для смены раствора; 6 — донная 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

$$R_p = 0 \text{ и } R_{\text{с}} \ll R_{\text{ю}},$$

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

$$E = IR_{\text{ю}}.$$

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 и 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 по-

верхности капли, устранить втягивание 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.

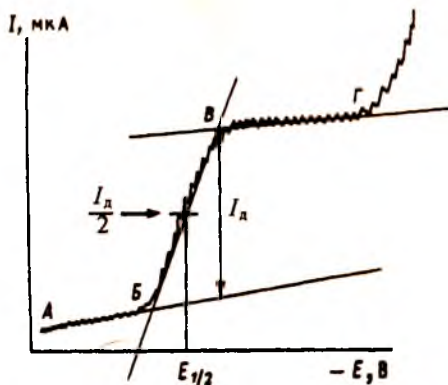


Рис. 10.30. Классическая полярограмма

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 иногда 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 характеризуют три параметра: сила тока I , мкА (или пропорциональная величина — высота волны, мм), потенциал в точке максимального наклона $E_{1/2}$, В, называемый потенциалом полу волны, и наклон, мВ. Они и позволяют использовать полярографию как метод анализа (сила тока 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 от начала регистрации полярограммы до начала электрохимической реакции, 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

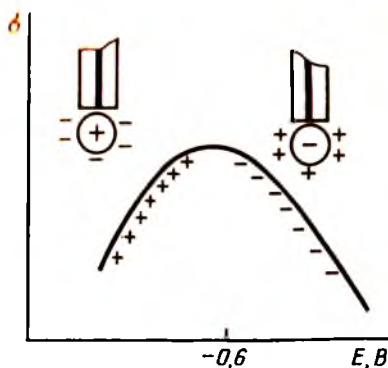


Рис. 10.31. Электрокапиллярная кривая

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 между «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)

$$I_C = dq/dt.$$

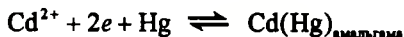
Поверхность капающего электрода A меняется во времени, поэтому

$$I_C = C'_f(E)(dA/dt)(E_M - E),$$

где $C'_f(E)$ — емкость, отнесенная к единице поверхности; E_M — 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 B (потенциал выделения) начинается электрохимическая реакция (см. рис. 10.30), например,



С этого момента рост тока как бы опережает рост потенциала электрода — электрод деполяризуется. Поэтому вещество, участвующее в электрохи-

мической реакции, и называют деполяризатором.

Сначала разряжаются частицы, наиболее богатые энергией, т. е. находящиеся непосредственно у поверхности электрода, затем — частицы с меньшей энергией. Их число экспоненциально 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 диффундируют ионы того же сорта. Но обычно скорость электрохимической реакции выше скорости диффузии, поэтому устанавливается стабильное динамическое равновесие между силой тока (I), градиентом концентрации (dc/dx) и толщиной диффузионного слоя (δ), при котором все ионы деполяризатора, достигшие поверхности электрода, немедленно восстанавливаются и ток достигает предельного значения, независимого от потенциала (концепция диффузионного слоя Нернста).

Массоперенос деполяризатора к поверхности электрода может осуществляться не только за счет диффузии, но и механической или тепловой конвекции и электростатического притяжения полем электрода. В перемешиваемом термостатированном растворе конвекция любого рода практически отсутствует (строго говоря, происходит размешивание раствора падающей каплей ртути). Миграционную составляющую тока устраняют, вводя избыток фоновых электролитов. Доля тока, переносимого 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_d .

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

$$I_d = k'V_{\text{диф}} = k'k''(c^0 - c^s) = k(c^0 - c^s).$$

При потенциалах предельного тока $c^s \approx 0$, поэтому

$$I_d = kc^0, \quad (10.9)$$

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 множитель 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 $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Итак, диффузионный ток

$$I_a = nF \frac{dN}{dt} = nFqD \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$$

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

$$c_{x,t} = (c^0 - c^s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} \exp(-y^2) dy,$$

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 предыду-

щие 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 $x \ll r_{\text{электрод}}$ сферический капаящий 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 $q = 0,85m^{2/3}t^{1/3}$, получаем уравнение Ильковича, описывающее зависимость предельного диффузионного тока от концентрации деполаризатора:

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/3}c, \quad (10.10)$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m — скорость вытекания ртути, $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$; 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 $I_d = km^{2/3}t^{1/3}$, а $m = kH$ (H — высота столба ртути над капилляром) и $t = k/H$, то $I_d = kH^{2/3}$, т. е. диффузионный ток пропорционален корню квадратному из высоты столба ртути. Диффузионный ток растет с повышением температуры ($I_d = kD^{1/2}$), 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_t , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), различают процессы: обратимые — $k_t > 2 \cdot 10^{-2}$; квазиобратимые — $k_t = 2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3}$; необратимые — $k_t < 5 \cdot 10^{-3}$.

В табл. 10.7 приведено несколько конкретных примеров, внимательное рассмотрение которых позволяет сделать интересные выводы. Величина k_t зависит от природы окислительно-восстановительной системы. «Удобные» для полярографического определения окислительно-восстановительные системы ($\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}$, $\text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}$, $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$) имеют высокие значения k_t . Состав фона существенно влияет на величину k_t и

в ряде случаев ($\text{Bi}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Bi}$) можно, изменяя фон, существенно увеличить обратимость электродного процесса.

Таблица 10.7. Величины k_s , измеренные на каплюющем ртутном электроде в условиях классической полярографии ($t \sim 3$ с, $V = 5$ мВ/с)

Окислительно-восстановительная система	Фон	k_s , см $\cdot$ с $^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	1 М КСl	2,9
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	1 М КСl	0,15
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	1 М КСl	0,2
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	1 М КСl	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	1 М НСl	2,0
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	1 М НСlO $_4$	$3 \cdot 10^{-4}$

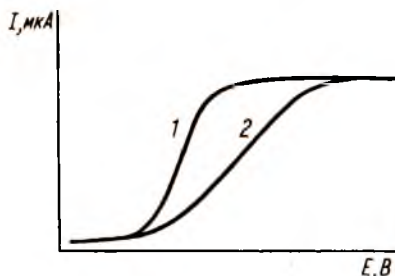
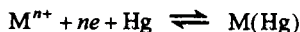


Рис. 10.32. Поларограммы обратимо (1) и необратимо (2) восстанавливающегося деполаризатора

Степень обратимости электродного процесса отражается на форме поларограммы (рис. 10.32). При одинаковых концентрациях c и равном числе электронов n в случае обратимого восстановления поларограмма более крутая, т. е. выражена более четко и, следовательно, в меньшей степени искажается остаточным током.

Для обратимого процесса восстановления на каплюющем ртутном электроде



выведено уравнение, связывающее величины потенциала и тока в любой точке восходящего участка волны. В случае обратимых процессов, когда k_s велика, соотношение $c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}$ на поверхности электрода определяется величиной потенциала в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{M}}^a \gamma_{\text{M}}}{c_{\text{M}^{n+}}^s \gamma_{\text{M}^{n+}}},$$

где c_{M}^a — концентрация металла в амальгаме; $c_{\text{M}^{n+}}^s$ — концентрация M^{n+} на поверхности электрода.

При увеличении потенциала электрода $c^s \rightarrow 0$, $c^a \rightarrow \infty$. Из уравнений для тока $I = k_{M^{n+}}(c^0 - c^s)$ в любой точке волны и $I_{пр} = k_{M^{n+}}c^0$ при потенциалах предельного тока находим, что

$$c^s = \frac{I_{пр} - I}{k_{M^{n+}}}.$$

Концентрация амальгамы c_M^a в любой точке волны определяется уравнением

$$c_M^a = \frac{I}{k_M},$$

где k_M — коэффициент диффузии атома М в ртути. Подставив найденные c^s и c_M^a в уравнение Нернста, получаем уравнение обратимой полярографической волны:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_M k_{M^{n+}}}{\gamma_{M^{n+}} k_M} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_{пр} - I} = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_{пр} - I}. \quad (10.11)$$

Из уравнения (10.11) видно, что, если восстановление идет не до свободного металла, а до промежуточной степени окисления, величина $E_{1/2}$ практически не отличается от E^0 для этой окислительно-восстановительной системы.

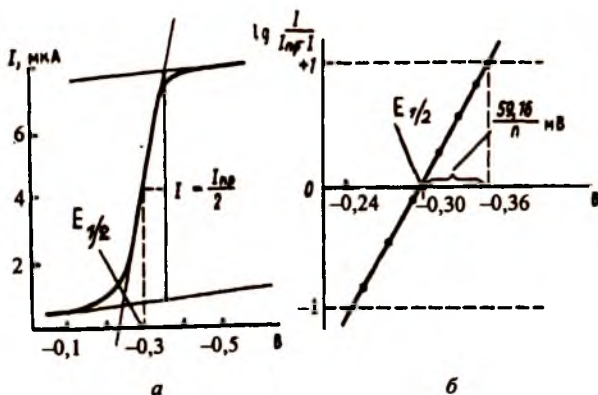


Рис. 10.33. Полярограмма обратимо восстанавливающегося деполаризатора в координатах $I-E$ (а) и $\lg \frac{I}{I_{пр} - I} - E$ (б)

Полярограмму (рис. 10.33, а), описываемую уравнением (10.11), можно представить графически (рис. 10.33, б). График 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

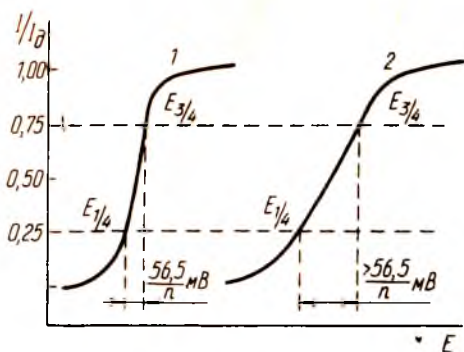


Рис. 10.34. Простейший способ установления обратимости электродного процесса: деполаризатор восстанавливается обратимо (1) и необратимо (2)

реакции. Если число электронов известно, это же уравнение можно использовать для оценки обратимости электродного процесса, сравнивая экспериментальную величину котангенса угла наклона с теоретической.

Существует другой простой способ оценки обратимости электродного процесса в классической полярографии. Для обратимого электродного процесса (рис. 10.34)

$$E_{3/4} = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg(1/3)$$

и

$$E_{3/4} = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg 3,$$

поэтому

$$E_{3/4} - E_{1/2} = -\frac{0,0565}{n} \text{ В.}$$

Для необратимых электродных процессов величина $E_{3/4} - E_{1/2}$ 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 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:

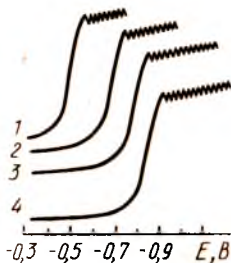


Рис. 10.35. Смещение $E_{1/2}$ восстановления Рб(II) на фоне 1 М раствора нитрата калия при добавлении гидроксида натрия:

1 — 1 М KNO_3 ; 2 — 1 М $KNO_3 + 1 \cdot 10^{-2}$ М $NaOH$;
3 — 0,9 М $KNO_3 + 0,1$ М $NaOH$; 4 — 1 М $NaOH$

$$E_{\frac{1}{2}(\text{комп})} - E_{\frac{1}{2}(\text{своб})} = -\frac{0,059}{n} \lg \beta_1 - 0,059 \frac{1}{n} \lg [L]. \quad (10.12)$$

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 этилендиамином, 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридилем, индия (III) с хлорид-ионами, 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 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 $E_{\frac{1}{2}}$ 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

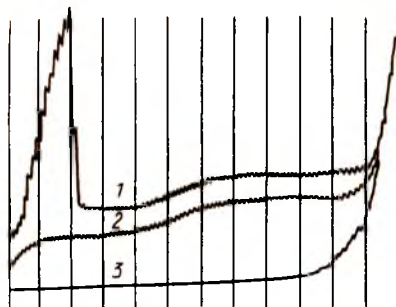


Рис. 10.36. Максимум I рода на полярограмме кислорода:

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

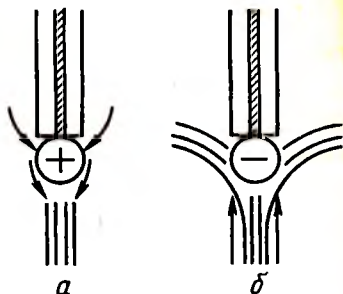


Рис. 10.37. Направление движения раствора у поверхности электрода при положительном (а) и отрицательном (б) зарядах ртутной капли

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 переменноточковой полярографии (уменьшение I_C) и синусоидальной переменноточковой 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 сочень 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 A уменьшается. Поэтому развертку потенциала целесообразно начинать ближе к концу жизни капли ($\sim 0,7t$), когда ее поверхность практически достигла максимума (рис. 10.38, а).



Рис. 10.38. Пилообразная развертка поляризующего напряжения ($E = E_{\text{нач}} - \nu t$) (а) и осциллограмма (б)

Высокая скорость развертки потенциала позволяет зарегистрировать всю полярограмму за время жизни одной капли. Общий вид осциллополярограммы 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 $I_{\text{макс}}$ на осциллополярограмме заметно выше $I_{\text{пред}}$ 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 регистрации классической полярограммы на непрерывно растущих и возобновляющихся каплях ртути. Эти две причины и обуславливают повышение чувствительности осциллографической полярографии, по сравнению с классической, на порядок: $c_H \sim n \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

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 $I_{\text{макс}}$ на осциллополярограмме влияет скорость развертки потенциала. Эта зависимость выражается уравнением

$$I_{\text{макс}} = kn^{\frac{3}{2}}AD^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}c, \quad (10.13)$$

где n — число электронов; A — площадь поверхности электрода; D — коэффициент диффузии.

К сожалению, емкостный ток растет быстрее ($I_C \sim kv$), поэтому из-за ухудшения соотношения I_F/I_C с повышением скорости развертки сильно ухудшается форма полярограммы. Оптимальную скорость развертки подбирают эмпирически.

Разрешающая способность характеризуется величиной $\Delta E_n \sim 0,05 \text{ В}$.

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 окис-

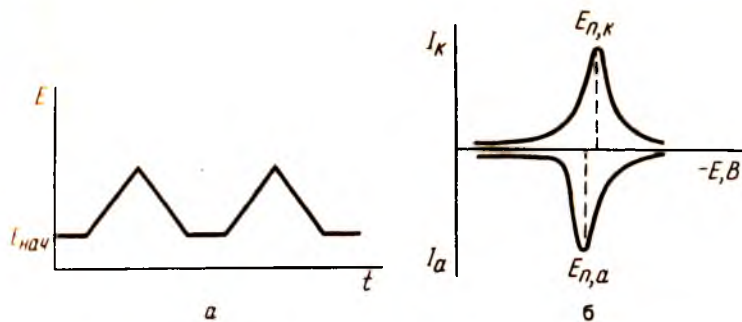


Рис. 10.39. Треугольная развертка поляризующего напряжения (а) и циклическая вольтамперограмма (б)

лительно-восстановительной системе. Симметричность катодной и анодной ветвей ($I_k/I_a = 1$ и не зависит от скорости сканирования потенциала, $\Delta E_{n,k} = 0,059/n$, В) указывает на обратимость окислительно-восстановительной системы. Это простой и достаточно надежный способ оценки обратимости электродного процесса.

10.4.5. Импульсная 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 импульсами (~ 50 мс), а ток измеряют в конце наложения импульса. Почему именно в конце импульса? После наложения импульса и I_F и I_C резко возрастают, а затем уменьшаются. Токи эти имеют разную природу и поэтому можно провести их временную селекцию. Емкостный ток

$$I_C \sim e^{-kt}$$

угасает быстрее, чем фарадеевский

$$I_F \sim t^{-1/2},$$

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).

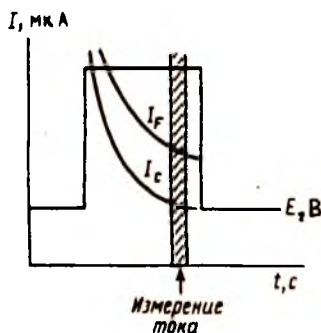


Рис. 10.40. Изменение фарадеевского I_F и емкостного I_C токов во времени

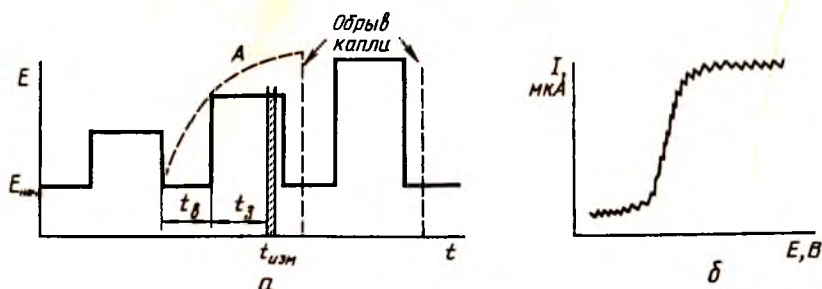


Рис. 10.41. Развертка поляризующего напряжения в нормальной импульсной полярографии (а) и нормальная импульсная полярограмма (б)

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 $E_{\text{нач}}$ (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

$$I_{\text{пред}} = 460nD^{1/2}m^{3/2}t_s^{-1/2}t_{\text{изм}}^{3/2}c, \quad (10.14)$$

где n — число электронов; D — коэффициент диффузии; m — скорость вытекания ртути; t_s — время с момента подачи импульса до измерения; $t_{\text{изм}}$ — время выдерживания электрода при $E_{\text{нач}}$ до подачи импульса.

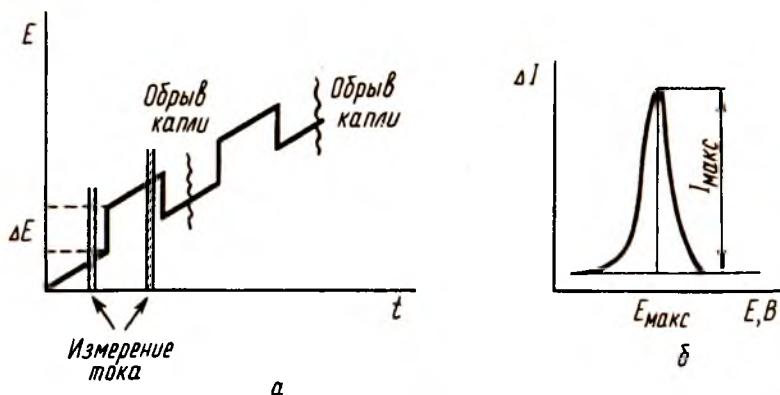


Рис. 10.42. Развертка поляризующего напряжения в дифференциальной импульсной полярографии (а) и дифференциальная импульсная полярограмма (б)

Для нормальной импульсной полярографии величина $c_H \sim 5 \cdot 10^{-7}$ 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 импульса. Зависимость разности токов ΔI от линейно увеличивающегося постоянного напряжения выражается кривой с максимумом ($E_{\text{макс}} = E_{1/2}$) и называется дифференциальной импульсной полярограммой (рис. 10.42, б). Величина c_H зависит от обратимости электродного процесса: для обратимых процессов $\sim 10^{-8}$ М, для необратимых заметно выше ($\sim 10^{-7}$ 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 переменного-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 переменного-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 депольризатора 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 депольризатора, за один полупериод увеличивается концентрация восстановленной формы, а за другой — окисленной формы. Полезную информацию несет в данном случае только переменный ток. Протекающий через ячейку переменный ток имеет ту же частоту, что и переменное модулирующее напряжение, но сдвинут по фазе:

$$I_{\omega} = I(E) \sin(\omega t + \varphi).$$

Величина φ зависит от обратимости электродного процесса и для обратимых процессов $\varphi = 45^\circ$. Это было математически показано Варбургом еще в 1896 г.

Наличие фазового сдвига свидетельствует о том, что сопротивление электролитической ячейки переменному току (фарадеевский импеданс, Z_F) состоит из

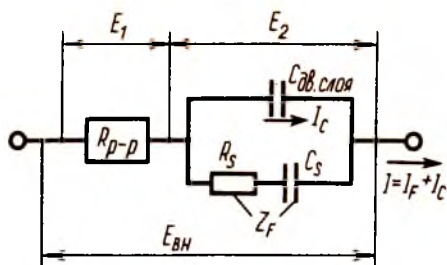


Рис. 10.43. Электрический эквивалент полярографической ячейки в условиях переменного тока (Z_F — фарадеевский импеданс)

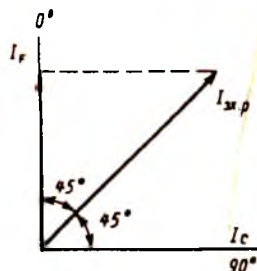


Рис. 10.44. Векторная диаграмма для фарадеевского и емкостного токов

активного сопротивления R_s и реактивного сопротивления или pseudоемкости C_s . Эквивалентная схема ячейки в условиях переменного тока представлена на рис. 10.43. Из нее видно, что ток электрохимической реакции складывается из активной I_F и реактивной I_C составляющих. Фаза активной составляющей совпадает с фазой питающего модулирующего напряжения, а ток pseudоемкости (реактивная составляющая) опережает переменное напряжение на 90° и совпадает по фазе с током емкости двойного слоя $C_{дв.сл}$. Поэтому с помощью фазового селектора, пропускающего лишь составляющую тока, совпадающую по фазе с модулирующим напряжением, можно выделить активную составляющую тока электрохимической реакции и отделить емкостный ток (рис. 10.44). Четкое разделение фарадеевского и емкостного токов с помощью фазовой селекции возможно лишь в случае обратимых электродных процессов.

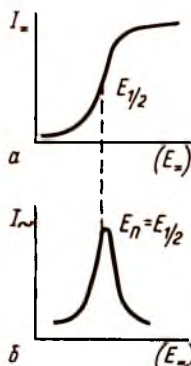


Рис. 10.45. Соотношение между классической (а) и переменноточковой (б) полярограммами

Амплитуда переменного тока модулирована по постоянному напряжению и при медленном изменении постоянного напряжения она изменяется. График зависимости амплитуды переменного тока от величины линейно меняющегося постоянного поляризующего напряжения называют переменноточковой полярограммой.

На рис. 10.45 показано соотношение между классической и переменноточковой полярограммами для обратимого электродного процесса. Амплитуда переменного тока достигает максимальной величины при потенциале полувысоты на классической полярограмме. Характеристиками переменноточковой полярограммы являются потенциал пика E_p , ширина пика на половине высоты σ и ток I или высота H пика. Высота пика линейно зависит от концентрации деполаризатора. Величина σ зависит от числа электронов и для обратимого электродного процесса $\sigma = 90/n$ мВ (25°C). Для необратимого электродного процесса $\sigma > 90/n$ мВ, пик несимметричен и плохо выра-

жен (ток мал) и в этом случае переменноточковая полярография не имеет преимуществ перед классической. Минимальная определяемая концентрация при обратимом восстановлении депольаризатора порядка $5 \cdot 10^{-7}$ М. Разрешающая способность метода $\Delta E_n \sim 50$ мВ.

В методе *квадратно-волновой переменноточковой полярографии* линейно изменяющееся постоянное напряжение модулируют прямоугольными импульсами переменного напряжения (рис. 10.46). Для улучшения соотношения I_F/I_C , как и в методе импульсной полярографии, используют временную селекцию фарадеевского и емкостного тока, измеряя ток в конце импульса (рис. 10.46). Временная селекция токов дает лучшие результаты, и поэтому минимальная определяемая концентрация в случае обратимого восстановления депольаризатора в методе квадратно-волновой полярографии на порядок ниже ($5 \cdot 10^{-8}$ М), чем в синусоидальной переменноточковой полярографии. Разрешающая способность $\Delta E_n \sim 50$ мВ.

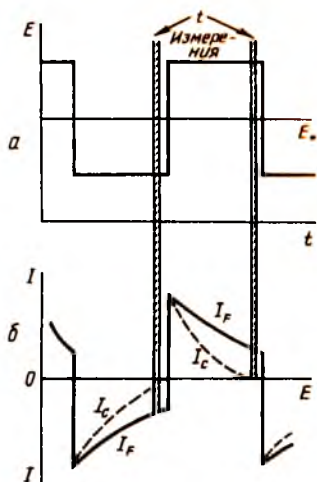


Рис. 10.46. Развертка потенциала (а) и изменение I_F и I_C (б) в методе квадратно-волновой полярографии

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 графитовый микроэлектрод. В инверсионной вольтамперометрии применяют также стационарный ртутный электрод (висящая ртутная капля) и пленочные ртутные электроды.

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.

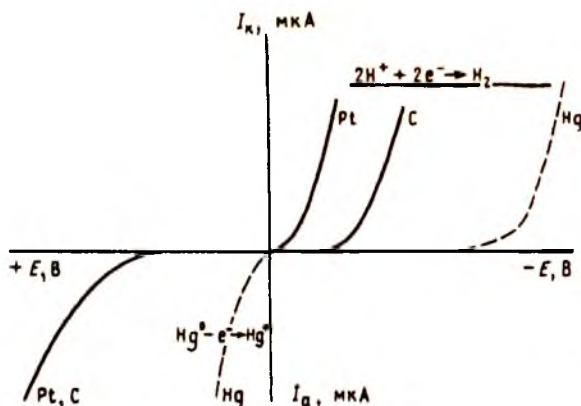


Рис. 10.47. Кривые поляризации платинового, графитового и ртутного индикаторных электродов

Из рис. 10.47 видно, что область поляризации любого электрода, доступная для изучения электрохимических реакций, ограничивается потенциалами электрохимических реакций с участием компонентов фоновго 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.

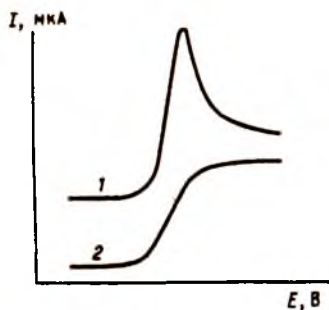


Рис. 10.48. Вольтамперограммы, полученные на стационарном (1) и вращающемся (2) электродах

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 дос-

тижения максимума вызван обеднением приэлектродного слоя. Если электрод вращать, то при скорости 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.

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 В до -1,0 В).

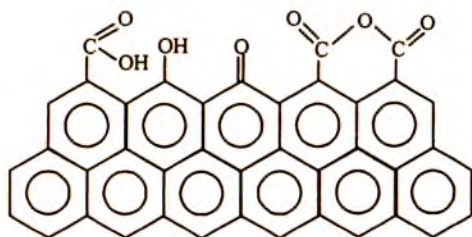
На графитовом (платиновом) электроде способны окисляться многие органические соединения. Электроактивными являются соединения с функциональными группами $-OH$, $-O-$, $-S-$, $-NH_2$ и др. Примеры органических соединений, которые можно определять с помощью прямой вольтамперометрии, приведены в табл. 10.8. 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-меркаптохиолин).

Свойства электрода зависят не только от материала, из которого он изготовлен, но и от состояния его поверхности, поэтому их можно существенно изменить, нанеся на поверхность тонкий слой вещества-модификатора. Такие электроды называют химически модифицированными. Для нанесения модификатора

**Т а б л и ц а 10.8. Органические соединения, окисляющиеся
на графитовом (платиновом) электроде**

Соединение	Фоновый элемент	$E_{1/2}$, В
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 рас- твор pH 4	0,6
Тиодиуксусная кислота	Ацетатный буферный рас- твор pH 4—6	~ 1,0

используют либо хемосорбцию, либо сшивку модификатора с поверхностью электрода ковалентной 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) поверхности. Высокая плотность π -электронов способствует сильному хемосорбционному взаимодействию, особенно 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 примесей. Кроме того, вследствие усиления адсорбционных свойств поверхности на модифицированных электродах можно проводить предварительное концентрирование определяемого компонента и тем самым повышать чувствительность его определения.

Угольный пастовый электрод, модифицированный фталоцианином 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 нМ для щавелевой кислоты (при потенциале электрода +0,75 В) и менее 1 нМ для α -кетокислот.

В этом случае в результате модифицирования удалось выполнить основное требование к электроду в электрохимическом датчике — обеспечить сравнительно низкий потенциал окисления детектируемых веществ.

Метод инверсионной вольтамперометрии пригоден для определения, вплоть до 10^{-9} – 10^{-10} М, многих неорганических и органических веществ. Для улучшения соотношения I_F/I_C в этом методе используют предварительное концентрирование определяемого вещества на поверхности индикаторного электрода. Электролиз 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 ведут в течение строго контролируемого времени (≤ 15 мин). При этом выделяется пропорциональная анализируемому веществу, хорошо воспроизводящаяся при соблюдении условий эксперимента постоянная.

По истечении заданного времени электролиза выключают мешалку и позволяют раствору в течение нескольких секунд успокоиться. После этого включают развертку потенциала и регистрируют вольтамперограмму (рис. 10.49).

Если в процессе электролиза определяемое вещество накапливали в виде продукта восстановления (например, $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$), то при развертке потенциала регистрируют анодный ток окисления полученного продукта:

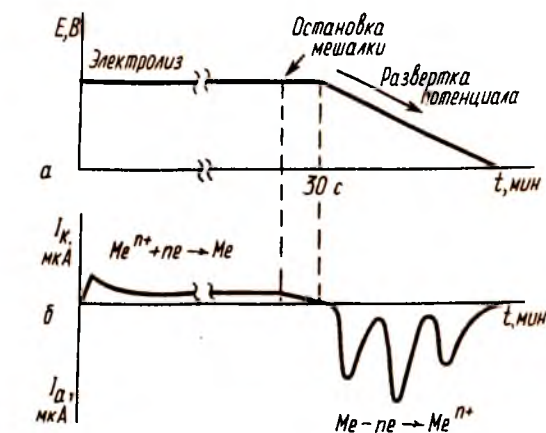
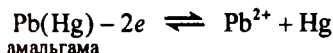


Рис. 10.49. Развертка потенциала (а) и изменение тока (б) при регистрации анодной инверсионной вольтамперограммы на стационарном ртутном электроде



Этот вариант метода называют *анодной инверсионной вольтамперометрией*.

Существует второй вариант метода — *катодная инверсионная вольтамперометрия*. В этом случае вещество концентрируют на электроде в виде продукта окисления. Например, марганец можно концентрировать в виде MnO_2 при потенциале предельного тока окисления марганца (II) до марганца (IV). Включив развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта.

Ртутный электрод в виде висящей капли применяют для определения ионов металлов, хорошо растворимых в ртути (Tl, Cu, Cd, Pb, Zn, In), или анионов, образующих малорастворимые соединения со ртутью (S^{2-} , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^-).

На поверхности графитовых и стеклоуглеродных электродов можно концентрировать ионы многих металлов, восстанавливающиеся при не слишком высоких потенциалах. Пленочные ртутно-графитовые электроды позволяют получать более воспроизводимые результаты, чем электроды из чистого графита. Преимущество пленочных электродов перед стационарным капельным ртутным электродом состоит в том, что сконцентрированный в течение одного и того же времени металл собирается в тонком слое ртути, покрывающей графит. В процессе анодного растворения практически весь сконцентрированный металл переходит в раствор, тогда как заметная часть металла диффундирует в глубь ртутной капли и не участвует в процессе анодного растворения.

Для определения нескольких веществ при совместном присутствии

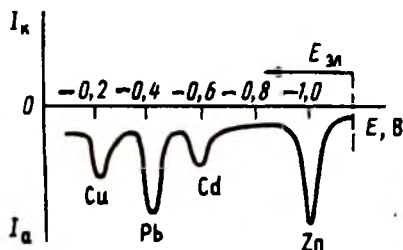


Рис. 10.50. Анодная инверсионная вольтамперограмма образца речной воды, содержащей 0,5 мкг/л кадмия, 5 мкг/л меди и по 15 мкг/л цинка и свинца (предварительный электролиз проводили при $-1,2$ В на пленочном ртутно-графитовом электроде в течение 5 мин)

электролиз ведут при потенциале предельного тока наиболее трудно восстанавливающегося вещества. При правильном выборе фонового электролита на инверсионной вольтамперограмме наблюдают раздельные пики компонентов смеси. Для примера на рис. 10.50 приведена анодная инверсионная вольтамперограмма образца речной воды, содержащей следовые количества меди, кадмия, свинца и цинка.

Большой интерес для аналитиков представляет современная разновидность инверсионной вольтамперометрии — *адсорбционная инверсионная вольтамперометрия*. Этот метод основан на предварительном адсорбционном концентрировании 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 стационарный ртутный электрод, и электроды из угольных материалов. Особенно хороши для этих целей химически модифицированные электроды: наличие 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. Ус-

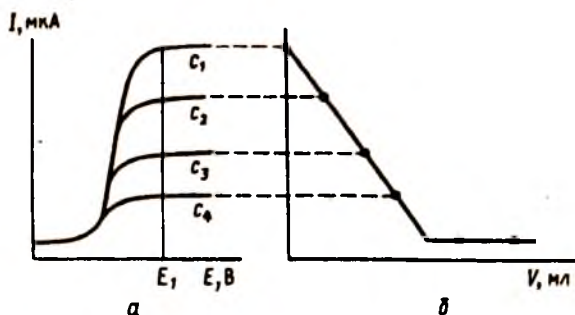


Рис. 10.51. Вольтамперограммы (*а*) электроактивного вещества при концентрациях $c_1 > c_2 > c_3 > c_4$ и кривая амперометрического титрования (*б*) этого вещества при потенциале индикаторного электрода E_1

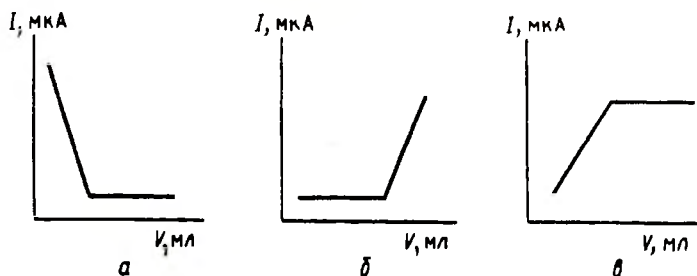


Рис. 10.52. Возможные формы кривых амперометрического титрования для случаев, когда электроактивно определяемое вещество (а), титрант (б) и продукт реакции (в)

тановим 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 капаящем ртутном электроде. Из-за 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 капаящий 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. Тем не менее с помощью капаящего ртутного электрода можно выполнить целый ряд определений. Например, титровать никель (II) раствором диметилглиоксима. Этот случай интересен тем, что способностью восстанавливаться на ртутном электроде обладает не только никель (II), но и диметилглиоксим. На фоне аммиачного буферного раствора с pH 8—10, т. е. в условиях количественного осаждения никеля диметилглиоксимом, никель образует волну с $E_{1/2} = -1,2$ В, а диметилглиоксим — волну с $E_{1/2} = -1,55$ В. Поэтому вид кривой титрования будет зависеть от выбранного потенциала (рис. 10.53). Если титрование проводить при $-1,3$ — $-1,4$ В, т. е. в условиях, когда электроактивен только никель, то получится кривая, изображенная на рис. 10.53, а. При титровании же при потенциале $-1,85$ В ток до достижения конечной точки титрования будет уменьшаться

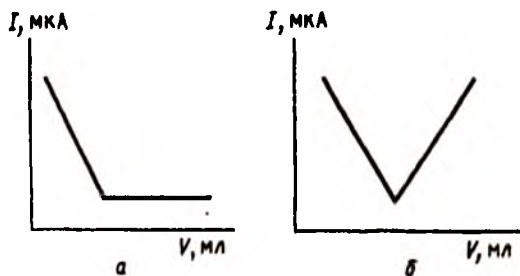


Рис. 10.53. Кривые амперометрического титрования никеля (II) диметилглиоксимом в зависимости от потенциала капаящего ртутного электрода:
 а — $E = -1,4$ В; б — $E = -1,85$ В

по мере уменьшения концентрации никеля, но затем начнет расти с увеличением концентрации избытка диметилглиоксима, поскольку при этом потенциале электроактивен и титрант. В этом случае кривая титрования будет подобна изображенной на рис. 10.53, б.

Титрованию предшествует вольтамперометрическое исследование, в результате которого устанавливают условия титрования. Прежде всего необходимо 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 рН (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).

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 со-

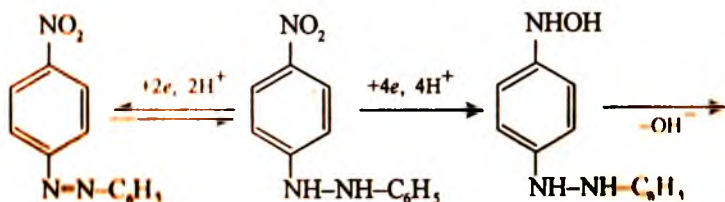
пряженными двойными и тройными связями, многоядерные углеводороды, галогенопроизводные кислоты, пероксиды. Электроактивность этих соединений обусловлена наличием одной или нескольких функциональных групп, восстанавливающихся в интервале потенциалов поляризации ртутного электрода.

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 М NaOH	РКЭ	-1,0	CrO_4^{2-}
SO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$	0,1 М CH_3COOH	РКЭ	-0,8	Pb(II)
MoO_4^{2-}		0,1 М CH_3COONa			
Al(III)	8-Оксихинолин	Ацетатный буферный раствор, pH 3,5	РКЭ	-1,45	8-Оксихинолин
Zn(II)	$K_4Fe(CN)_6$	0,1 М 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 М HCl	Pt	+0,9	ЭДТА
Реакции окисления — восстановления					
Fe(II)	$K_2Cr_2O_7$	1 М HCl	Pt	+1,0	Fe(II)
Fe(II)	Ce(IV)	1 М H_2SO_4	Pt	+1,2	Ce(IV)
Fe(III)	Аскорбиновая кислота	1 М H_2SO_4	Pt	+0,59	Аскорбиновая кислота

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 *n*-нитротолуенола до конечного продукта (*n*-диаминотолуенола) перенос электронов в водной среде происходит по следующей схеме:



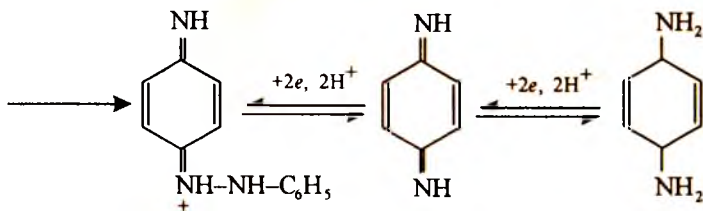
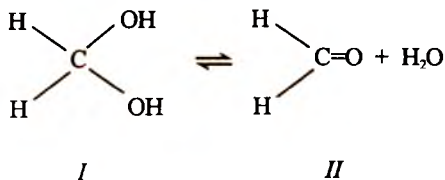


Схема включает как обратимые, так и необратимые стадии.

2. Большинство электродных реакций восстановления органических соединений протекает с участием ионов водорода. Поэтому величина $E_{1/2}$ является функцией pH раствора. Если буферная емкость раствора недостаточна, в приэлектродном слое может произойти существенное изменение pH, что неизбежно осложнит протекание электродного процесса и интерпретацию данных. В хорошо забуференных растворах высоты волн на полярограммах обычно линейно зависят от концентрации органического соединения и поэтому пригодны в аналитических целях. Для повышения растворимости органических соединений часто применяют или неводные растворители, например диметилформамид, или водно-органические смеси, например вода — диоксан или вода — спирт. Такие смеси сохраняют многие особенности водных растворов и позволяют в качестве электрода сравнения использовать водный насыщенный каломельный электрод.

3. Очень часто при восстановлении органических соединений предельные токи не являются диффузионными. Одна из причин заключается в том, что электроактивная форма соединения образуется в результате химической реакции, протекающей в непосредственной близости от поверхности электрода. Если эта реакция протекает медленно, то предельный ток будет определяться ее скоростью и называться кинетическим. Например, формальдегид в водных растворах присутствует в основном в виде полярографически неактивной 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:



Предельный кинетический ток в соответствии с уравнением

$$I_k = km^{2/3}t^{2/3}k'c_I,$$

где k — численная константа; m — скорость вытекания ртути; t — время жизни капли; c_I — концентрация неактивной формы, зависит от константы скорости реакции дегидратации k' . Из уравнения видно, что в отличие от диффузионного кинетический ток не зависит от высоты ртутного столба. Поскольку температур-

ный коэффициент для кинетического тока намного выше, чем для диффузионного, необходимо использовать термостатированную ячейку.

Как правило, или исходное органическое соединение, или продукты его частичного или полного восстановления адсорбируются на поверхности ртутного электрода. Поэтому часто наблюдаются адсорбционные токи, величина которых определяется количеством адсорбированного на электроде деполаризатора. 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 деполаризатора наблюдается в значительно более узком интервале, чем для диффузионных токов.

Ранее было показано, что способность многих электрохимически неактивных органических соединений адсорбироваться на ртутном электроде используют для устранения полярографических максимумов.

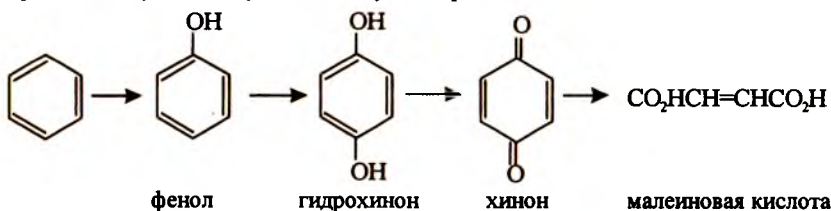
Многие органические соединения, а также их комплексы с переходными элементами снижают перенапряжение водорода на ртутном электроде. В результате возникают каталитические водородные токи, величина которых в строго контролируемых условиях пропорциональна концентрации катализатора — вещества, снижающего 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 электрохимически неактивной частью молекулы и является источником информации о реакционной способности соединения. Эмпи-

рические правила о взаимосвязи $E_{1/2}$ со строением молекулы были сформулированы еще в 30-х годах: во-первых, восстановление идет тем легче, чем длиннее система сопряженных связей (это четко прослеживается, например, для альдегидов общей формулы $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ 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 многих случаях удастся, не используя дорогих химических реактивов, получить продукт высокого качества. По данным 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 пригодны металлы со средним перенапряжением водорода (платина, никель, вольфрам) и органическое вещество будет в основном восстанавливаться адсорбированным на электроде атомарным водородом. Если величина $E_{1/2}$ лежит в интервале $-1,0-1,7$ В, катод нужно делать из металла с высоким перенапряжением водорода (ртуть, таллий, свинец); в этом случае наблюдается замедленный разряд ионов водорода и восстановление органического вещества атомарным водородом маловероятно.

В электросинтезе можно использовать и реакции электроокисления. Например, малеиновую кислоту можно получить при окислении бензола:



10.5. Другие электрохимические методы

Хотя бы краткого упоминания заслуживают кондуктометрия и электрогравиметрия.

10.5.1. Кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора. Электропроводностью называют ве-

личину, обратную электрическому сопротивлению R . Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или сименс (См). Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I рода сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами d и обратно пропорционально площади их поверхности A

$$R = \rho \frac{d}{A},$$

где ρ — удельное сопротивление ($\text{Ом}\cdot\text{см}$). При $d=1$ см и $A=1$ см^2 имеем $R=\rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см^3 раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью $\kappa = 1/\rho$. Удельная электропроводность ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) численно равна току (в А), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу 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 движения одинаково заряженных ионов 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 константу Фарадея и имеет размерность $\text{См}\cdot\text{см}^2$ (моль-эquiv). Под эквивалентом здесь подразумевается частица с единичным зарядом, например K^+ , Cl^- , $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$, $\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$.

Эквивалентная электропроводность (подвижность) уменьшается с повышением концентрации раствора. При повышении концентрации электролита увеличивается ионная сила и скорость движения ионов уменьшается за счет межионных взаимодействий. При нулевой концентрации (бесконечное разбавление) подвижности ионов становятся постоянными и максимальными и эквивалентная электропроводность раствора электролита λ^0 при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей ионов:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0,$$

отнесенных к единичному заряду.

Так как при концентрации электролита c моль-эquiv/л в 1 см^3 содержится $1\cdot 10^{-3} c$ моль-эquiv, то удельная и эквивалентная электропроводность электролита λ связаны соотношением

$$\kappa = 1\cdot 10^{-3} c \lambda$$

и, следовательно, удельная электропроводность, определяемая суммой вкладов всех ионов, равна

$$\kappa = 1\cdot 10^{-3} A/d \sum \lambda_i c_i, \quad (10.15)$$

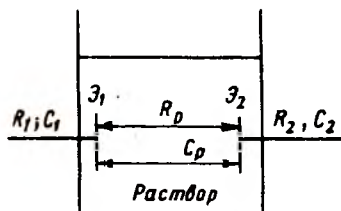
где c_i — концентрация i -го иона, моль-эquiv/л; λ_i — эквивалентная электропроводность i -го иона, $\text{См}\cdot\text{см}^2/(\text{моль}\cdot\text{эquiv})$; A — площадь поверхности электродов, см^2 ; d — расстояние между электродами, см.

Величины λ_i , полученные экстраполяцией при бесконечном разбавлении и отнесенные к одному заряду, приводят в справочных таблицах. В табл. 10.10 даны величины λ_i для некоторых ионов при 25 °С.

Т а б л и ц а 10.10. Эквивалентная электропроводность ионов при бесконечном разбавлении и 25 °С
[См·см²/(моль·эquiv)]

Катион	λ_+^0	Анион	λ_-^0
H ⁺	349,8	OH ⁻	199,0
K ⁺	73,5	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	80,0
NH ₄ ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	69,5	I ⁻	76,8
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	68,0	Cl ⁻	76,4
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	63,9	NO ₃ ⁻	71,4
Ag ⁺	61,9	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	69,8
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	59,5	ClO ₄ ⁻	67,3
Na ⁺	50,1	HCO ₃ ⁻	44,5

Ячейка для измерения электропроводности состоит из двух платиновых электродов Э₁ и Э₂, впаянных в стеклянный сосуд, в который помещают анализируемый раствор (рис. 10.54). Электрический эквивалент этой ячейки (см. рис. 10.2) состоит из активного сопротивления раствора между электродами R_p , сопротивлений проводников R_1 и R_2 , а также параллельно включенных емкостей двойного слоя на электродах C_1 и C_2 и межэлектродной емкости C_p . 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

$$C \sim A/l \quad \text{и} \quad R_C = 1/(\omega C),$$

Рис. 10.54. Ячейка для кондуктометрических измерений

где C — емкость; ω — частота переменного тока, следует, что ем-

кость 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_p будет мала, а сопротивление этого конденсатора R_C будет велико по сравнению с сопротивлением раствора R_p . Поэтому ток будет проходить только через R_p и при таких условиях ячейка пригодна для измерения активного сопротивления раствора, следовательно, его удельной электропроводности.

Активное сопротивление R_p можно измерить с помощью моста Уитстона (рис. 10.55). Он состоит из четырех сопротивлений: измеряемого сопротивления R_p , калиброванного магазина сопротивлений R и двух сопротивлений на концах проволоочного 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

$$\frac{R}{r_1} = \frac{R_p}{r_2} \quad \text{и} \quad R_p = \frac{Rr_2}{r_1}, \quad \kappa = \frac{r_1}{Rr_2}.$$

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°C, поэтому измерения рекомендуется проводить в термостатированной ячейке.

Удельная электропроводность и измеренное активное сопротивление связаны соотношением

$$\kappa = \frac{\theta}{R_p},$$

поэтому нужно знать константу ячейки θ . Ее можно определить, измерив сопротивление раствора с известной удельной электропроводностью, например, 1 М КСl, для которого при 18° С $\kappa = 0,09827 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

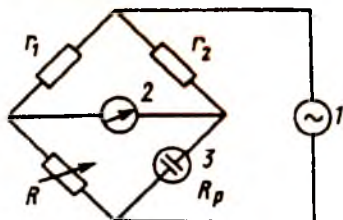


Рис. 10.55. Мост Уитстона:

1 — источник переменного тока;

2 — индикатор тока; 3 — ячейка

Различают прямую и косвенную кондуктометрику, 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.

Для примера рассмотрим кондуктометрическое титрование сильной кислоты HCl сильным основанием. По мере добавления титранта NaOH в анализируемый раствор

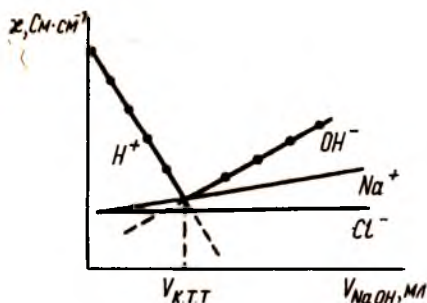
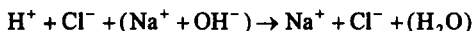


Рис. 10.56. Кривая кондуктометрического титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия и вклад отдельных ионов в электропроводность раствора

удельная электропроводность начнет резко снижаться, так как ионы водорода будут замещаться гораздо менее подвижными ионами натрия (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. 10.56, 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 безэталоным 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 $0,059 \text{ В/н}$. 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 $0,3 \text{ В}$, а двухзарядных ионов — $0,1 \text{ В}$. Так, последовательное определение компонентов медного сплава можно проводить при электролизе нейтрального щавелевокислого раствора: при $-0,2 \text{ В}$ на катоде выделяется только медь, если после выщелачивания электрода повысить потенциал до $-0,4 \text{ В}$, то начнется осаждение висмута, а при $-0,6 \text{ В}$ — осаждение свинца. Если раствор после выделения меди, висмута и свинца подкислить, то оксалатный комплекс олова разрушится и при $-0,65 \text{ В}$ 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 зависит наклон полярограммы?
21. При каких условиях предельный ток является диффузионным? Назовите отличительные признаки диффузионного тока.
22. Почему полярографические максимумы I рода исчезают при добавлении в раствор поверхностно-активных веществ?
23. Почему классическая полярография не позволяет определять концентрации веществ ниже 10^{-5} М?
24. Какими способами можно улучшить соотношения аналитический сигнал/шум в вольтамперометрии?
25. За счет чего достигается увеличение фарадеевского тока в условиях осциллографической полярографии?
26. Почему в импульсной полярографии измерение тока рекомендуется проводить в конце наложения 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 капаящего ртутного?

19. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии и чем обусловлена высокая чувствительность метода?
20. Как выбирают условия проведения амперометрического титрования? Почему графитовый или платиновый электрод в амперометрическом титровании используют чаще, чем ртутный капаяущий?
21. От чего зависит вид кривой амперометрического титрования?
22. В чем различие прямой и косвенной кондуктометрии? Какой метод более селективен? Почему?
23. В каком современном методе анализа используют кондуктометрические детекторы?
24. Чем обусловлена принципиально высокая разрешающая способность электрогравиметрии?
25. Какие факторы влияют на воспроизводимость результатов в электрогравиметрии?

Глава 11. Спектроскопические методы

11.1. Общие положения

К спектроскопическим методам анализа относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения (рис. 11.1).

Электромагнитное излучение или свет могут быть описаны двумя способами. Первый исходит из *волновой природы света* и необходим для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, этот способ применяют также для объяснения процессов интерференции, дифракции и преломления света. Второй способ исходит из *корпускулярной природы света* и объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

По Максвеллу, электромагнитная волна может быть представлена как переменное электрическое поле, связанное с магнитным полем (рис. 11.2). Взаимодействие волны с окружающей средой можно рассматривать, используя как электрический, так и магнитный векторы. Ниже перечислены некоторые характеристики, вытекающие из волновой природы света.

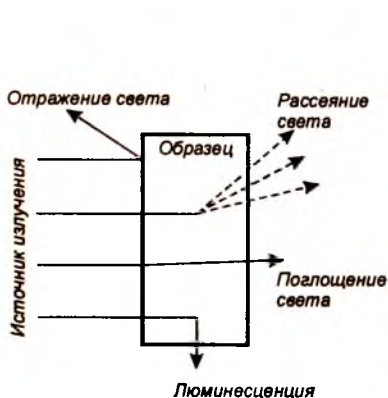


Рис. 11.1. Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

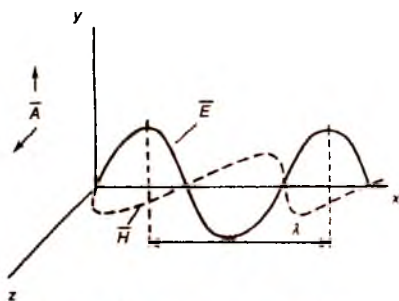


Рис. 11.2. Схематическое изображение электромагнитной волны:

$\vec{A}$ — амплитуда; $\vec{E}$ — вектор электрического поля; $\vec{H}$ — вектор магнитного поля; x — направление распространения волны

Длина волны λ — расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Для измерения длины волны используют единицу системы СИ — метр (м) или подходящие для данного диапазона кратные единицы: нанометр ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), микрометр ($1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$). Вне-системная единица ангстрем ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$), в настоящее время не рекомендуется к применению, но тем не менее часто применяется.

Частота ν — число раз в секунду, когда электрическое (или магнитное) поле достигает своего максимального положительного значения. Для измерения частоты используют единицу системы СИ — герц ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$) или кратные ей: мегагерц ($1 \text{ МГц} = 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$), гигагерц ($1 \text{ ГГц} = 1 \cdot 10^9 \text{ Гц}$). Длина волны электромагнитного излучения связана с его частотой соотношением:

$$\lambda = c/\nu, \quad (11.1)$$

где c — скорость света в данной среде.

Волновое число $\bar{\nu}$ — число длин волн, укладывающихся в единицу длины,

$$\bar{\nu} = 1/\lambda. \quad (11.2)$$

Измеряют волновое число чаще всего в обратных сантиметрах см^{-1} .

Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается уравнением Планка:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}, \quad (11.3)$$

где ΔE — изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией $h\nu$ (h — постоянная Планка).

В системе СИ энергию измеряют в джоулях ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$). В спектроскопии для измерения энергии электромагнитных квантов обычно используют внесистемную единицу — электрон-вольт ($1 \text{ эв} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

Таким образом, все четыре величины — E , ν , λ и $\bar{\nu}$ — связаны между собой. Каждую из них можно рассматривать в качестве характеристики энергии квантов электромагнитного излучения. При этом величины ν и $\bar{\nu}$ связаны с энергией прямо пропорционально: $E = h\nu$, $E = hc\bar{\nu}$, а величина λ обратно пропорциональна: $E = hc/\lambda$. Численные значения констант, необходимых для перехода от одних энергетических характеристик к другим, составляют:

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с};$$

$$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \text{ (для вакуума)}.$$

В спектроскопии также требуется сопоставление энергии квантов электромагнитного излучения с энергией теплового движения частиц при

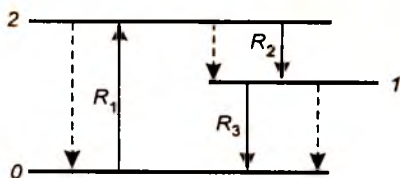


Рис. 11.3. Схематическое изображение элементарной системы: сплошными стрелками обозначены излучательные переходы и пунктиром — безизлучательные; возбуждению соответствуют стрелки, направленные вверх; потере энергии возбуждения — стрелки, направленные вниз

данной температуре. Для расчета энергии теплового движения необходимо знание постоянной Больцмана $k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹.

Электромагнитный спектр.

Поглощение энергии происходит при возбуждении элементарной системы (ядерной, атомной или молекулярной) и переходе ее с более низкого энергетического уровня на более высокий (рис. 11.3, переход R_1)

При переходе элементарной системы из более высокого энергетического

состояния в более низкое часть поглощенной энергии излучается в виде света (рис. 11.3, переходы R_2 и R_3). Если система была возбуждена светом, то ее излучение называют фотолюминесценцией (или просто люминесценцией); если рентгеновским излучением, то рентгеновской флуоресценцией.

Нерадиационное возбуждение элементарной системы, сопровождающееся последующим излучением света, можно осуществить различными способами: термическим путем в высокотемпературных газах и плазмах, например в пламени, искре, дуге; посредством химических реакций, электронным пучком и др. Отметим, что испускание может быть спонтанным (самопроизвольным), т. е. происходящим в отсутствие воздействий внешнего излучения, только в силу внутренних закономерностей, присущих атомам и молекулам. Испускание может быть и вынужденным, происходящим под действием внешнего излучения. Поэтому поглощение всегда является вынужденным.

Приведем также некоторые основные соотношения, используемые в спектроскопии.

Больцмановское распределение атомов или молекул по состояниям характеризуется формулой

$$\frac{N_j}{\sum_i N_i} = \frac{g_j \exp(-E_j/kT)}{\sum_i g_i \exp(-E_i/kT)}, \quad (11.4)$$

где N_j — число атомов или молекул, находящихся в j -м энергетическом состоянии; g_j — статистический вес j -го состояния; E_j — энергия (Дж) j -го состояния (другие члены приведены для основного состояния i). Формула Больцмана полезна для определения относительного числа атомов или молекул, находящихся в данном состоянии (j) по сравнению с

числом атомов или молекул, находящихся во всех других состояниях или в некотором другом состоянии.

Излучательные переходы между энергетическими уровнями происходят с определенными вероятностями. Вероятность спонтанного излучения A_{ul} (с^{-1}) энергии, в результате которого система переходит с верхнего энергетического уровня u на нижний l , связана с вероятностью вынужденного излучения B_{ul} [измеряют в $\text{с}^{-1}/(\text{Дж}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^{-3})$] следующим образом:

$$A_{ul} = \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right) B_{ul}. \quad (11.5)$$

Вероятность вынужденного излучения (вынужденное излучение, как и вынужденное поглощение, т. е. радиационное возбуждение флуоресцентного излучения, зависит от наличия внешней радиации) связана с вероятностью вынужденного поглощения B_{lu} следующим образом:

$$B_{lu} g_l = B_{ul} g_u, \quad (11.6)$$

где g_l и g_u — относительные статистические веса верхнего (u) и нижнего (l) уровней.

В соответствии с уравнением (11.5) в ультрафиолетовой и видимой областях спонтанное излучение значительно превышает вынужденное излучение, так как $A_{ul}/B_{ul} \sim \nu^3$, и, следовательно, для УФ — видимого излучения $A_{ul} \gg B_{ul}$. В химических пламенах и высокотемпературных плазмах, таких, как дуга, искра, плазменный факел и т. п., в которых температура источника гораздо выше температуры окружающей среды (атмосферы), вероятность спонтанного излучения значительно выше, чем вероятность вынужденного излучения, т. е. $A_{ul} n_u \gg B_{ul} n_u$. Вынужденное излучение становится существенным, если используют источники с исключительно высокой яркостью излучения (например, лазеры). Однако спонтанное излучение будет по величине близко к вынужденному излучению в более длинноволновом диапазоне, например в инфракрасной и микроволновой областях спектра. В результате в абсорбционной спектроскопии, где величина сигнала зависит от разницы в заселенности верхнего и нижнего уровней, сигнал поглощения велик в оптическом диапазоне (УФ — видимый — ИК) и мал в микроволновом и радиочастотном диапазонах электромагнитного спектра.

Еще один важный термин — *сила осциллятора f* . Этот термин появился на ранних стадиях развития спектроскопии для описания числа электронов в расчете на один атом, участвующих в излучательных переходах. Хотя с появлением квантовой теории излучения этот термин потерял свое первоначальное значение, он все еще применяется спектроскопистами и существуют таблицы значений силы осциллятора для различных атомов и различных переходов. Связь между f_{ul} и A_{ul} определяется выражением:

$$f_{ul} = A_{ul} \lambda_{ul}^2 \left(\frac{mc}{8\pi^2 e^2} \right) \quad (11.7)$$

и, кроме того,

$$f_{ul} g_u = f_{lu} g_l. \quad (11.8)$$

С вероятностью перехода связана одна из важнейших характеристик возбужденных состояний — их *время жизни*. Время жизни τ обратно пропорционально вероятности спонтанного излучения A_{ul}

$$\tau \sim 1/A_{ul}. \quad (11.9)$$

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр. *Спектр* — (от лат. spectrum — представление) — совокупность различных значений, которые может принимать данная физическая величина. Спектр может быть непрерывным и дискретным.

В спектроскопических методах анализа под электромагнитным спектром понимают функцию распределения фотонов по энергиям — зависимость между энергией кванта и числом квантом, обладающих этой энергией*. Различные выражения энергии квантов в спектроскопических методах мы рассмотрели выше. Число квантов также можно выразить поразному. Для процессов поглощения (абсорбционных) в аналитической химии чаще всего используют оптическую плотность A , реже — связанную с ней величину пропускания T (их точное определение и соотношение подробнее см. разд. 11.6.1). В процессах излучения (эмиссионных и люминесцентных) используют яркость — мощность излучения на единицу телесного угла (обычно называемую интенсивностью I), выражаемую, как правило, в условных, относительных единицах.

Графически электромагнитный спектр можно изобразить в виде кривой, по оси абсцисс которой отложена одна из величин, характеризующих энергию квантов, а по оси ординат — интенсивность излучения (процессы эмиссии и люминесценции), либо оптическую плотность A (процессы абсорбции).

Процессы поглощения и испускания являются квантовыми, поэтому в соответствии с уравнением (11.3) спектры следовало бы изображать как функции волнового числа. Однако в методах молекулярной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии в УФ- и видимой областях в большинстве случаев применяют длину волны. Это объясняется тем, что большинство монохроматоров проградуировано в длинах волн и, кроме того, линейная дисперсия в приборах с дифракционными решетками (см. разд. 11.4), выраженная через длины волн, не зависит от длины волны.

* Под это определение не попадает масс-спектр, и поэтому масс-спектрометрию, несмотря на название метода, не относят к спектроскопическим методам.

Это значит, что если спектр сканируют при вращении решетки монохроматора с постоянной скоростью, то спектр автоматически регистрируется на диаграмме в линейной шкале длин волн. Если барабан призменного монохроматора вращается с постоянной скоростью, то спектр не получается линейным ни в длинах волн, ни в волновых числах. Однако в волновых числах спектр для некоторых целей более удобен. В ИК-спектроскопии электромагнитное излучение практически вообще не представляют в единицах длин волн. Вероятно это связано с тем, что данная спектральная область соответствует колебательным процессам, и ее логичнее представлять в единицах, обратно пропорциональных длине, т. е. в обратных сантиметрах — волновых числах. В ИК-спектроскопии их часто называют частотами, имеющими размерность обратные сантиметры. Отметим, что в аналитической молекулярной спектроскопии — спектрофотометрии и люминесценции практически всегда используют нанометры.

11.2. Классификация спектроскопических методов

Электромагнитное излучение при взаимодействии с веществом может вызывать в нем процессы разнообразной физической природы, используемые в методах химического анализа. Общий характер этих процессов зависит от энергии фотонов. Следовательно, для классификации методов анализа весь диапазон энергий электромагнитных квантов целесообразно разделить на области, соответствующие тому или иному физическому процессу.

В табл. 11.1 указаны основные области электромагнитного излучения, используемые в химическом анализе, диапазоны величин, характеризующих энергию фотонов (в качестве единой меры выбрана длина волны; приведены также другие величины, традиционно используемые в данном методе) и характер соответствующих физических процессов. Спектральные диапазоны не имеют четко очерченных границ, т. е. деление всего спектра на диапазоны достаточно условно.

Спектроскопические методы подразделяют также на *атомные* и *молекулярные*. Это деление для аналитика принципиально, поскольку в методах атомной спектроскопии мы всегда имеем дело с узкими линейчатыми спектрами, а в методах молекулярной спектроскопии — с широкими слабоструктурированными спектрами. И это в конечном итоге определяет возможность их применения в химическом анализе и требования к измерительной аппаратуре — спектральным приборам.

Таблица 11.1. Области энергий электромагнитного излучения, соответствующие им методы анализа и процессы, лежащие в их основе

Область (метод)	Характеристика энергии квантов		Процесс
	λ , м	другие величины	
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	$10^1—10^{-1}$	$\nu — 10 \text{ МГц}—1 \text{ ГГц}$	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая	$10^{-1}—10^{-3}$	$\bar{\nu} — 0,1—10 \text{ см}^{-1}$	Изменение вращательных состояний
Оптическая УФ видимая	$10^{-6}—10^{-8}$	$\lambda = 400—200 \text{ нм}$ $\lambda = 750—400 \text{ нм}$	Изменение состояний валентных электронов
инфракрасная (ИК, КР)	$10^{-3}—10^{-6}$	$\bar{\nu} — 10—13000 \text{ см}^{-1}$	Изменение колебательных состояний
Рентгеновская	$10^{-8}—10^{-10}$	$E — 0,1—100 \text{ КэВ}$	Изменение состояний внутренних электронов
Гамма-излучение (ядерно-физические)	$10^{-10}—10^{-13}$	$E — 0,01—10 \text{ МэВ}$	Ядерные реакции

В противоположность представлению энергетических уровней в виде тонких линий (см. рис. 11.3) наблюдаемые экспериментально спектральные линии имеют конечную ширину. Очевидная причина — ограниченная разрешающая способность прибора (см. разд. 11.4), в силу чего на фотоприемник попадают фотоны не одной энергии, а фотоны, энергия которых изменяется в некотором диапазоне. Эти причины приводят к наблюдаемому уширению спектральных линий, величина которого зависит от аппаратной функции спектрального прибора. Однако существуют и фундаментальные причины уширения спектральных линий.

Естественное уширение обусловлено *принципом неопределенности Гейзенберга*, которое для нашего рассмотрения можно записать как

$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi. \quad (11.10)$$

Отсюда следует, что величина ΔE не может быть измерена точнее, чем $h/2\pi t$, где t — время жизни возбужденного состояния. Для УФ-, видимого диапазона длин волн оно равно 10^{-8} с и естественное уширение составляет 10^{-5} нм.

Доплеровское уширение. При движении источника излучения к наблюдателю (приемнику излучения) частота излучения увеличивается, при движении от наблюдателя — уменьшается. Этот эффект известен как *эффект Доплера*. Излучающие или поглощающие частицы вследствие наличия у них тепловой энергии совершают хаотические движения во всех направлениях относительно приемника излучения. Это приводит к уширению спектральных линий, прямо пропорциональному $\sqrt{T}$, где T — абсолютная температура объекта. При комнатной температуре величина доплеровского уширения составляет порядка $\sim 10^{-3}$ нм.

Лоренцевское (столкновительное или ударное) уширение. Столкновение возбужденных атомов или молекул с такими же или другими частицами, находящимися в основном состоянии, приводит к небольшим энергетическим возмущениям и уширению спектральных линий. В конденсированных средах оно составляет порядка $\sim 10^{-2}$ нм.

Другие фундаментальные типы уширения, включающие *эффекты Штарка и Зеемана*, еще менее значительны в большинстве спектроскопических методов. В сумме эти эффекты приводят к уширению линий в атомной спектроскопии на уровне тысячных долей нанометра.

Электронные спектры поглощения и излучение в УФ- и видимой областях дополнительно уширены за счет того, что полная энергия каждого состояния представляет собой сумму энергии электронного состояния $E_{эл}$, энергии колебания атомов $E_{кол}$, входящих в состав молекулы, и энергии ее вращения $E_{вр}$. При этом

$$E_{эл} > E_{кол} \gg E_{вр}.$$

На рис. 11.4 приведена двухуровневая схема электронно-колебательных состояний и переходов между ними в гипотетической молекуле (вращательные уровни ввиду их малого вклада в полную энергию не изображены). Число молекул на различных колебательных уровнях будет определяться распределением Больцмана [см. уравнение (11.4)].

При комнатной температуре и энергии колебательных квантов порядка 2000 см^{-1} доля молекул, находящихся на нижнем колебательном подуровне электронного состояния S_0 , составляет сотые доли процента. Как будет показано ниже (см. разд. 11.5.3), $S_1 \rightarrow S_0$ (флуоресценция) переходы происходят с нижнего колебательного подуровня возбужденного состояния S_1 . Поэтому уширение спектров поглощения будет определяться колебательными подуровнями S_1 -состояния, а

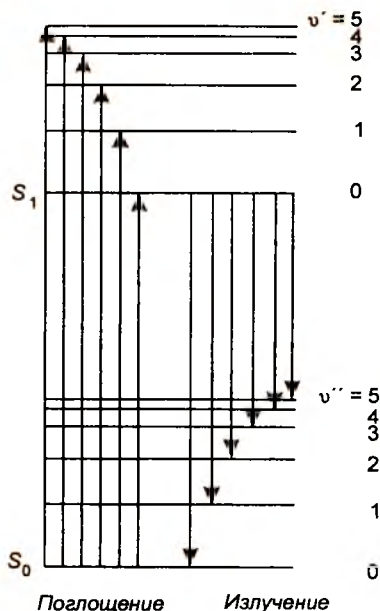


Рис. 11.4. Двухуровневая схема электронно-колебательных состояний и переходов между ними в гипотетической молекуле:

S_0 и S_1 — основное и возбужденное состояния соответственно; 0, 1, 2 и т. д. колебательные подуровни

испускания — колебательными подуровнями S_0 -состояния. Доля колебательной составляющей и в том и в другом случае порядка 10%.

Еще один тип классификации спектроскопических методов основан на зависимости измеряемого сигнала S от яркости источника излучения B . Измеряемый сигнал эмиссии (em) или люминесценции (lum) определяется выражением

$$S_{\text{em},\lambda} \text{ (или } S_{\text{lum},\lambda}) = K_0 \int_{\lambda_l}^{\lambda_u} B_{\text{em},\lambda} \text{ (или } B_{\text{lum},\lambda}) \times T_{\lambda} F_{\lambda} \gamma_{\lambda} d\lambda, \quad (11.11)$$

где K_0 — параметр оптической системы; T_{λ} — коэффициент пропускания всех оптических узлов; F_{λ} — аппаратная функция спектрометра; γ_{λ} — коэффициент чувствительности приемника; λ_u и λ_l — верхняя и нижняя границы спектральной полосы пропускания спектрометра (точное определение и физический смысл некоторых терминов будут рассмотрены в разд. 11.4).

Спектральные яркости эмиссии ($B_{\text{em},\lambda}$) и люминесценции ($B_{\text{lum},\lambda}$) могут быть рассчитаны теоретически. Их величина, а следовательно, и измеряемые сигналы ($S_{\text{em},\lambda}$ и $S_{\text{lum},\lambda}$) увеличиваются соответственно при увеличении температуры атомизатора и спектральной яркости источника излучения. Эти методы относятся к силовым, т. е. методам, в которых аналитический сигнал возрастает с увеличением доли поглощенной энергии.

В абсорбционных методах редко измеряют яркость $B_{A_{\lambda,s}}$, чаще — долю поглощенного излучения α_{λ_s}

$$\alpha_{\lambda_s} = \frac{B_{A_{\lambda,s}}}{\int_{\lambda_l}^{\lambda_u} B_{\lambda} d\lambda}, \quad (11.12)$$

где $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda} d\lambda$ — интегральная яркость источника излучения. Величина α_{λ} связана с оптической плотностью (см. разд. 11.6.1).

С увеличением (до определенных пределов) интегральной яркости источника излучения доля поглощенного излучения не изменится. В этом заключается принципиальное отличие эмиссионных и люминесцентных спектроскопических методов от абсорбционных.

Рассмотрев спектроскопические методы по энергии и видам анализа (атомного, молекулярного, см. табл. 11.1), можно заключить, что методы, основанные на излучении низких энергий (сопоставимых с энергиями химических связей или меньше их), являются методами молекулярного анализа (см. табл. 11.1). Методы же, использующие излучение высоких энергий, относятся к атомным (элементным).

Некоторые спектроскопические методы, в частности абсорбционную и люминесцентную спектроскопию в УФ-видимой области, с успехом используют и в молекулярном, и в атомном анализах. Ядерная гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия использует высокоэнергетическое гамма-излучение и тем не менее позволяет определять отдельные химические формы веществ.

Метод молекулярного анализа ЭПР применяют для определения элементов в тех степенях окисления, которые характеризуются наличием неспаренного электрона — V(IV), Mo(V), Cu(II) и других, а ЯМР — воды в органических и неорганических веществах.

В некоторых спектроскопических методах имеются ограничения на агрегатное состояние анализируемой пробы. Например, атомно-абсорбционную спектроскопию с пламенной атомизацией и атомно-флуоресцентную спектроскопию применяют только для анализа растворов; микроволновую спектроскопию — только для газов.

11.3. Использование спектров в аналитической химии

Спектры используют как для качественного (идентификация веществ), так и для количественного (определение содержания вещества) анализа.

Качественный анализ. Важнейшими характеристиками любого вещества являются положения (энергии, частоты, длины волн) максимумов линий (полос) в электромагнитном спектре. Они определяются только природой вещества и не зависят от его концентрации. Поэтому для идентификации веществ следует использовать спектральную ось абсцисс.

Важнейшим показателем «качества» спектра при этом является ширина линий (полос). Очевидно, что при значительном уширении линии различных компонентов могут сливаться (перекрываться), что затруднит или вообще сделает невозможным их идентификацию.

Количественный анализ. Для количественного анализа следует использовать интенсивность линий, т. е. спектральную ось ординат. Интенсивность (амплитуда) спектральной линии является функцией концентрации вещества, поэтому может использоваться в качестве аналитического сигнала. Для удобства в аналитической химии используют такую характеристику интенсивности спектральной линии, которая прямо пропорциональна концентрации вещества.

Для количественного анализа важнейшим показателем «качества» спектра тоже является ширина линий. При наложении спектральных линий компонентов значения их аналитических сигналов искажаются, что приводит к систематической погрешности определения.

Спектральные и физико-химические помехи в спектроскопических методах анализа

При рассмотрении систематических погрешностей, вызванных влиянием посторонних компонентов, сформулируем понятия аналитически активной и аналитически неактивной форм. Аналитически активной называют форму вещества, дающую аналитический сигнал. Например, при спектрофотометрическом определении железа тиоцианат-ионами аналитически активной формой является окрашенный комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$, интенсивно поглощающий при 495 нм. Другие формы железа, такие, как Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, Fe^{2+} и т. д., при этой длине волны практически не поглощают и аналитически неактивны.

Мешающие влияния в спектроскопических методах анализа проявляются в виде спектральных либо физико-химических помех.

При *спектральных помехах* мешающий компонент находится в аналитически активной форме и, таким образом, непосредственно вносит вклад в общую величину аналитического сигнала. Типичным случаем является наложение спектральных линий. Для устранения спектральных помех применяют следующие приемы:

химические — отделение мешающего (или определяемого) компонента или перевод его в аналитически неактивную форму (маскирование);

инструментальные — разделение сигналов определяемого и мешающего компонентов инструментальными средствами, если это возможно (например, модуляция светового потока источника излучения в атомной абсорбции);

математические — разделение вкладов компонентов в общую величину аналитического сигнала математическими средствами. Если взаимное влияние компонентов имеет аддитивный характер (т. е. при наложении линий их интенсивности просто суммируются), то такое разделение можно провести методами линейной алгебры. Однако применимость этого способа достаточно ограничена, поскольку при большом числе перекрывающихся спектральных линий резко возрастает случайная погрешность получаемых результатов. В случае неаддитивного взаимного влияния компонентов анализ многокомпонентных систем становится весьма затруднительным (хотя принципиально он возможен и в этом случае).

При химических помехах мешающий компонент аналитически неактивен и не формирует собственного аналитического сигнала. Однако он оказывает косвенное влияние, изменяя концентрацию аналитически активной формы определяемого вещества. Например, при атомно-абсорбционном определении кальция добавки фосфатов приводят к образованию трудно атомизирующихся соединений кальция и снижают концентрацию свободных атомов кальция, уменьшая интенсивность его спектральной линии. С такими помехами борются, как правило, химическими средствами, создавая условия, благоприятствующие образованию аналитически активной формы определяемого вещества (введением вспомогательных реагентов, варьированием кислотности среды, температуры и т. д.). Если систематическая погрешность, возникающая вследствие физико-химических помех, имеет мультипликативный (пропорциональный) характер, для ее устранения можно применить способ добавок. В случае же спектральных (аддитивных) помех способ добавок неприменим.

11.4. Спектральные приборы

Спектральные приборы предназначены для качественного и количественного анализа веществ на основании измерения и исследования их спектров в оптическом диапазоне длин волн (10^{-3} — 10^3 мкм). Принцип действия большинства спектральных приборов можно пояснить с помощью имитатора (рис. 11.5). Форма отверстия в равномерно освещенном экране 1 соответствует функции $f(\lambda)$, описывающей спектр. Отверстие в экране 2 соответствует функции $\alpha(\lambda - \lambda_1)$, описывающей способность спектрального прибора выделять из светового потока узкие участки $\delta\lambda$ в окрестности каждой λ' . Эту важнейшую характеристику спектральных приборов называют функцией пропускания, или *аппаратной функцией*, $\delta\lambda$ — ее шириной. Измерение спектра можно имитировать, регистрируя

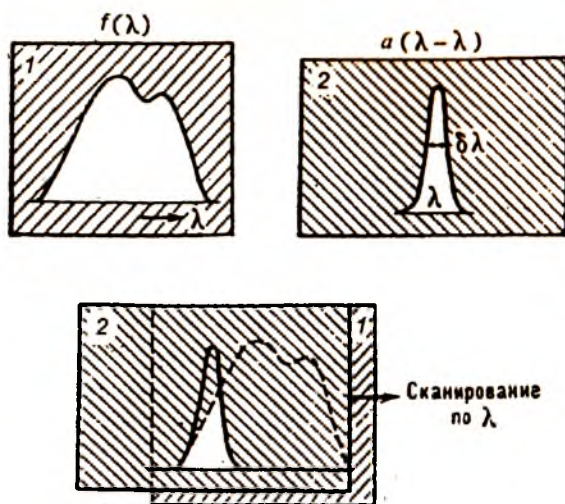


Рис. 11.5. Принцип действия спектральных приборов

изменение светового потока, проходящего через отверстие при сканировании экрана 1. Результат измерения описывается интегралом $F(\lambda) = \int \alpha(\lambda - \lambda_0) f(\lambda) d(\lambda)$, называемым сверткой функции f с функцией α . Чем меньше ширина аппаратной функции, тем точнее прибор передает истинный контур $f(\lambda)$. Тожество $F(\lambda) \equiv f(\lambda)$ достигается лишь при бесконечно узкой аппаратной функции.

11.4.1. Общая классификация методов спектрометрии

Классификация методов спектрометрии базируется на двух основных признаках — числе каналов и физических методах выделения λ в пространстве или времени. Наиболее распространенными являются методы пространственного разделения λ (селективной фильтрации), которые называются классическими. Контуров шириной $\delta\lambda$ символически изображают аппаратные функции. В одноканальных методах применяют сканирование (символ $\rightarrow$), в многоканальных сканирование отсутствует и измерение интенсивности излучения длин волн λ' , λ'' , λ''' производится одновременно.

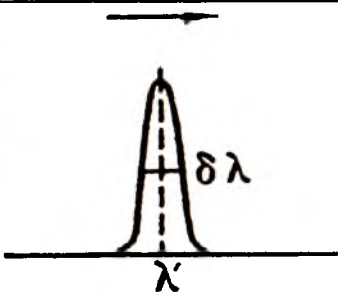
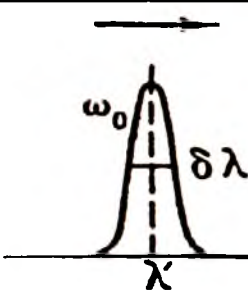
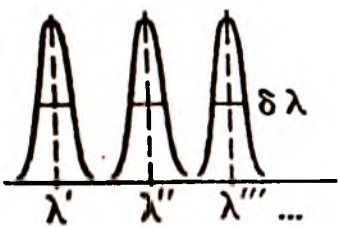
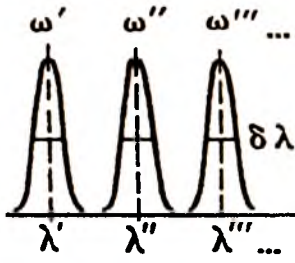
Принципиальной основой новых методов, получивших развитие с середины 60-х гг., является селективная модуляция, при которой функции

разделения λ переносятся из оптической части прибора в электрическую. Рассмотрим эти методы подробно.

Спектрометры с селективной фильтрацией

В одноканальных спектральных приборах (табл. 11.2) исследуемый поток со спектром $f(\lambda)$ посылается на *монохроматор*, который выделяет из потока некоторые интервалы $\delta\lambda$ в окрестности каждой λ' .

Таблица 11.2. Классификация методов спектрометрии по способам разделения волн

Способы разделения длин волн		
	Селективная фильтрация (классические методы)	Селективная модуляция (новые методы)
Одноканальные приборы	 Спектрометры с клиновыми фильтрами Спектрометры с монохроматорами Спектрометры Фабри—Перо	 Растровые спектрометры Спектрометры сисам
Многоканальные приборы	 Спектрометры с наборами фильтров Спектрометры с полихроматорами Спектрографы	 Мультиплекс-спектрометры Адамар-спектрометры Фурье-спектрометры

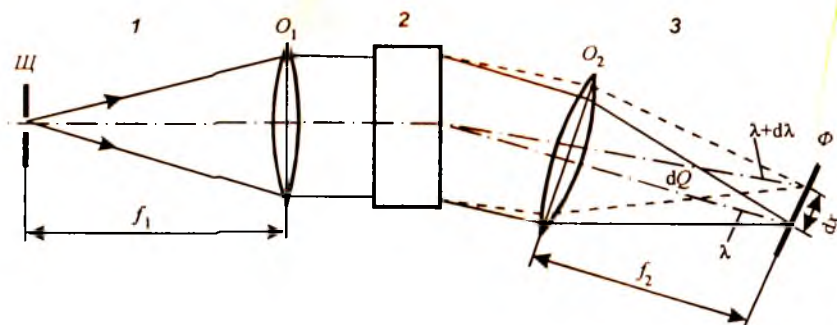


Рис. 11.6. Принципиальная оптическая схема спектрального прибора с пространственным разделением длин волн с помощью угловой дисперсии:

1 — коллиматор с входной щелью Щ и объективом O_1 с фокусным расстоянием f_1 ; 2 — диспергирующий элемент, обладающий угловой дисперсией $dQ/d\lambda$; 3 — фокусирующая система (камера) с объективом O_2 , создающим в фокальной плоскости Φ изображения входной щели в излучении разных длин волн с линейной дисперсией $dx/d\lambda$

Принципиальная оптическая схема такого прибора приведена на рис. 11.6. Разложение света призмой основано на зависимости угла φ отклонения луча, прошедшего через призму, от показателя преломления n , различного для разных длин волн.

Наиболее употребительны правильная призма с преломляющим углом $\alpha = 60^\circ$ (рис. 11.7, 1). Полуширина пропускания тем меньше, чем больше основание призмы. Разновидностью 60-градусной призмы является 30-градусная *призма Литтрова* (рис. 11.7, 2). Такую призму можно получить, разрезав надвое призму, изображенную на рис. 11.7, 1. Заднюю грань призмы покрывают слоем серебра, отражающим свет, так что излучение входит и выходит через одну и ту же грань. Такую призму часто применяют в автоколлимационных приборах, например, в спектрофотометре СФ-46.

Применяют и более сложные призмы, которые всегда являются комбинацией более простых. Например призма Корню, представляющая собой соединение на оптическом контакте двух прямоугольных призм с преломляющим углом $\alpha = 30^\circ$, вырезанных из лево- и правовращающего свет кварца (рис. 11.7, 3). Призма Резерфорда-Брунинга склеена из трех призм. Угловая дисперсия увеличивается за счет большого преломляющего угла $\alpha_2 = 100^\circ$ (рис. 11.7, 4). Центральную призму изготавливают из стекла (флинт) с большим показателем преломления n_2 , две боковые призмы из стекла (крон) с малым n_1 .

Разложение видимого, УФ- и ИК-излучения можно осуществить, пропуская поток излучения через прозрачную дифракционную решетку или отражая его от отражательной решетки.

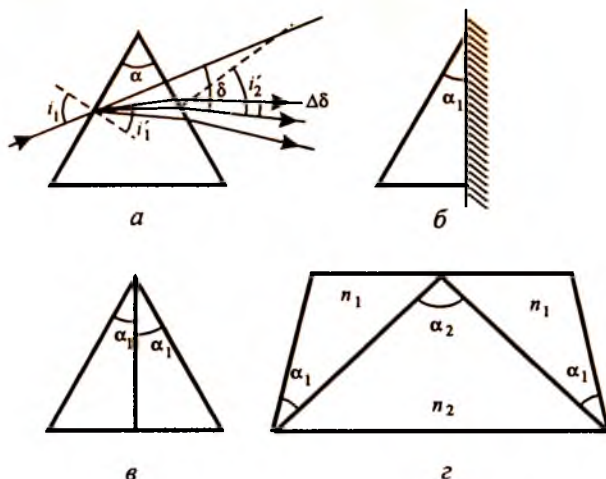


Рис. 11.7. Призмы:

а — простая трехгранная призма с преломляющим углом ($\alpha = 60^\circ$);

б — призма Литрова ($\alpha_1 = 30^\circ$); *в* — призма Корню ($\alpha_1 = \alpha_2 = 30^\circ$);

г — призма Резерфорда—Броунинга ($\alpha_2 = 100^\circ$)

Дифракционная решетка представляет собой кусок стекла или другого прозрачного материала, на который нанесена серия параллельных штрихов. Они должны располагаться на равном расстоянии на всем протяжении решетки. При прохождении потока излучения через входную щель каждый штрих решетки становится новым источником излучения. В результате интерференции многочисленных потоков излучение разлагается на компоненты с различными длинами волн.

Отражательные решетки получают, нарезаая щели-канавки на полированной поверхности металла. Излучение отражается от каждого выступа решетки и интерференция отражающих потоков приводит к разложению света по длинам волн.

Дифракционные решетки применяют в оптических спектрометрах чаще, чем призмы. Это обусловлено рядом причин: 1) угловая дисперсия и спектральная полоса пропускания решетки почти постоянны во всей интересующей области длин волн; 2) решетки гораздо дешевле призм, и поэтому для охвата требуемого спектрального диапазона можно использовать несколько решеток; 3) интенсивность света, рассеиваемого решеткой, может быть сделана малой, хотя призмы в этом отношении обычно лучше; 4) решетки могут быть использованы в более широком спектральном диапазоне, чем призмы, что связано с поглощением материалом призм света определенных длин волн; 5) решетки потенциально обладают гораздо большей дисперсией, чем призмы.

Рассмотрим подробно характеристики спектральных приборов:
а) дисперсия; б) спектральная полоса пропускания; в) разрешающая сила;
г) светосила.

Дисперсия. Одной из важных характеристик монохроматора является его способность разлагать в спектр падающее на него излучение. *Угловая дисперсия* диспергирующего элемента определяется величиной $dQ/d\lambda$ (рад·нм⁻¹), где dQ — угловое расхождение двух диспергированных световых пучков, различающихся по длинам волн на $d\lambda$. *Линейная дисперсия* $dx/d\lambda$ — расстояние dx (см) в фокальной плоскости прибора между спектральными линиями, различающимися по длинам волн на $d\lambda$. Угловая и линейная дисперсии связаны соотношением

$$dx/d\lambda = f dQ/d\lambda, \quad (11.13)$$

где f — фокусное расстояние монохроматора.

Чаще используют понятие *обратной линейной дисперсии*

$$d\lambda/dx = \frac{1}{f} \cdot \frac{d\lambda}{dQ}. \quad (11.14)$$

В описаниях к спектрометрам для ультрафиолетовой и видимой областей обратную линейную дисперсию обычно выражают в ангстремах на миллиметр. Типичный интервал значений обратной линейной дисперсии — от 6 до 100 Å·мм⁻¹.

Спектральная полоса пропускания. Спектральная чистота излучения, выходящего из спектрометра, определяется его спектральной полосой пропускания. Она определяет интервал длин волн излучения, выходящего из выходной щели монохроматора, когда его входная щель освещается источником немонохроматического излучения. Для точного определения спектральной полосы пропускания спектрометра необходимо знать его аппаратную функцию.

Теоретическая аппаратная функция спектрометра при одинаковых входной и выходной щелях представляет собой треугольник (рис. 11.8), симметричный относительно длины волны, соответствующей настройке монохроматора, с шириной на высоте, равной половине максимума интенсивности, и называемой спектральной полосой пропускания $\Delta\lambda$, (или шириной спектральной полосы пропускания).

В действительности аппаратная функция по форме может быть гораздо ближе к гауссовой или лоренцевой, однако любую из них можно аппроксимировать треугольником.

На практике спектральную полосу пропускания определяют по формуле

$$\Delta\lambda_s = \frac{d\lambda}{dx} \omega, \quad (11.15)$$

где $d\lambda/dx$ — обратная линейная дисперсия ($\text{\AA} \cdot \text{мм}^{-1}$); ω — ширина (мм) входной или выходной щелей, если они одинаковы.

Разрешение и разрешающая сила — характеристики способности оптической системы различать две соседние спектральные линии. Разрешение можно определить как минимальное расстояние (в длинах волн) между двумя соседними линиями, которые ясно различаются. Схематически это соответствует неперекрывающимся аппаратным функциям (см. рис. 11.8), когда основания двух инструментальных контуров касаются друг друга, но не накладываются. Разрешающая сила R спектрометра — это отношение среднего значения длин волн двух близко расположенных спектральных линий к расстоянию между ними, при котором они еще разрешаются:

$$R = \bar{\lambda} / \Delta\lambda. \quad (11.16)$$

Светосила характеризует способность спектрометра собирать и пропускать излучение. Светосила оптической системы характеризуется величиной относительного отверстия: D/f , где D — диаметр светособирающей линзы (объектив O_1 на рис. 11.6); f — фокусное расстояние.

В многоканальных спектральных приборах (см. табл. 11.2) одновременно регистрируются (без сканирования по λ) несколькими приемниками потоки излучения разных длин волн λ' , λ'' , λ''' , ..., которые выделяют, например, набором узкополосных интерференционных фильтров Фабри-Перо или многощелевыми монохроматорами (полихроматорами). Полихроматор отличается от монохроматора тем, что содержит несколько выходных щелей. Пропускание интерференционных фильтров в ближней ультрафиолетовой области обычно составляет больше 50%. Эти фильтры позволяют перекрывать ультрафиолетовую и видимую области спектра от 300 до 650 нм с интервалами приблизительно в 10—20 нм.

Если расстояние между каналами не превышает $\delta\lambda$ и число каналов (N) достаточно велико, то получаемая информация аналогична содержа-

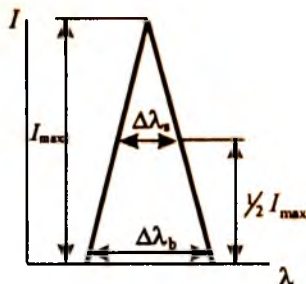


Рис. 11.8. Распределение интенсивности излучения на выходе из монохроматора по длинам волн при равномерном освещении входной щели источником монохроматического излучения (аппаратная функция):

$I_{\max}$ — максимальная интенсивность излучения, выходящего из монохроматора; $\Delta\lambda_s$ — спектральная полоса пропускания монохроматора; $\Delta\lambda_b$ равно ширине основания треугольника

щейся в записи спектра на сканирующем одноканальном приборе (при тех же $\delta\lambda$, одинаковых приемниках и прочих равных условиях), но время измерения может быть сокращено в N раз. Наибольшая многоканальность достигается применением многоэлементных фотоэлектрических приемников излучения (квантометрах) и фотографических материалов (спектрографях).

Типичные спектрометры с селективной фильтрацией

В табл. 11.3 приведены основные узлы и материалы, применяемые в этих приборах.

Абсорбционные спектрометры. Однолучевой абсорбционный спектрометр применяется практически во всех абсорбционных спектрометрических системах, будь то спектрометры для ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов спектра, атомно-абсорбционные спектрофотометры или же рентгеновские абсорбционные спектрометры (рис. 11.9). Источники и приемники света должны быть подходящими для данного аналитического метода и должны быть согласованы между собой в спектральном отношении.

Анализируемая проба может в виде поглощающего раствора помещаться в специальной кювете (ультрафиолетовая и видимая спектроскопия), либо закрепляться в специальных держателях в виде твердых брикетированных образцов (инфракрасная и рентгеновская спектроскопия), либо подаваться в пламена и кюветы, где образуются атомный пар (ультрафиолетовая и видимая спектроскопия).

В абсорбционных спектрометрах возможно двоякое расположение образца: между диспергирующим элементом и фотоприемником (рис. 11.9) или между источником излучения и диспергирующим элементом. Первая конфигурация характерна для приборов, предназначенных для молекулярного абсорбционного анализа в УФ- и видимой областях спектра. Вторую, называемую обращенной, применяют: в атомно-абсорбционных

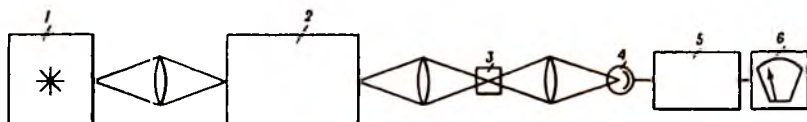
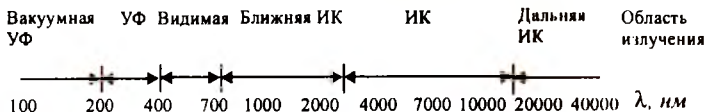


Рис. 11.9. Схема однолучевого абсорбционного спектрометра:

1 — источник света; 2 — устройство выделения спектрального интервала (монокроматор, фильтр); 3 — кюветное отделение; 4 — фотоприемник; 5 — усилитель; 6 — индикатор выходного сигнала

спектроскопических приборах



спектрометрах; для регистрации инфракрасных спектров поглощения; в приборах с многоканальной системой регистрации (диссектор, видикон, фотодиодная линейка), используемых для регистрации молекулярных абсорбционных спектров в УФ- и видимой областях.

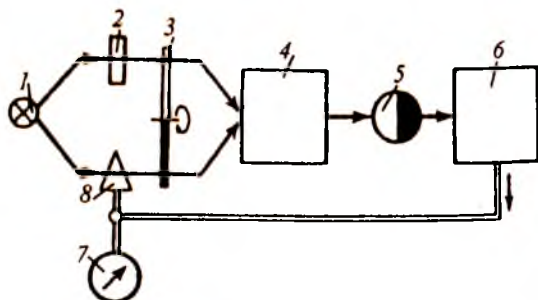


Рис. 11.10. Схема «оптического нуля» двухлучевого одноканального спектрофотометра:

1 — источник излучения; 2 — исследуемый образец; 3 — оптический модулятор (обтюратор); 4 — сканирующий фильтр (монокроматор); 5 — фотозлектрический приемник излучения; 6 — усилитель и преобразователь сигналов приемника; 7 — аналоговый или цифровой регистратор; 8 — оптический клин

В двухлучевых оптических спектрометрах поток от источника разделяется на два — основной и поток сравнения. Чаще всего применяется двухлучевая схема оптического нуля (рис. 11.10), представляющая собой систему автоматического регулирования с обратной связью. При равенстве потоков излучения, проходящих через образец и фотометрический клин и попеременно посылаемых модулятором на входную щель монохроматора Φ , система находится в равновесии — клин неподвижен. При сканировании монохроматора по длинам волн пропускание образца меняется и равновесие нарушается — возникает сигнал разбаланса, который усиливается и подается на сервомотор, управляющий движением клина и связанным с самописцем. Клин перемещается до тех пор, пока вносимое им ослабление потока сравнения компенсирует ослабления, вносимые образцом. Диапазон перемещения клина согласуется со шкалой (от 0 до 100%) коэффициента пропускания образца.

Кроме спектрофотометров, работающих по схеме оптического нуля, существуют прецизионные спектрофотометры, построенные по схеме электрического отношения. В них световые потоки двухлучевого фотометра модулируют различными частотами (или фазами) и отношение потоков определяется в электрической части прибора. В конструкции специальных типов спектрофотометров вво-

дят микроскопы (микроспектрофотометры), устройства для исследований спектров флуоресценции (спектрофлуориметры), показателя преломления (спектрорефрактометры), измерений яркости внешних излучателей в сравнении с эталонным (спектрорадиометры).

Инструментальная характеристика однолучевого спектрометра является результирующей всех индивидуальных характеристик отдельных узлов прибора, большая часть которых нелинейно зависит от длины волны. Вследствие этого выходной сигнал прибора следует нормировать каждый раз при переходе в процессе измерений с одной длины волны на другую. Таким образом, однолучевые спектрометры наиболее пригодны для аналитических измерений, выполняемых на одной длине волны. Необходимость в двухлучевых спектрометрах возникает, когда желательно измерить спектр поглощения образца.

Эмиссионный спектрометр (рис. 11.11) отличается от абсорбционного спектрометра только тем, что источником излучения служит объем, занятый парами пробы (точнее сама газообразная проба).

Люминесцентный спектрометр (рис. 11.12) по существу представляет собой комбинацию абсорбционного и эмиссионного спектрометров, для которых исследуемый образец является общим элементом. Эмиссионная и абсорбционная части спектрометра располагаются обычно под прямым углом друг к другу относительно кюветы с исследуемым образцом. Перпендикулярная конфигурация выбирается для того, чтобы свести к минимуму любое поступление излучения источника на фотоприемник за счет рассеяния пробой или оптическими деталями. Для измерения долгоживущих процессов (молекулярной фосфоресценции) в современных промышленных люминесцентных спектрометрах используют импульсные ксеноновые лампы, в приборах для научных исследований — импульсные лазеры.

Многочисленные модели спектральных приборов можно разделить на три основные класса: сложные универсальные для научных исследова-

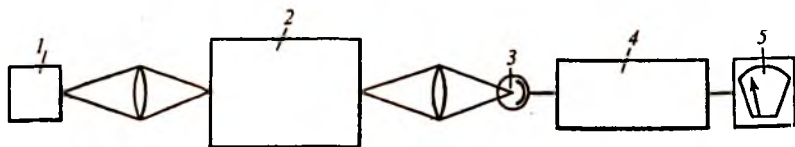


Рис. 11.11. Схема однолучевого эмиссионного спектрометра:

1 — проба; 2 — устройство выделения спектрального интервала (монохроматор, фильтр); 3 — фотоприемник; 4 — усилитель; 5 — индикатор выходного сигнала

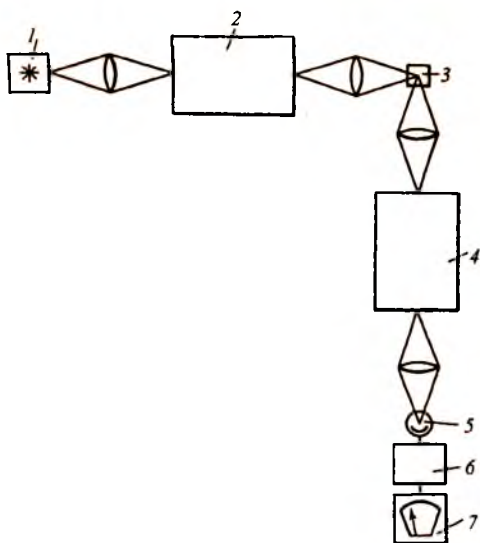


Рис. 11.12. Схема однолучевого люминесцентного спектрометра:

1 — источник света; 2 — первичное устройство выделения спектрального интервала (монокроматор, фильтр); 3 — проба; 4 — вторичное устройство выделения спектрального интервала (монокроматор, фильтр); 5 — фотоприемник; 6 — усилитель; 7 — индикатор выходного сигнала

ний ($R=10^3-10^4$), приборы среднего класса ($R \approx 10^3$) и простые, «рутинные» ($R=100-300$). В спектрометрах первого класса предусмотрена автоматическая смена дифракционных решеток, источников, приемников, что позволяет охватить широкий спектральный диапазон.

Как указывалось выше, разрешающая сила спектрального прибора тем больше, чем меньше спектральная ширина входной и выходной щелей. Однако при этом одновременно уменьшается и интенсивность излучения, попадающего на фотоприемник, и увеличивается отношение сигнал/шум.

Шумы. Сигнал, регистрируемый с помощью любого устройства, подвержен беспорядочным статистическим отклонениям, связанным с шумами. В общем случае будем называть шумом сигнала его любые хаотические изменения. На величину шумов влияют множество факторов. Так, например, в пламени возможны флуктуации числа атомов, испускающих фотоны, вследствие изменения температуры, а это связано с неравномерностью подачи топлива или окислителя. За начало отсчета обычно принимают средний уровень шумов. Чем больше средний уровень шумов, тем труднее измерить слабый сигнал, поэтому важно найти такие экспериментальные условия, при которых этот уровень был бы минимальным.

Чувствительность определяется отношением величины сигнала к величине шумов, поступающих вместе с ним. Таким образом, чувствительность любого фотоприемника ограничена производимыми им шумами.

Всем приемникам в той или иной мере присущи следующие виды шумов: 1) фотонный; 2) флуктуационный (называемый также дробовым или темновым); 3) тепловой шум Джонсона (называемый также шумом сопротивления); 4) низкочастотные шумы. Так, в фотодетекторах доминируют фоновый и флуктуационный шумы.

Интенсивность измеряемых сигналов обычно бывает значительно больше пороговой величины, соответствует высокому отношению сигнал/шум. В таких случаях шумовые параметры приемников играют второстепенную роль. Если величина сигнала сравнима или меньше величины шумов, то его регистрация становится затруднительной. В этом случае применяют многократно повторяющуюся запись сигнала и шума. Сигнал, если он есть, всегда положительная величина, поэтому при многократном повторении его измерения он будет увеличиваться.

Шум — статистически независимая величина, и в различные моменты времени она может принимать как положительные, так и отрицательные значения, поэтому при бесконечном числе измерений мы должны получить нулевую величину. Именно на этом свойстве сигнала и шума построены устройства, производящие многократные измерения сигнала и шума и приводящие к улучшению их соотношения.

При уменьшении интенсивности падающего на детектор излучения становится все труднее отличить аналитический сигнал от шума. В таких случаях аналитический сигнал можно идентифицировать, наблюдая за отдельными фотонами (счет фотонов). С помощью электронных устройств эти импульсы можно сосчитать с большой точностью.

Случайные шумы, возникающие в электронной схеме, также дают импульсы, но их амплитуда меньше, чем у импульсов, вызванных фотонами. С помощью электронной схемы, называемой дискриминатором, можно подавить все импульсы, величина которых меньше наперед заданной величины, и оставить для подсчета только импульсы большей величины (рис. 11.13). При измерении на приборе с регистрацией тока (обычная фотоэлектрическая регистрация) шумы и сигнал складываются, внося каждый свой вклад в общий ток. Если сигнал больше шума, нужно отдать предпочтение этому фо-

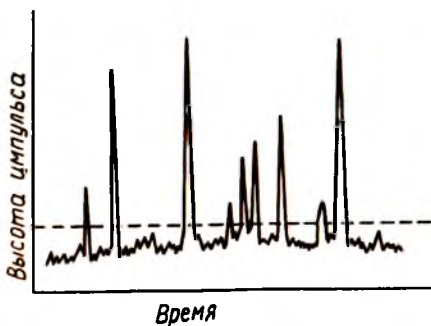


Рис. 11.13. К понятию счета фотонов. Подсчитываются лишь те импульсы, которые расположены над штриховой линией (превышающие случайные шумы)

тоэлектрическому способу регистрации, но если они сопоставимы, то счет фотонов обеспечивает более правильный результат.

Спектрометры с селективной модуляцией

И вновь возвращаемся к общей классификации методов спектрометрии (см. табл. 11.2).

Подчеркнем еще раз, что разрешающая сила спектрального прибора тем больше, чем меньше спектральная ширина входной и выходной щелей. Однако при этом одновременно уменьшается и интенсивность излучения, попадающего на фотоприемник, и уменьшается отношение сигнал/шум. Кроме того, даже «бесконечно узкая щель» не дает бесконечно узкого изображения в фокальной плоскости. Объясняется это дифракцией, абберацией света на элементах оптической системы монохроматора (щели, призмы и др.). От этих недостатков удастся избавиться, облучая исследуемый образец сплошным спектром, длина волны λ' которого модулируется на своей частоте ω' (см. табл. 11.2).

В простейшем одноканальном спектральном приборе (табл. 11.2) поток света посылается на спектрально селективный модулятор, способный модулировать некоторой частотой $\omega_0 = \text{const}$ лишь интервал $\delta\lambda$ в окрестности λ' , оставляя основной поток немодулированным. Сканирование $\lambda'(t)$ производят перестройкой модулятора таким образом, чтобы различные λ последовательно отличались частотой ω_0 . Выделяя составляющую ω_0 в сигнале приемника с помощью электрического фильтра, получают функцию времени $F(t)$, значения которой пропорциональны соответствующим интенсивностям в спектре $f(\lambda)$.

В многоканальных приборах (см. табл. 11.2) спектр $f(\lambda)$ можно получить фурье-преобразованием регистрируемой интерферограммы. Преимущества фурье-спектрометров перед классическими дисперсионными щелевыми заключается в большей светосиле и возможности одновременного измерения всех компонент спектра. Фурье-спектрометры наиболее эффективны для исследования протяженных спектров слабых поглощений в ИК-области, в ИК оптико-акустической спектроскопии, а также для решения задач сверхвысокого разрешения (ЯМР-спектроскопия).

За рамками классификации, приведенной в табл. 11.2, остаются лишь методы, использующие почти монохроматическое излучение перестраиваемых лазеров.

делений, соответственно, фотонов и испускаемых электронов по их энергиям.

Одна из самых замечательных особенностей атомных спектров — их линейчатая структура (разд. 11.2). Ввиду этого атомные спектры весьма информативны. Положения линий индивидуальны для каждого элемента и могут использоваться для качественного анализа. На зависимости интенсивности спектральной линии от содержания элемента в пробе основан количественный анализ. Ввиду того, что 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. Ввиду того, что строение уровней валентных электронов для свободных атомов и молекул совершенно различно, 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. 11.14, *з, е*) или пучка высокоэнергетических электронов (рис. 11.14, *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. 11.14, *а*). 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 спектроскопии — рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС) и оже-электронная (ОЭС) спектроскопия.

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. 11.2).

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. 11.4.

11.5.2. 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. 11.14, *а*). При этом интенсивность излучения I прямо пропорциональна числу возбужденных частиц N^* . Поскольку возбуждение атомов имеет термическую природу, возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, положение которого описывается законом распределения Больцмана [уравнение (11.4)]:

Таблица 11.4. 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)	»	»	»	Электромагнитное излучение (УФ-вид.)	»
Атомно-абсорбционный (ААС)	»	Абсорбция (фотонов)	»	Не требуется	»
Рентгеноэмиссионный (РЭА)	Рентгеновский	Эмиссия (фотонов)	Не требуется	Поток электронов	»
Рентгенофлуоресцентный (РФА)	»	»	»	Электромагнитное излучение (рентг.)	»
Рентгеноабсорбционный (РАА)	»	Абсорбция (фотонов)	»	Не требуется	»
Рентгеновский фотоэлектронный (РФЭС)	Регистрация электронного спектра с кинетической энергией электронов до 1500 эВ	Эмиссия (электронов)	»	Электромагнитное излучение (рентг.)	Электронная
Оже-электронный (ОЭС)		»	»	Поток электронов	»

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}},$$

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 атомно-эмиссионного анализа доля возбужденных частиц очень мала: $N^* \ll N_0$). Последнее, в свою очередь (при заданных условиях атомизации, определяемых конструкцией и режимом работы прибора и рядом других факторов), пропорционально концентрации определяемого элемента в пробе c . Поэтому между интенсивностью испускания и концентрацией определяемого элемента существует прямо пропорциональная зависимость:

$$I = ac. \quad (11.17)$$

Таким образом, интенсивность эмиссионной спектральной линии может быть использована в качестве аналитического сигнала для определения концентрации элемента. Коэффициент a в уравнении (11.17) 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.

В реальных условиях атомно-эмиссионного анализа простая зависимость между интенсивностью и концентрацией, выраженная соотношением (11.17), часто нарушается из-за разнообразных побочных эффектов как оптической, так и физико-химической природы.

Атомизаторы

Основные типы источников атомизации и возбуждения, применяемых в АЭС, приведены в табл. 11.5.

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. 11.5, атомизаторы, используемые в АЭС, значительно различаются по своей температуре.

Таблица 11.5. Основные типы атомизаторов в АЭС

Тип источника атомизации	$T, ^\circ\text{C}$	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

Пламя. Вариант АЭС с атомизацией в пламени называют методом *эмиссионной фотометрии пламени*.

Конструктивно пламенный атомизатор для АЭС представляет собой горелку (рис. 11.15). Анализируемую пробу (раствор) подают в пламя, распыляя с помощью форсунки.

Пламя состоит из двух основных зон (рис. 11.16) (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

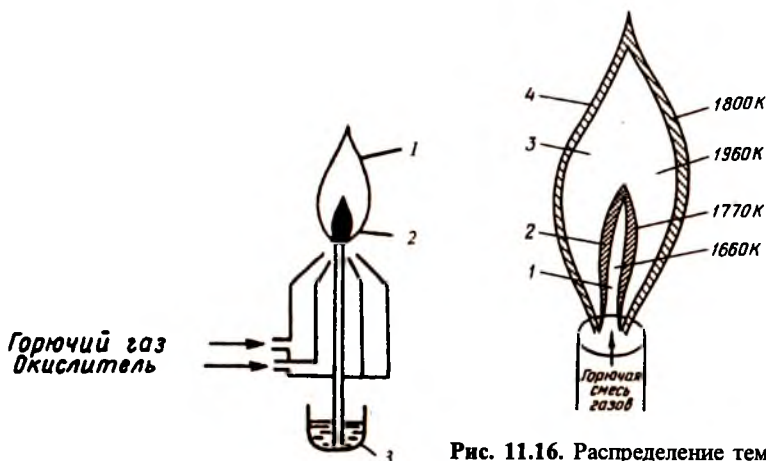


Рис. 11.15. Схема пламенного атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии:
1 — пламя; 2 — распыленная проба; 3 — проба

Рис. 11.16. Распределение температуры по зонам пламени смеси светильного газа с воздухом:
1 — восстановительная зона; 2 — внутренний конус; 3 — окислительная зона; 4 — внешний конус

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 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 °C (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. 11.17). Нижний электрод имеет углубление, в ко-

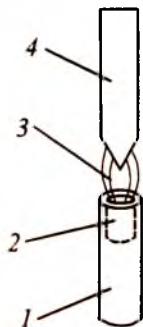


Рис. 11.17. Схема дугового (искрового) атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии:

1 — нижний электрод; 2 — углубление для пробы; 3 — зона электрического разряда; 4 — верхний электрод

торое 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.

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 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 кон-

струкции (рис. 11.18), состоящей из трех concentрических кварцевых трубок. 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). Аргонная 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 аргонной плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000—10000 °С.

Метод ИСП—АЭС характеризуется универсальностью (при столь высоких температурах возбуждается большинство элементов), высокой чувствительностью ($c_{\text{min}} = 10^{-8} - 10^{-2} \text{ \% масс.}$ 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).

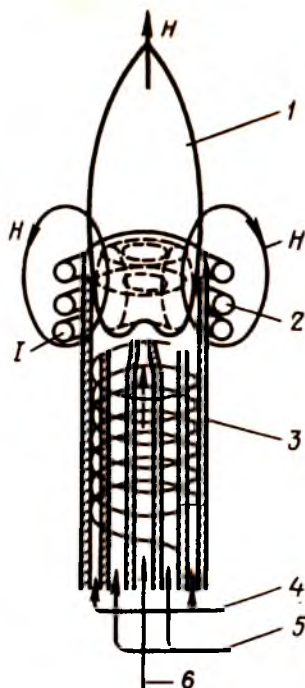


Рис. 11.18. Схема атолизатора с ИСП: 1 — зона наблюдения; 2 — индукционная катушка; 3 — кварцевая горелка; 4 — поток охлаждающего газа; 5 — промежуточный поток; 6 — внутренний поток

Спектральные помехи

Как отмечено ранее, зависимость между интенсивностью и концентрацией, выраженная соотношением (11.19), часто нарушается вследствие разнообразных побочных эффектов. Одни из них связаны со взаимодействием вещества с излучением (спектральные помехи), другие — со взаимодействием веществ между собой, низкой эффективностью распы-

нения, неполнотой испарения пробы и другими физическими и химическими причинами (*физико-химические помехи*).

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. 11.2) 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. 11.19).

Степень самопоглощения, очевидно, возрастает с увеличением кон-

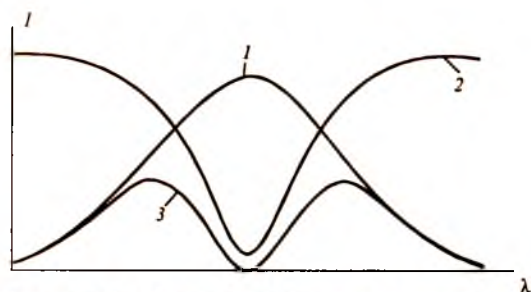


Рис. 11.19. Схема самообращения спектральной линии:

1 — исходный профиль линии испускания; 2 — профиль линии поглощения; 3 — самообращенная линия

центрации атомного пара. Это приводит к нарушению линейной зависимости I от c в области высоких концентраций (рис. 11.20, а). Для учета влияния самопоглощения предложено эмпирическое уравнение Ломакина—Шайбе:

$$I = ac^b, \quad (11.18)$$

где b — параметр, характеризующий степень самопоглощения, является функцией концентрации и при ее увеличении непрерывно изменяется от 1 (отсутствие самопоглощения) 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

$$\lg I = \lg a + b \lg c \quad (11.19)$$

близка к прямолинейной даже в том случае, когда $b < 1$ (рис. 11.20, б).

Переход к билогарифмическим координатам позволяет использовать для аналитических целей и нелинейный участок зависимости I от c .

Степень поглощения во многом определяется геометрией атомизатора. Для источников ИСП самопоглощение значительно меньше, чем для любых других атомизаторов.

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 из-

лучение (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 становится 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).

Наложение 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 **жс**

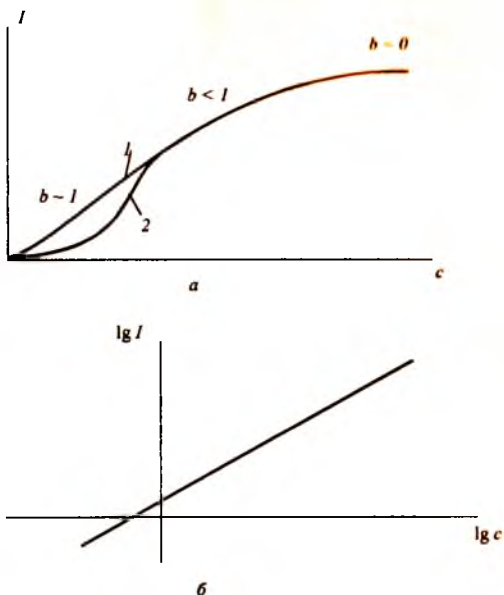


Рис. 11.20. Зависимость интенсивности и эмиссионной спектральной линии от концентрации определяемого элемента (а): 1 — без учета ионизации; 2 — с учетом ионизации; и в билогарифмических координатах (б)

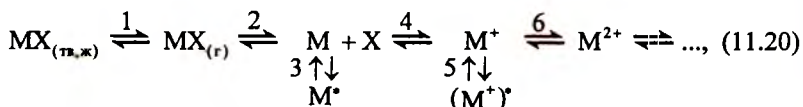
леза, урана). Поэтому в АЭС достаточно высока вероятность наложения спектральных линий различных элементов друг на друга. В этих случаях для анализа необходимо использовать линии спектра, свободные от наложений.

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 многие типы спектральных помех — 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:



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. Температура непосредственно влияет на величину аналитического сигнала в АЭС, поскольку от температуры, в

* Если анализируемое вещество находится в растворе, то его испарению предшествует стадия испарения растворителя (на схеме не показана).

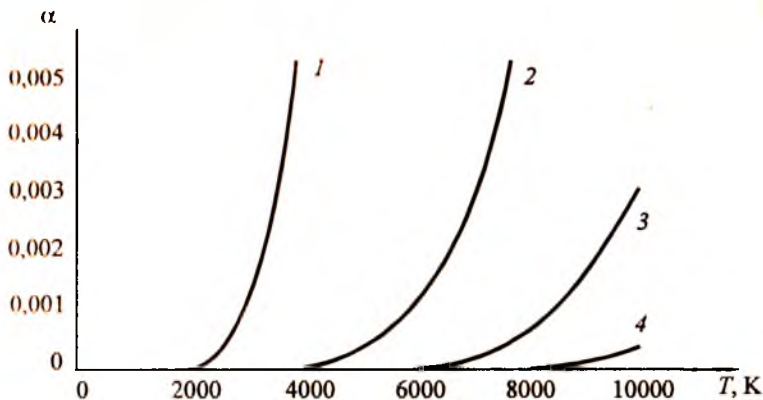


Рис. 11.21. Зависимость доли возбужденных атомов от температуры (в скобках — длина волны соответствующей спектральной линии, нм):
 1 — Li (670,5); 2 — Cu (324,8); 3 — Fe (248,3); 4 — P (177,5)

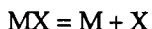
соответствии с уравнением Больцмана (11.4), зависит доля возбужденных частиц. Эта зависимость выражена достаточно резко (рис. 11.21). Помимо этого, температура влияет на величину аналитического сигнала и опосредованно, поскольку от нее зависят полнота атомизации пробы и степень ионизации определяемого элемента.

Полнота испарения и атомизации пробы. Как испарение [см. уравнение (11.20), стадия 1], так и атомизация (стадия 2) являются эндотермическими процессами, поэтому их протеканию благоприятствует повышение температуры. Неполнота испарения и атомизации может 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 алюминия.

Ионизация. Процесс ионизации [уравнение (11.20), 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



и ионизации



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. 11.20, кривая 2).

Основными приемами подавления физико-химических помех служат изменение температуры атомизатора и использование спектроскопических буферов. При анализе твердых образцов с использованием электро-разрядных 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. 11.22). Чем легче ато-

минимизируется, 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. 11.22). При использовании линий испускания возбужденных ионов требуется значительно более высокая температура, чем в случае нейтральных атомов (ср. кривые 1 и 2, рис. 11.22). В ряде случаев подобные температу-

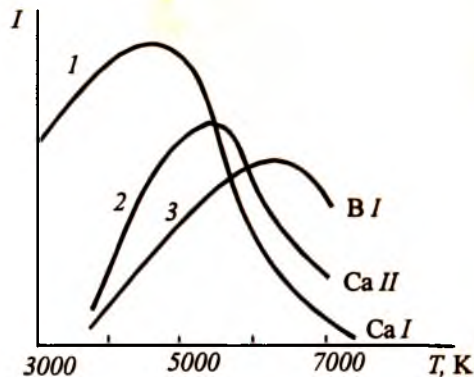
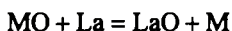


Рис. 11.22. Зависимость интенсивности спектральных линий от температуры атомизатора: 1 — Ca I; 2 — Ca II; 3 — B I (I — линии нейтральных атомов; II — однократно ионизированных атомов)

ры 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.

Спектроскопические буферы — это вещества, специально добавляемые к пробе с целью смещения физико-химических равновесий в газовой фазе в нужном направлении и увеличения аналитического сигнала. Например, для увеличения степени атомизации трудно диссоциирующих оксидов Si, Al, Ba, Ti и других к пробе добавляют соединения лантана, образующего в газовой фазе весьма прочные оксиды



и тем самым способствующие атомизации элемента М. Для уменьшения степени ионизации легко ионизирующихся элементов добавляют ионизационный буфер — 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:



Обжиг, обыскривание. Это специальные приемы подавления 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 обыскивания 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 (11.16)]. Эффективным приемом подавления такого рода помех служит метод добавок (см. гл. 2).

Метрологические характеристики и аналитические возможности атомно-эмиссионного метода

Чувствительность. Пределы обнаружения в АЭС зависят от способа атомизации и природы определяемого элемента и могут изменяться в широких пределах (см. табл. 11.4). 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 самопогло-

щением 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 билогарифмическим координатам (см. рис. 11.23, 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 , составляют 0,01—0,05, что является хорошей воспроизводимостью для инструментальных методов анализа. Однако для искрового и особенно дугового разрядов воспроизводимость существенно хуже (s , 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: $\Delta\lambda \leq 10$ нм), так и по интенсивностям (различались не более чем в 10 раз). Близость по энергиям необходима, чтобы колебания температуры сказывались на ин-

тенсивностях обеих линий в равной мере (т. е. чтобы отношение I/I_0 как можно меньше зависело от температуры). Действительно, из уравнения Больцмана (11.4) следует, что отношение I/I_0 пропорционально $e^{\frac{E-E_0}{kT}}$. Эта величина тем меньше зависит от температуры, чем меньше разность $(E - E_0)$.

Селективность в АЭС может лимитироваться как спектральными, так и физико-химическими помехами. Для ее повышения используют все основные способы борьбы с этими помехами, рассмотренные выше.

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. Основным недостатком 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 полуколичественных анализов используют приборы с визуальной регистрацией спектров (стилоскопы). Детекторами для фотоэлектрической регистрации служат фотоэлектрические преобразователи — устройства, преобразующие световой поток в электрический сигнал (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фотодиоды). При этом величина электрического сигнала пропорциональна интенсивности светового потока, падающего на детектор. 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 (см. разд. 11.4).

В АЭС применяют одно- и многоканальные способы регистрации спектров (см. разд. 11.4). 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 монохроматоры низкого разрешения — светофильтры.

11.5.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Основы метода

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами (см. рис. 11.14, 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. 11.6.1) прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц ($c_{ат}$) — атомов определяемого элемента в атомизаторе:

$$A = k_{ат} l c_{ат}, \quad (11.21)$$

где $k_{ат}$ — коэффициент поглощения света свободными атомами; l — длина оптического пути.

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:

$$A = k l c, \quad (11.22)$$

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. 11.23), в которых пламя имеет форму вытянутой узкой щели. Тем самым

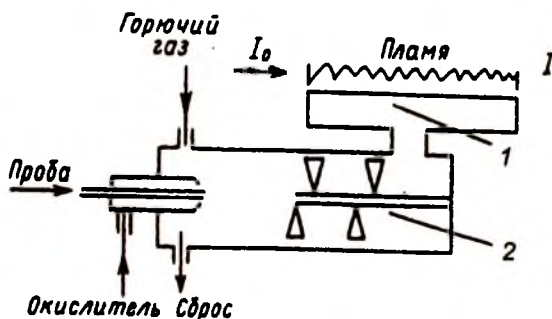


Рис. 11.23. Схема щелевой горелки для атомно-абсорбционной спектроскопии:
1 — щель горелки; 2 — крыльчатка для перемешивания компонентов

обеспечивается большая длина оптического пути и, в соответствии с уравнением (11.22), 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 Львовым (1950—1960 гг.) 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. 11.24). В верхней части трубки имеется небольшое отверстие для ввода пробы. Жидкие пробы вводят микрошприцем, возможен и анализ твердых проб. Для предотвращения быстрого выгорания графита атомизатор помещают в атмосферу инертного газа — обычно аргона высокой чистоты.

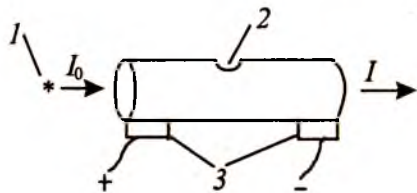


Рис. 11.24. Схема электротермического атомизатора для атомно-абсорбционной спектроскопии:

1 — источник излучения; 2 — отверстие для ввода пробы; 3 — электрические контакты

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.

Источники излучения

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.

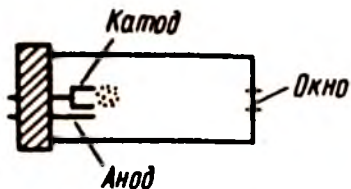


Рис. 11.25. Лампа с полым катодом

Лампа с полым катодом (рис. 11.25) 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 изготавливается 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 аналогичны лампам с полым катодом; различия между ними чисто конструктивные. В безэлектродной 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 изготавливают 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. Поэтому 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. 11.26 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.

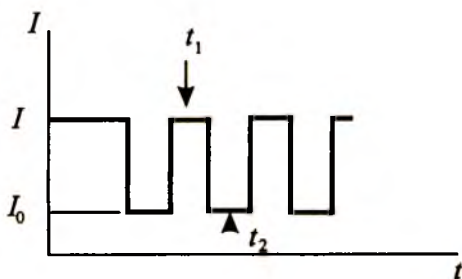


Рис. 11.26. Схема модуляции светового потока в атомно-абсорбционной спектроскопии

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 удастся скомпенсировать поглощение фона до 0,2 единиц оптической плотности.

Более современный способ коррекции фонового поглощения основан на *эффекте Зеемана*. Источник излучения или атомизатор помещают между полюсами сильного электромагнита. При наложении магнитного поля линии испускания и поглощения свободных атомов смещаются, а положения полос поглощения фона остаются практически без изменения. Если поле достаточно сильное, то смещение велико; в этом случае можно считать, что при длине волны излучения лампы с полым катодом свободные атомы практически не поглощают. Измеренный в этих условиях сигнал представляет собой чистую оптическую плотность фона. В отсутствие поля измеренная оптическая плотность представляет собой сумму плотностей фона и атомного пара. Периодически включая и выключая магнитное поле (т. е. используя прием, аналогичный модуляции источника света) и измеряя при этом величины сигналов, можно затем найти исправленное значение оптической плотности атомного пара 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. 11.27 приведен типичный вид такой программы. Как правило, она состоит из минимум четырех

стадий. В процессе высушивания происходит медленное испарение растворителя. 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 (обызквиванию) 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 труднелетучих компонентов.

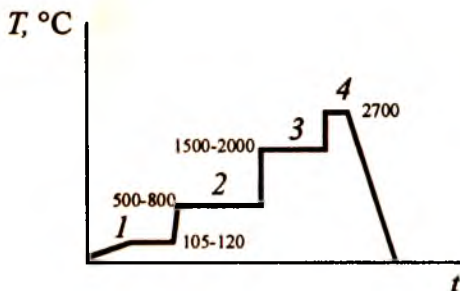


Рис. 11.27. Общий вид температурной программы электротермического атомизатора: 1 — высушивание; 2 — озоление; 3. — атомизация; 4 — отжиг

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 сетопоглощения, вызванными недостаточной монохроматичностью иллучения 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.

11.5.4. Атомно-флуоресцентная спектроскопия

Метод атомно-флуоресцентной спектроскопии (АФС), как и рассмотренный ранее метод АЭС, относится к числу эмиссионных. В этих методах аналитическим сигналом служит интенсивность излучения в УФ или видимой области спектра, 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 возбуждение атомов происходит под действием внешнего источника излучения (см. рис. 11.14, в). Доля возбужденных атомов определяется в первую очередь не температурой атомизатора, а интенсивностью этого источника. Поскольку необходимым условием для возникновения атомно-флуоресцентного излучения является предварительное поглощение атомом кванта света подходящей энергии, то метод АФС, будучи по сути эмиссионным, имеет и много общего с методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Излучение, возникающее в АФС, является одной из разновидностей люминесцентного излучения. Интенсивность люминесцентного излучения (I) в первом приближении пропорциональна концентрации излучающих частиц (c) в соответствии с уравнением

$$I = 2,3 I_0 \varphi k l c, \quad (11.23)$$

где φ — квантовый выход флуоресценции; I_0 — интенсивность внешнего источника излучения; k — коэффициент поглощения; l — длина оптического пути (см. разд. 11.6.3). Для свободных атомов величины φ , как правило, крайне невелики ввиду высокой температуры среды. 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 почти исключительно в лазерном варианте (лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия, ЛАФС). Использование лазеров позволило резко увеличить чувствительность метода. В настоящее время для многих элементов пределы обнаружения метода ЛАФС сравнимы или ниже, чем методов ААС или ИСП-АЭС.

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.

11.5.5. Рентгеновская спектроскопия

Основы методов

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. При прохождении рентгеновского излучения через образец оно ослабляется вследствие поглощения, а также упругого и неупругого (комптоновского) рассеяния на электронах атомов твердого тела:

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu \rho l), \quad (11.24)$$

где I_1 — интенсивность прошедшего пучка; I_0 — интенсивность исходного пучка; μ — массовый коэффициент ослабления; ρ — плотность материала; l — толщина ослабляющего слоя. С ростом длины волны (уменьшением энергии) рентгеновского кванта массовый коэффициент ослабления постепенно увеличивается:

$$\mu = CN_A Z^4 \lambda^{2.5-3.0} / A_r, \quad (11.25)$$

где C — коэффициент, постоянный для любого материала в определенном диапазоне длин волн; N_A — число Авогадро; Z — атомный номер элемента; λ — длина волны; A_r — относительная атомная масса элемента.

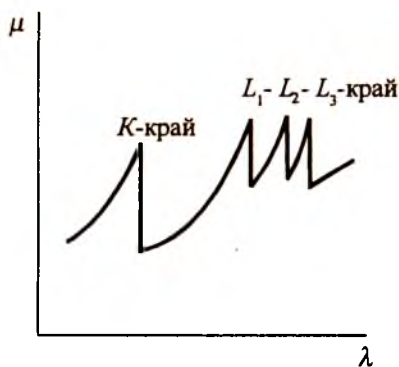


Рис. 11.28. Общий вид зависимости массового коэффициента ослабления от длины волны рентгеновского излучения

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. 11.28 приведен общий вид зависимости массового коэффициента ослабления 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 ослабления первичного рентгеновского пучка резко падает.

дающего 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 ослабления первичного рентгеновского пучка резко падает.

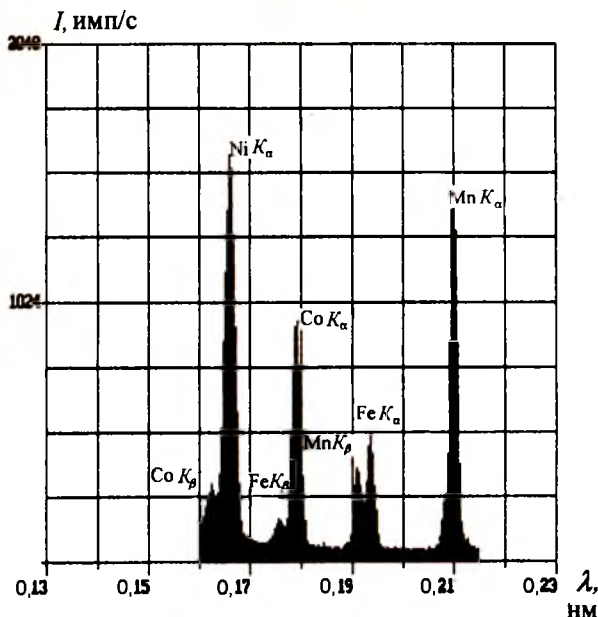


Рис. 11.29. Рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава

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. 11.29 и 11.30 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»

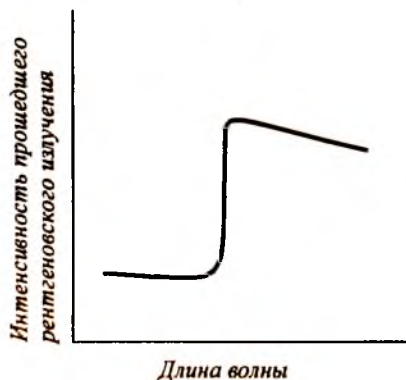


Рис. 11.30. Рентгеноабсорбционный спектр вблизи края поглощения

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:

$$\text{MgK}\alpha,$$

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. 11.31 изображены электронные переходы при поглощении и испускании рентгеновского излучения, приведены обозначения соответствующих спектральных линий.

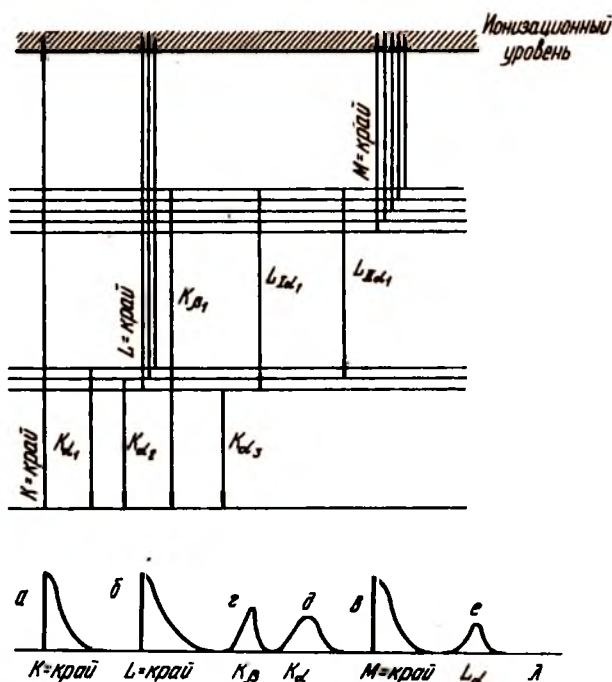


Рис. 11.31. Возникновение рентгеновских абсорбционных (a, б, в) и эмиссионных (г, д, е) спектров

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. 11.14, *е, ж*) или оже-электрона (см. рис. 11.14, *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.

Качественный анализ. Поскольку разность энергий электронных уровней (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:

$$\Delta E = h\nu \cong \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z - \xi)^2}{h^2} \left[\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2} \right], \quad (11.26)$$

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).

В СВД для диспергирования рентгеновских лучей используют кристалл-анализатор, а для их детектирования — пропорциональный (ПД) или сцинтилляционный (СД) детектор. В основе работы кристалла-анали-

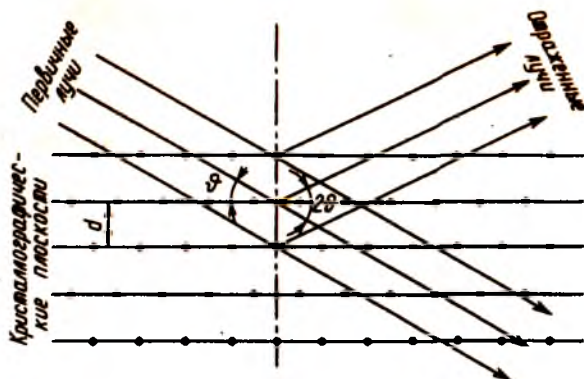


Рис. 11.32. Дифракция рентгеновских лучей на последовательных атомных слоях поверхности кристалла-анализатора

затора лежит явление дифракции рентгеновских лучей, описываемое законом Вульфа—Брэгга:

$$2d \sin \theta = m \lambda, \quad (11.27)$$

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. 11.32 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 собою 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 фотозлектронными 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 рент-

геновских 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 большая величина и меньшая длительность (несколько нс) сигнала по сравнению с ПД.

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 В 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

Качественный анализ. Упрощенную формулу зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентной линии i -го элемента (I_{fi}) от его содержания (c_i) можно записать следующим образом:

$$I_{fi} = k \mu_i P_i I_p c_i, \quad (11.28)$$

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 элемента; P_i — вероятность флуоресцентной релаксации возбужденного атома; I_p — интенсивность первичного рентгеновского излучения.

На основании данного выражения и рис. 11.28 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 безэталоного 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.

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.

11.5.6. 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. 11.33, 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. 11.33, 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:

$$\text{Au } 4f_{7/2},$$

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, е), например:

$$\text{Na } KL_1L_{23},$$

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.

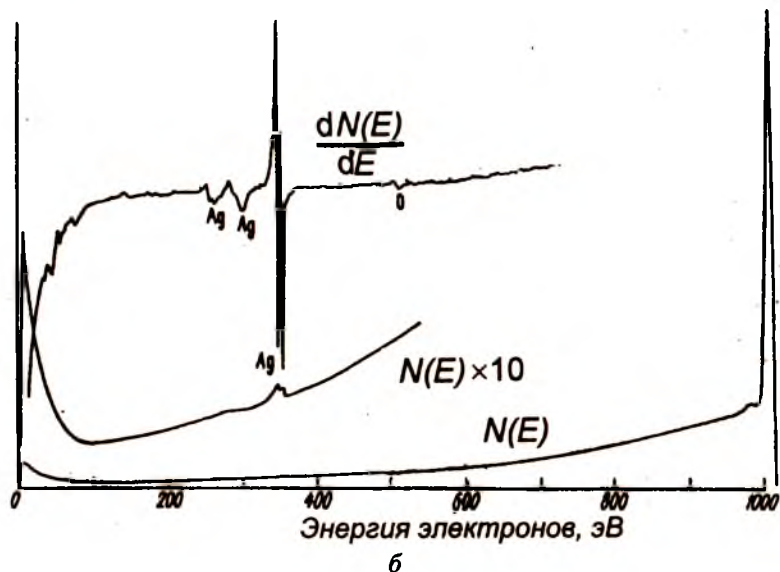
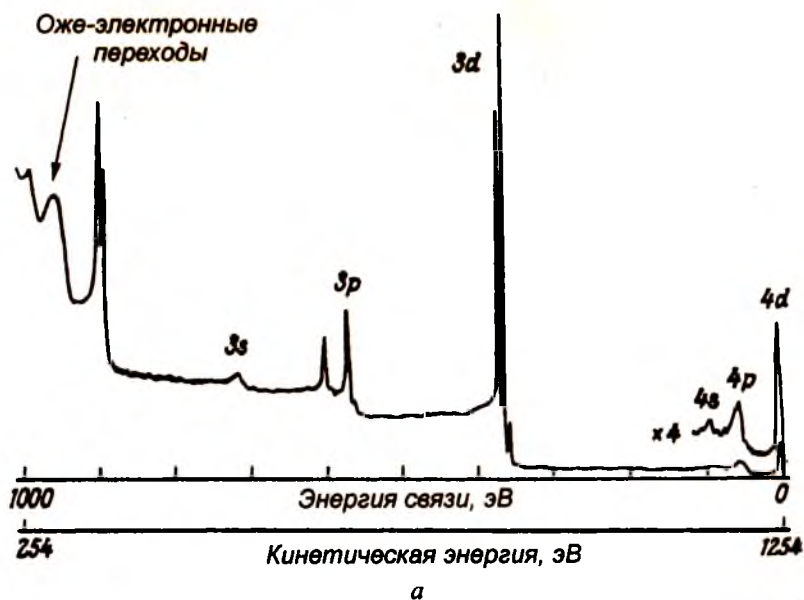


Рис. 11.33. Спектр поверхности серебра:

а — рентгеноэлектронный спектр при возбуждении MgK_{α} -излучением; б — оже-электронный спектр в интегральном ($N(E)$) и дифференциальном ($dN(E)/dE$) виде

Глубина отбора аналитической информации. Важной характеристикой методов электронной спектроскопии является глубина отбора аналитической информации. Поскольку глубина проникновения рентгеновского 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):

$$\Lambda = \text{const } E_{\text{кин}}^{0,5-0,9}, \quad (11.29)$$

где Λ — СДСП фотоэлектрона; $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия эмитируемого электрона.

Универсальная эмпирическая зависимость СДСП электрона от его кинетической энергии приведена на рис. 11.34. 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 ин-

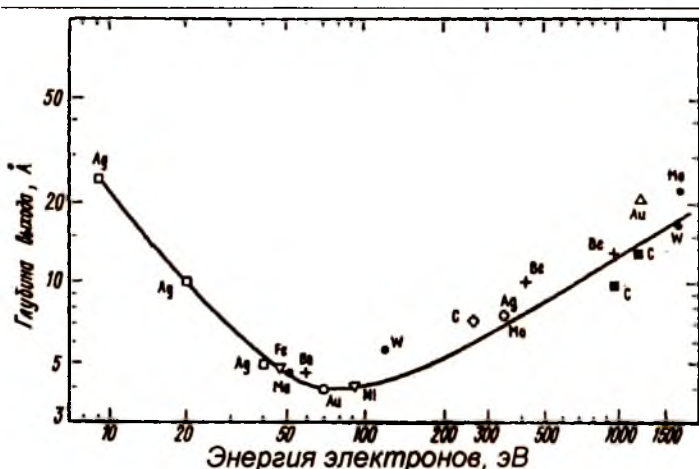


Рис. 11.34. «Универсальная» эмпирическая зависимость средней длины свободного пробега электронов от их кинетической энергии

формации обуславливает 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.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Качественный анализ. Основой качественного рентгеноэлектронного анализа является закон *фотоэффекта*, установленный Эйнштейном:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} + \varphi, \quad (11.30)$$

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 характеристическими.

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 (СВ; 10^{-6} — 10^{-8} Па). Условия СВВ необходимы по двум причинам. Во-первых, вероятность рассея-

ния 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 ($A(E_{кин})$) — 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):

$$I = F \Lambda \Lambda \sigma n. \quad (11.31)$$

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 приближительную формулу:

$$n_i / \sum_{i=1}^m n_i = \left(\frac{I_i^* \sqrt{E_i}}{\sigma_i} / \sum_{i=1}^m \frac{I_i^* \sqrt{E_i}}{\sigma_i} \right) 100 \text{ (\% атом.)}, \quad (11.32)$$

где E — кинетическая энергия фотоэлектрона; i — определяемый элемент; m — общее число элементов.

Для близких по энергиям фотоэлектронных линий используют упрощенную формулу:

$$n_i / \sum_{i=1}^m n_i = \left(\frac{I_i}{\sigma_i} / \sum_{i=1}^m \frac{I_i}{\sigma_i} \right) 100 \quad (\% \text{ атом.}). \quad (11.33)$$

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 см²). 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. 11.35 изображены спектры C 1s- и O 1s-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 сравнивают с постоянной

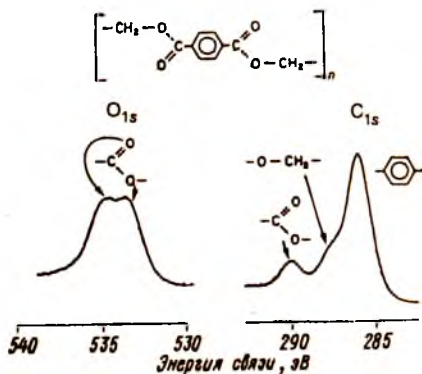


Рис. 11.35. «Тонкая структура» спектра C 1s- и O 1s-уровня поверхности полиэтилентерефталата

скоростью *in situ* поверхностные слои образца низкоэнергетическим пучком ионов инертного газа (обычно аргона).

Методом РФЭС можно анализировать поверхности самых разных неорганических и органических материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров и др. Анализируемый образец должен быть устойчив к воздействию сверхвысокого вакуума и обладать поверхностной проводимостью. Метод РФЭС используют для решения проблем микроэлектроники, гетерогенного 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:

$$E_{wxy} = E_w(Z) - E_x(Z) - E_y(Z + \Delta), \quad (11.34)$$

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 (11.34), 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 высоким пропусканием. К универсальным современным энергоанализаторам относятся АЦЗ с двойной фокусировкой и сферический энергоанализатор, обладающие высоким пропусканием и разрешением.

Количественный анализ. Выражение (11.31) для определения интенсивности оже-электронной линии во многом похоже на выражение для определения интенсивности фотоэлектронной линии:

$$I_{WXY} = I_p A \Lambda \sigma_e \gamma_{WXY} (R_B + 1) n, \quad (11.35)$$

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:

$$\frac{n_X}{n_{Std}} = \frac{I_X}{I_{Std}} \frac{\Lambda_{Std}}{\Lambda_X} \left(\frac{1 + R_{B,Std}}{1 + R_{B,X}} \right). \quad (11.36)$$

При использовании данного метода не нужно знать сечение ионизации и выход оже-электрона. Менее точен метод коэффициентов элементной чувствительности:

$$n_i / \sum_{i=1}^m n_i = \frac{I_i}{S_i} / \sum_{i=1}^m \left(\frac{I_i}{S_i} \right), \quad (11.37)$$

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 электронноспекроскопического анализа актуальна и по сей день.

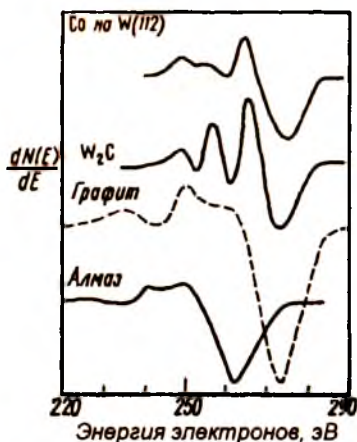


Рис. 11.36. Спектры оже-электронов, соответствующие переходу C_{KLL} для CO на поверхности вольфрама, карбида вольфрама, графита и алмаза

ные на рис. 11.36. 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.

11.6. Молекулярная спектроскопия

11.6.1. Абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра обычно называют *спектрофотометрией*. Объектом спектрофотометрических измерений, как правило, являются растворы. Фотометрируемый раствор помещают в кювету — сосуд с плоскими параллельными прозрачными гранями.

Спектрофотометрический метод, будучи абсорбционным, основан на измерении поглощения света. Его чаще всего измеряют путем сравнения интенсивностей света внешнего источника, падающего на образец и прошедшего сквозь него. Отметим, что изменение интенсивности света при прохождении через образец может быть вызвано светопоглощением не только определяемого вещества, но и других компонентов (в частности, растворителя), а также рассеянием, отражением и т. д. Чтобы исключить влияние светорассеяния, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты можно скомпенсировать, используя раствор сравнения. В простейшем случае им является чистый растворитель или

раствор контрольного опыта (содержащий все компоненты, кроме определяемого). Раствор сравнения и фотометрируемый раствор помещают в кюветы одинаковой толщины. Как указывалось выше (см. с. 216, 218), светопоглощение измеряют по двух- или однолучевой схеме. При двухлучевой схеме световой поток источника делят на два потока равной интенсивности и пропускают один из них через фотометрируемый раствор, а второй — через раствор сравнения. Величину светопоглощения находят сравнением интенсивностей потоков на выходе из обоих растворов. При однолучевой схеме раствор сравнения и фотометрируемый раствор устанавливают на пути потока поочередно.

Здесь мы не будем касаться общих инструментальных проблем рассматриваемого метода (кроме некоторых — наиболее распространенных в практике неспектральных приборов — фотоэлектроколориметров).

Важнейшие законы светопоглощения

Закон Бугера—Ламберта—Бера. Пусть слой однородной среды толщиной dl содержит светопоглощающее вещество в концентрации c . Через него пропускают монохроматический световой поток интенсивности I . Интенсивность света на выходе из слоя равна $I + dI$, причем $dI < 0$ (поток ослабляется). Экспериментально установлено, что доля поглощенного света $-dI/I$ прямо пропорциональна толщине слоя и концентрации поглощающего вещества.

$$-\frac{dI}{I} = k'cdl. \quad (11.38)$$

Интегрируя это выражение, получаем:

$$-\ln I = k'lc + \text{const}. \quad (11.39)$$

Интенсивность светового потока, падающего на образец (т. е. при $l = 0$) обозначим как I_0 . Подставляя в (11.39) $l = 0$ и $I = I_0$, находим, что $\text{const} = -\ln I_0$. Подставляя это значение в (11.39) и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем математическое выражение основного закона светопоглощения (закон Бугера—Ламберта—Бера):

$$\lg \frac{I_0}{I} = klc \quad (\text{здесь } k = 2,3k'). \quad (11.40)$$

Величину I/I_0 называют *пропусканием* и обозначают T ($0 \leq T \leq 1$). Величину

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T \quad (11.41)$$

называют *оптической плотностью* (значению $T=1$ соответствует $A=0$, а $T=0$ — $A=+\infty$). Коэффициент k называется *коэффициентом поглощения*.

Во многих учебниках по аналитической химии можно прочесть, что Бугер и Ламберт установили прямо пропорциональную связь между A и l , а Бер — между A и c . Справедливости ради надо сказать, что это не так. Исторический анализ литературных данных свидетельствует, что закон был открыт в 1729 г. французским физиком-оптиком и мореходом Бугером, изучавшим поглощение света атмосферой и цветными стеклами. Ламберт, спустя более тридцати лет (уже после смерти Бугера), не проводя каких-либо экспериментов, придал ему современную математическую трактовку, подтвердив приоритет Бугера. Бер проверил справедливость этого закона для растворов — основного объекта исследований в спектрофотометрии. И поэтому часто основной закон светопоглощения называют законом Бера.

Отметим, что при выводе основного закона светопоглощения не делалось никаких предположений ни о природе поглощающей среды, ни о характере поглощаемого излучения. Поэтому этот закон универсален. Он справедлив не только для спектрофотометрии, но и для других абсорбционных спектроскопических методов (атомно-абсорбционных, инфракрасных, рентгеновских). Поскольку связь между концентрацией и оптической плотностью прямо пропорциональна, то из всех возможных величин, характеризующих светопоглощение, именно оптическую плотность удобнее всего использовать в спектрофотометрии в качестве аналитического сигнала.

Если концентрация поглощающих частиц выражена в моль/л, а толщина слоя — в сантиметрах, то коэффициент поглощения обозначается буквой ϵ и называется *молярным коэффициентом поглощения*. Общепринятая форма записи основного закона светопоглощения в спектрофотометрии выглядит как:

$$A = \epsilon l c. \quad (11.42)$$

Поскольку размерность величины ϵ однозначно задана ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), то ее обычно не указывают, а приводят только численное значение молярного коэффициента поглощения.

Закон аддитивности оптических плотностей. Если в растворе присутствует несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность раствора равна сумме вкладов каждого из компонентов:

$$A = \epsilon_1 l c_1 + \epsilon_2 l c_2 + \dots \quad (11.43)$$

В действительности линейный характер зависимости A от c часто нарушается — особенно в области высоких концентраций и (или) значений оптических плотностей. Основные причины этого явления состоят в следующем.

Немонохроматичность источника и влияние рассеянного света. При выводе основного закона светопоглощения сделано предположение о строгой монохроматичности источника света. В действительности в спектре испускания любого источника всегда присутствуют фотоны различных длин волн. Чтобы понять, почему это обстоятельство приводит к нарушению линейности зависимости A от c , рассмотрим ситуацию, когда в спектре источника имеются фотоны только двух длин волн: λ_1 и λ_2 . Пусть интенсивности излучения источника при этих длинах волн равны I_{01} и I_{02} , а соответствующие молярные коэффициенты поглощения вещества — ε_1 и ε_2 . Тогда интенсивность падающего света равна

$$I_0 = I_{01} + I_{02}; \quad (11.44)$$

интенсивность прошедшего света

$$I = I_1 + I_2 = I_{01} \cdot 10^{-\varepsilon_1 lc} + I_{02} \cdot 10^{-\varepsilon_2 lc}. \quad (11.45)$$

Отсюда измеренная величина оптической плотности равна:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_{01} + I_{02}}{I_{01} \cdot 10^{-\varepsilon_1 lc} + I_{02} \cdot 10^{-\varepsilon_2 lc}}. \quad (11.46)$$

Зависимость A от c , выраженная этим соотношением, является нелинейной (при $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$). Можно показать, что с ростом c среднее значение $\varepsilon = A/lc$ закономерно уменьшается. Немонохроматичность источника, таким образом, приводит к отрицательным отклонениям от основного закона светопоглощения.

Требуемая степень монохроматичности источника зависит от ширины изучаемой спектральной полосы (рис. 11.37). Один и тот же источник (кривая 1) в одном случае (кривая 3) может рассматриваться как монохроматичный, в другом (кривая 2) — нет. Показано, что для большинства практических задач, не связанных с измерениями очень больших оптических плотностей, источник можно считать достаточно монохроматичным, если

$$w_{\text{ист}} \leq 0,5 w_{\text{пол}}, \quad (11.47)$$

где $w_{\text{ист}}$ и $w_{\text{пол}}$ — спектральная полуширина полосы испускания источника и изучаемой полосы поглощения, соответственно. При этом максимумы обеих полос должны совпадать. Уравнение (11.47) называется ус-

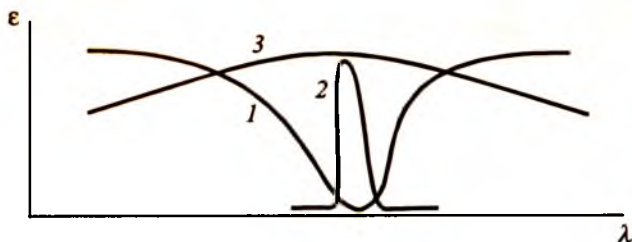


Рис. 11.37. Соотношение ширины спектральной полосы источника (1) и полос поглощения (2, 3)

повием Уолша. Первоначально оно было сформулировано для атомно-абсорбционного метода, однако справедливо и для спектрофотометрии.

Для различных приборов спектральная ширина полосы испускания источника может быть различной. Поэтому в спектрофотометрии построение градуировочного графика и измерение оптической плотности анализируемого образца необходимо выполнять на одном и том же приборе.

Такие же отклонения от основного закона светопоглощения вызывает и влияние рассеянного света. *Рассеянный свет* — это постороннее излучение, которое возникает в оптической системе прибора вследствие отражения и рассеяния света от поверхностей линз, зеркал и других оптических деталей. Рассеянное излучение включает все длины волн источника излучения и накладывается на излучение, выходящее из монохроматора. Следовательно, на раствор попадает излучение, равное

$$I_0 + I_{\text{psc}}, \quad (11.48)$$

где I_0 — излучение, вышедшее из монохроматора; I_{psc} — рассеянное излучение. Измеряемая оптическая плотность A' будет равна

$$A' = \lg \frac{I_0 + I_{\text{psc}}}{I_t + I_{\text{psc}}}, \quad (11.49)$$

тогда как истинная оптическая плотность составляет

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t}. \quad (11.50)$$

Нетрудно показать, что $A' < A$, при этом отличие A' от A тем больше, чем больше I_{psc} .

На раствор попадает тем больше рассеянного света, чем шире щель монохроматора. Раскрывать щель монохроматора приходится, если I_0 мало или оптическая плотность раствора сравнения велика. Щель увели-

чивают также при уменьшении чувствительности детектора. Особенно сильно рассеянное излучение сказывается в УФ-области, где чувствительность детектора в несколько раз меньше, чем в длинноволновой.

Рассеянный свет может вызвать смещение максимума поглощения или даже появление ложных максимумов. В области более коротких длин волн щель приходится открывать больше, чем в длинноволновой области. В результате наблюдается искажение значений A , что приводит к появлению ложного максимума.

Для уменьшения рассеянного излучения в монохроматорах перед попаданием излучения на кювету в областях, где влияние его особенно велико, на пути светового потока ставят специальные светофильтры.

Химические процессы. Обратим внимание, что в выражении основного закона светопоглощения величина c представляет собой равновесную концентрацию поглощающих частиц определенного сорта. При построении зависимости A от c по оси абсцисс откладывают общую концентрацию растворенного вещества. Несовпадение равновесной и общей концентраций может привести к нарушению основного закона светопоглощения. Отклонение от линейной зависимости будет иметь место тогда, когда на глубину протекания химических процессов с поглощающим веществом оказывает влияние его концентрация. Это процессы ассоциации—диссоциации. Для примера рассмотрим систему $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В ней существует равновесие

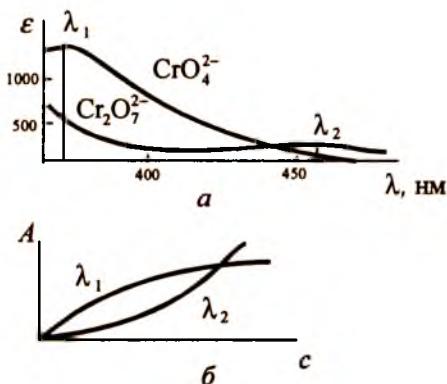
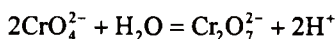


Рис. 11.38. Спектры поглощения ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (а) и зависимость оптической плотности от концентрации хрома в системе $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (б)

При постоянном pH с ростом общей концентрации хрома это равновесие сдвигается вправо и доля ионов CrO_4^{2-} уменьшается, а доля $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ растет. На рис. 11.38, а приведены спектры поглощения ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а на рис. 11.38, б примерный вид концентрационной зависимости оптических плотностей, измеренных в максимумах поглощения.

Другим примером может служить раствор красителя родамин 6Ж (рис. 11.39), образующий димеры при повышении концен-

трации. При этом мономеры имеют максимум поглощения при 510 нм, а димеры — при 535 нм. Зависимость оптической плотности от общей концентрации родамина 6Ж в растворе, построенная при 510 нм, имеет вид выпуклой кривой, при 535 нм — вогнутой.

Как видно из рис. 11.38 и 11.39, отклонение от основного закона светопоглощения вследствие химических причин могут быть как отрицательными, так и положительными. Эти отклонения являются, подчеркнем особо, кажущимися.

Влияние показателя преломления. На границе раздела двух сред некоторая доля падающего света всегда отражается. Эта доля зависит от показателей преломления сред. Если показатель преломления раствора зависит от его концентрации, то от нее зависит и доля отраженного кюветой света и, следовательно, измеренное значение оптической плотности. На практике этим явлением можно пренебречь, поскольку в спектрофотометрии, как правило, имеют дело с разбавленными растворами, показатель преломления которых можно считать не зависящим от концентрации.

Все рассмотренные причины приводят к нарушению не только основного закона светопоглощения, но и закона аддитивности.

Метрологические характеристики спектрофотометрического метода

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 ($s, < 0,33$), 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.

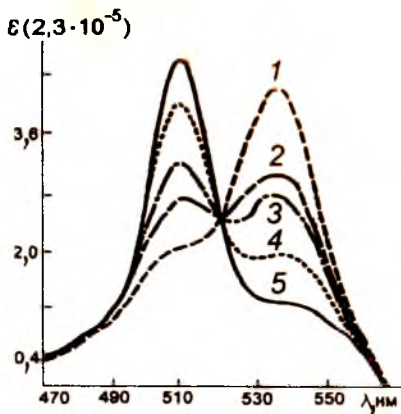


Рис. 11.39. Спектры поглощения растворов родамина 6Ж различной концентрации в смеси пропиловый спирт — тетрахлорид углерода (c , г/мл): 1 — $2 \cdot 10^{-6}$; 2 — $1 \cdot 10^{-5}$; 3 — $5 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1 \cdot 10^{-4}$; 5 — $5 \cdot 10^{-4}$

Воспроизводимость. Случайные погрешности, обуславливающие воспроизводимость результатов фотометрических определений, вызваны следующими причинами: погрешностями при приготовлении анализируемых растворов; полнотой перевода определяемого компонента в фотометрируемое соединение; влиянием посторонних компонентов; погрешностями контрольного опыта; кюветной погрешностью, которая связана с различиями в толщине кювет, состоянием их рабочих граней, а также воспроизводимостью их положения в кюветодержателе; погрешностями установки нужной длины волны и настройки регистрирующей системы на 0 и 100% пропускания; нестабильностью работы источника освещения и приемно-усилительной системы.

Не все значения A и T можно измерить с одинаковой точностью. Существует оптимальный диапазон измерения светопоглощения. Его выбирают с таким расчетом, чтобы во всем рабочем интервале A и T относительная погрешность измерения A не превышала его удвоенной минимальной относительной погрешности:

$$s_A/A \leq 2(s_A/A)_{\min}, \quad (11.51)$$

где s_A — стандартное отклонение результатов измерения A .

Значение A , при котором относительная погрешность минимальна, можно найти математически. Для этого продифференцируем выражение (11.41)

$$dA = d(\lg I_0 - \lg I) = 0 - (\lg e) \frac{1}{I} dI = 0 - 0,4343 \frac{1}{I} dI.$$

Разделив обе части на A и заменив I равным ему произведением $I_0 \cdot 10^{-A}$, получим

$$\frac{1}{A} dA = - \frac{0,4343}{AI_0 \cdot 10^{-A}} dI. \quad (11.52)$$

Заменяя дифференциалы стандартными отклонениями, имеем

$$\frac{s_c}{c} = \frac{s_A}{A} = \frac{s_T}{T \ln T} = \frac{0,4343 s_T}{10^{-A} A}. \quad (11.53)$$

При условии, что dI и I_0 постоянны, второе дифференцирование дает выражение

$$\frac{d(s_A/A)}{dA} = \frac{0,4343 \Delta I}{I_0} \left(\frac{10^A \ln 10}{A} - \frac{10^A}{A^2} \right). \quad (11.54)$$

Величина s_A/A минимальна при условии, что правая часть уравнения равна нулю (т. е. множитель в скобках равен нулю), и тогда

$$10^A \ln 10 / A = 10^A / A^2, \quad (11.55)$$

отсюда

$$A_{\min} = \frac{1}{\ln 10} = 0,4343. \quad (11.56)$$

График зависимости погрешности измерения от A (или от T) представляет собой кривую с минимумом при $A = 0,4343$ ($T = 36,8\%$). Из рис. 11.40 видно, что для определения концентрации с погрешностью, не превышающей удвоенной минимальной, следует измерять оптическую плотность в диапазоне 0,1—1,0. Но эта кривая получена при двух допущениях: 1) основной закон светопоглощения соблюдается во всем интер-

вале A , т. е. $\frac{s_A}{A} = \frac{s_c}{c}$; 2) погрешность измерения пропускания одинакова во всем диапазоне. Оба эти условия, строго говоря, не выполняются. Экспериментальная проверка зависимости $s_A/A = f(A)$ показала, что погрешностью $2(s_c/c)_{\min}$ диапазон измеряемых значений A простирается от 0,15 до 2,5. Это связано с тем, что $s_T \neq \text{const}$ и зависит от значения T . При работе на приборах с менее монохроматичным излучением, чем на спектрофотометрах (например, на фотоэлектроколориметрах), диапазон сужается до 0,1—0,7. При измерении очень низких или очень высоких значений T погрешность резко возрастает.

Этот недостаток можно устранить с помощью дифференциальных методов спектрофотометрии.

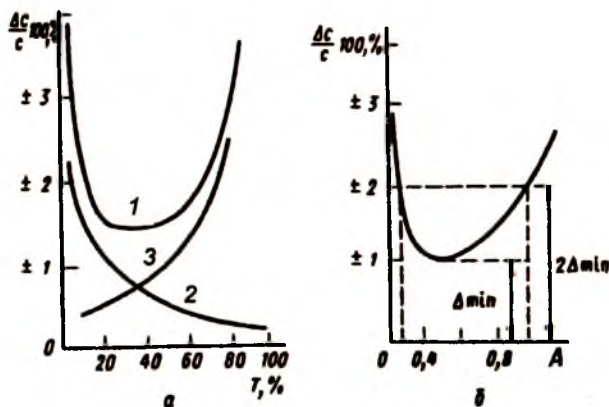


Рис. 11.40. Кривые погрешностей фотометрических измерений ($\Delta T = 0,5\%$):
 а — зависимость относительной погрешности определения концентрации от пропускания (1 — обычный метод измерения; 2 — дифференциальный метод низкого поглощения; 3 — дифференциальный метод высокого поглощения);
 б — та же зависимость от оптической плотности (обычный метод измерения)

Селективность. Важнейшим фактором, ограничивающим селективность в спектрофотометрии, является спектральная ширина молекулярных полос поглощения в растворах (достигающая десятков нанометров!) и связанная с этим высокая вероятность спектральных помех — перекрывание спектров компонентов, появление аддитивных систематических погрешностей (физико-химические помехи в спектрофотометрии играют обычно меньшую роль). Кроме того, спектр поглощения комплекса часто обусловлен поглощением реагента (см. разд. 6.2.4). Поэтому спектрофотометрические методы являются спектрально неселективными. В спектрофотометрии селективность обеспечивают главным образом на стадии пробоподготовки — выбором реагента, селективно взаимодействующего с определяемым веществом с образованием окрашенного продукта, а также условий определения (варьирование pH, маскирование), разделением компонентов.

Способы улучшения метрологических характеристик спектрофотометрического метода

Дифференциальная спектрофотометрия. Методы дифференциальной спектрофотометрии позволяют улучшить точность спектрофотометрических измерений. Поэтому данные методы называют также прецизионными. Они основаны на использовании растворов с известной концентрацией для установки нулевого и 100%-го пропускания регистрирующего прибора.

К дифференциальной спектрофотометрии относят три различных типа фотометрических измерений, которые классифицируют в соответствии со способом установки нуля и полной шкалы и в зависимости от системы регистрации результатов фотометрических измерений. Каждый метод представляет собой способ расширения шкалы измерительного прибора с коэффициентом расширения, определяемым используемыми растворами с известной концентрацией.

В обычном спектрофотометрическом методе анализа нуль регистрирующего устройства соответствует 0% пропускания и устанавливается при выключенном источнике света, а вся шкала прибора соответствует 100% пропускания и устанавливается по раствору контрольного опыта, помещаемому в кювету. В дифференциальных методах крайние положения регистрирующего прибора устанавливаются по растворам известной концентрации c_1 и c_2 . В табл. 11.6 приведены граничные условия для каждого метода в сравнении с обычным спектрофотометрическим методом анализа.

**Таблица 11.6. Граничные условия для дифференциальной
(прецизионной) спектрофотометрии**

Метод	Раствор для установки нуля ($T = 0\%$)	Раствор для отклонения на всю шкалу ($T = 100\%$)
Обычный метод	Источник света выключен, $c_1 = \infty$	Раствор контрольного опыта, $c_2 = 0$
Метод отношения пропусканий (высокие оптические плотности)	Источник света выключен, $c_1 = \infty$	Раствор с концентрацией c_2 ; $c_2 < c$ (неизвестная)
Метод определения следов (низкие оптические плотности)	Раствор с концентрацией c_1 ; $c_1 > c$ (неизвестная)	Раствор контрольного опыта, $c_2 = 0$
Метод предельной плотности	Раствор с концентрацией c_1 ; $c_1 > c$ (неизвестная)	Раствор с концентрацией c_2 ; $c_2 < c$ (неизвестная)

Измерение высокой оптической плотности (метод отношения величин пропусканий). Метод измерения высокой оптической плотности используют для повышения точности измерений, когда приходится иметь дело с сильно поглощающими растворами. Величина полного отклонения измерительного прибора устанавливается по раствору с известной концентрацией c_2 в кювете для пробы, а не по раствору контрольного опыта ($T = 100\%$). Нуль прибора ($T = 0\%$) устанавливают при выключенном источнике света так же, как это делается при обычных абсорбционных измерениях. Концентрацию c_2 раствора выбирают таким образом, чтобы раствор был несколько более разбавленным, чем предполагаемый неизвестный раствор.

Этот прием расширяет участок шкалы прибора, соответствующий низким значениям пропускания, оставляя неизменной точку нулевого пропускания ($T = 0\%$).

На рис. 11.41, а показана схематическая часть шкалы пропускания, расширенная этим методом.

Измерение низкой оптической плотности (определение следов). Метод измерения низкой оптической плотности, или метод определения следов, представляет собой расширение противоположного участка шкалы пропускания. Величина полного отклонения устанавливается по раствору контрольного опыта, как в обычном методе. Нуль приборов устанавливается по раствору с известной концентрацией c_1 ,

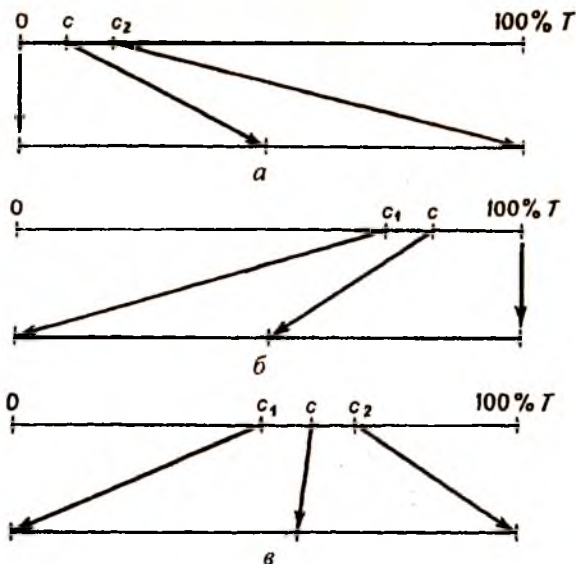


Рис. 11.41. Методы расширения шкалы в дифференциальной спектрофотометрии: *а* — высокая оптическая плотность; *б* — низкая оптическая плотность; *в* — предельная точность

которая немного больше ожидаемой концентрации анализируемого раствора. Настройку прибора в крайних точках следует проводить несколько раз, так как в этом случае установки на 0 и 100% пропускания взаимосвязаны. На рис. 11.41, *б* показан участок шкалы пропускания, растянутый с помощью этого приема. Наблюдаемая величина оптической плотности в данном случае не является линейной функцией концентрации растворенного вещества. Для каждого набора экспериментальных условий требуется свой градуировочный график.

Метод предельной точности. Этот метод является комбинацией двух предыдущих. Два крайних отсчета прибора устанавливаются по двум растворам с известными концентрациями c_1 и c_2 , такими, что $c_1 > c > c_2$. На рис. 11.41, *в* проиллюстрирована методика расширения шкалы; так же как и в методе измерения низкой оптической плотности, требуется несколько последовательных установок нуля и коэффициента усиления (или светового потока), так как эти процедуры независимы. Наблюдаемая величина оптической плотности нелинейно зависит от концентрации в растворе, поэтому в каждом случае требуется отдельный градуировочный график.

При дифференциальном способе измерения уменьшается погрешность (см. рис. 11.40, *а*, кривые 2 и 3).

Однако применение таких методов выгодно до тех пор, пока расширение шкалы не окажется столь велико, что станут существенными электрический шум, нестабильность источника и механических устройств, погрешности, обусловленные расположением кюветы, и другие подобные источники погрешностей. В качестве эмпирического правила можно принять, что все методы дают выигрыш в точности, если при использовании обычной методики не наблюдается явного шума. Если же в этих (обычных) условиях шум явно виден, то при измерении низкой оптической плотности или при использовании прецизионного метода будет небольшое увеличение точности, в то время как использование метода отношения пропусканий может привести к значительному увеличению точности измерений.

Рассматриваемый метод называют спектрофотометрическим. Однако в практическом химическом анализе спектр поглощения измеряют не столь часто. Более того, наиболее распространенными приборами, применяемыми в этом методе, являются фотозлектроколориметры. В соответствии с нашей классификацией эти приборы по сути неспектральные. В них применяют достаточно ограниченный набор сменных широкополосных (20 нм и больше) стеклянных светофильтров Враттена, пригодных для измерения оптических плотностей в видимой и ближней УФ (до 30 нм) областях спектра.

Производная спектрофотометрия (не путать с дифференциальной!) позволяет улучшить селективность спектрофотометрических определений. В производной спектрофотометрии аналитическим сигналом служит не оптическая плотность A , а ее производная n -го порядка $d^n A/d\lambda^n$. Общие принципы определения концентрации при этом остаются без изменений, поскольку для производной оптической плотности тоже соблюдается основной закон светопоглощения и закон аддитивности. Однако ширина спектральных полос в результате дифференцирования уменьшается (рис. 11.42).

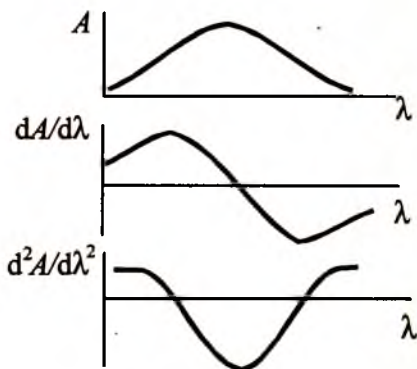


Рис. 11.42. Форма полосы поглощения и ее производных

На рис. 11.43 приведены спектры поглощения уранил-иона (UO_2^{2+}), его комплексов и их вторые производные. На обычном спектре (рис. 11.43, а) наблюдаются лишь небольшие перегибы, которые можно и не заметить, приняв за флуктуации. На производной кривой они превращаются в четко выраженные полосы (рис. 11.43, б).

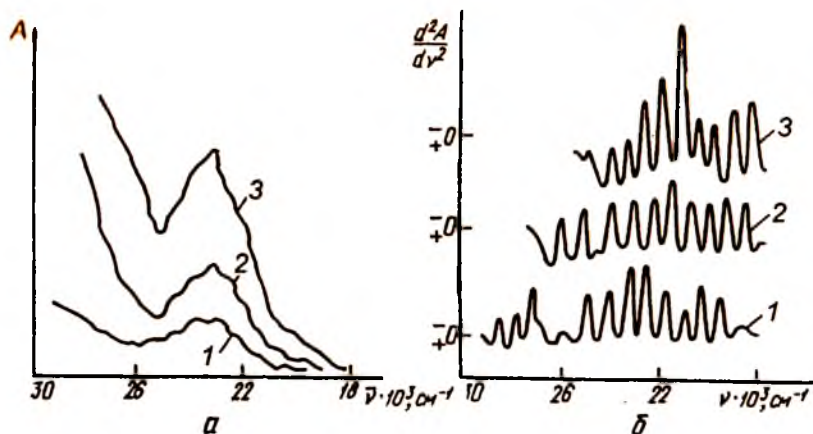


Рис. 11.43. Спектры поглощения (а) и вторые производные спектров (б) уранил-иона (1) и его комплексов с иминодиуксусной (2) и диэтилтриаминопентауксусной (3) кислотами

Многократное дифференцирование приводит к существенному сужению полос и к значительному росту погрешностей, поэтому на практике обычно используются производные 1—2 порядка.

Метод Фирордта позволяет анализировать многокомпонентные системы в условиях перекрытия спектров отдельных компонентов и, таким образом, также служит для повышения селективности. В основе метода Фирордта лежит закон аддитивности оптических плотностей (с. 269).

Для одновременного определения n компонентов следует измерить оптическую плотность не менее чем при n длинах волн. В простейшем случае, когда $n = 2$, имеем

$$\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon_1^{(1)} l c^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)} l c^{(2)}, \\ A_2 &= \varepsilon_2^{(1)} l c^{(1)} + \varepsilon_2^{(2)} l c^{(2)} \end{aligned} \quad (11.57)$$

(нижним индексом обозначена длина волны, верхним — номер компонента). Решая эту систему линейных уравнений, находим неизвестные значения $c^{(1)}$ и $c^{(2)}$.

При большом числе одновременно определяемых компонентов и (или) сильном перекрытии их спектров погрешности полученных таким образом значений могут оказаться очень большими. Для их уменьшения применяют специальные вычислительные приемы. Современные способы математической обработки данных позволяют одновременно определять спектрофотоскопическим методом до 5—6 компонентов.

Практическое применение. Спектрофотометрический метод широко применяют в неорганическом и органическом анализе. Причина, при

его недостатках (не всегда достаточная чувствительность и селективность) — простота и доступность оборудования. Плюс поистине громадный накопленный экспериментальный и теоретический материал. Немного найдется аналитических методов, которым посвящена более обширная литература, чем спектрофотометрическим.

Почти всегда в анализе необходимо перевести определяемое соединение в новую химическую форму. Требования к фотометрическим реагентам достаточно очевидны из рассмотренного выше — это получить продукт реакции с возможно большей величиной молярного коэффициента поглощения. Если же реагент окрашен, то к фотометрической реакции предъявляется еще одно требование — высокая контрастность, т. е. как можно меньшего перекрывания спектров поглощения реагента.

В качестве фотометрических реагентов используют вещества различных классов. Из неорганических соединений — это например, тиоцианаты (определение Fe, Mo, W, Nb, Co и др.), пероксид водорода (определение Ti, V, Nb, Ta и др.), аммиак — для определения меди. В виде гетерополисоединений определяют P, Si, As и др.

Ассортимент органических фотометрических реагентов, применяющихся для определения практически всех элементов, существенно больше. Можно назвать многочисленные органические соединения, содержащие в определенном сочетании гидроксильную и карбоксильные группы; гидроксильную и какие-либо азотсодержащие группы, в частности, оксиазосоединения; реагенты с тиольной и тионной группами и т. д. Реагенты группы торона и арсеназо, в частности арсеназо I, арсеназо II, сульфохлорфенол С и другие особенно эффективны для определения Th, U, Nb, редкоземельных элементов. С помощью 8-меркаптохинолина можно весьма селективно определять рений. Часто хороший аналитический эффект дают многокомпонентные (смешанолигандные) комплексы (см. разд. 6.2.2). Для экстракционно-фотометрического определения элементов, образующих ацидокомплексы, например $[GaCl_4]^-$, $[InBr_4]^-$, $[AuCl_4]^-$ и другие, весьма эффективными реагентами являются катионные красители — кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый, родамины.

Следует также отметить применение интенсивно окрашенных катионных и анионных красителей для определения pH.

Иногда для рассматриваемого здесь вида анализа необходимость в фотометрических реагентах отсутствует, поскольку сами аквакомплексы определяемых элементов обладают собственной, хотя и малоинтенсивной окраской, например Cu(II), Co(II), Fe(III) и других переходных металлов. В ряде случаев более интенсивно окрашенные соединения можно получить за счет окислительно-восстановительных реакций: $Mn(II) \rightarrow Mn(VII)$, $Cr(III) \rightarrow Cr(VI)$ и др.

Спектрофотометрию используют и для определения органических соединений — в основном в функциональном анализе. Основная сложность при реализации методик — многие реакции в этом случае протекают достаточно медленно (при комнатной температуре иногда часы). Увеличение температуры приводит не только к ускорению «основной» реакции, но и побочных. Состав продуктов порою до конца не известен.

Реакции азосочетания используют для определения ароматических аминов, фенолов и соединений, которые при гидролизе или восстановлении образуют ароматические амины — изоцианаты, ароматические нитросоединения, некоторые альдегиды, кетоны. Вообще говоря, соли диазония являются фотометрическим реагентом на органические соединения, содержащие при атоме углерода подвижный атом водорода. Группа методов основана на образовании хинониминных соединений (индофенола, индамина и др.). Их используют для определения фенолов, аминов, аминокислот, гидразидов, сульфамидов и др. Вторая — на образовании полиметиновых соединений. Третья — на реакциях конденсации. Список можно продолжить. В спектрофотометрическом функциональном анализе использован поистине громадный опыт, накопленный химиками-органиками.

Из-за простоты аппаратного оформления спектрофотометрические детекторы используют в хроматографии и проточно-инжекционном методах анализа.

Накопленный экспериментальный материал стал основой создания методик в оптико-акустической спектроскопии конденсированных сред и термолинзовой спектроскопии (см. разд. 11.6.6).

11.6.2. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

Основы методов

Колебания молекул. Рассмотрим двухатомную молекулу. Ядра ее совершают малые колебания около положения равновесия (рис. 11.44).

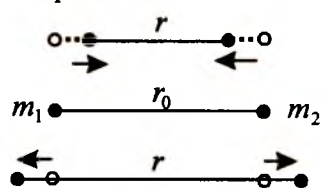


Рис. 11.44. Различные фазы колебания двухатомной молекулы

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.

$$F = -K(r - r_0), \quad (11.58)$$

потенциальная энергия двухатомной молекулы U описывается параболой:

$$U = K \frac{(r - r_0)^2}{2}, \quad (11.59)$$

где K — силовая постоянная, или константа упругости связи.

Функции (11.59) отвечает набор эквидистантных (равноотстоящих) колебательных уровней:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (11.60)$$

где E_v — энергия колебательного уровня; ν_0 — частота колебания гармонического осциллятора; $v = 0, 1, 2, \dots$ — 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 :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (11.61)$$

где $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$; m_1 и m_2 — массы ядер.

Силовая постоянная является важнейшей характеристикой химической связи. В табл. 11.7 приведены значения силовых постоянных и энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул. Из таблицы видно, что с увеличением энергии химической связи ее силовая постоянная возрастает.

Т а б л и ц а 11.7. Силовые постоянные и энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул

Молекула	$K \cdot 10^{-2}$, 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. 11.45) 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 (11.60), отвечающей энергии гармонического осциллятора, а полная колебательная энергия многоатомной молекулы равна сумме энергий ее нормальных колебаний:

$$E = \sum_{i=1}^{\rho} E_i = h \sum_{i=1}^{\rho} \nu_{0i} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right), \quad (11.62)$$

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 $\Delta \nu_i = \pm 1$.

Рассматривая колебания молекул, мы ограничились гармоническим приближением. Реальные колебания в большей или меньшей степени ангармоничны, т. е. не отвечают уравнению (11.58). 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* ($\nu_{0i} \pm \nu_{0j}$).

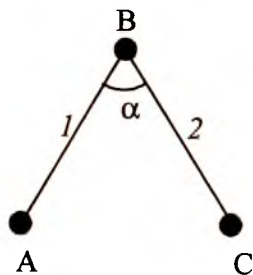


Рис. 11.45. Нелинейная трехатомная молекула ABC

Нормальные колебания принято подразделять на валентные (ν), характеризующиеся движением атомов по осям связей, и деформационные (δ , π , ρ , τ) при которых изменяются валентные углы, в то время как длины связей практически не меняются (рис. 11.46). Частоты валентных колебаний значительно выше (более, чем на порядок) частот деформационных колебаний. Это объясняется тем, что силовые постоянные связей в 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. 11.8).

Спектры ИК и комбинационного рассеяния. Колебательные спектры регистрируют в форме *инфракрасных спектров* (ИК-спектров) или *спектров комбинационного рассеяния* (спектров КР, рамановских спектров).

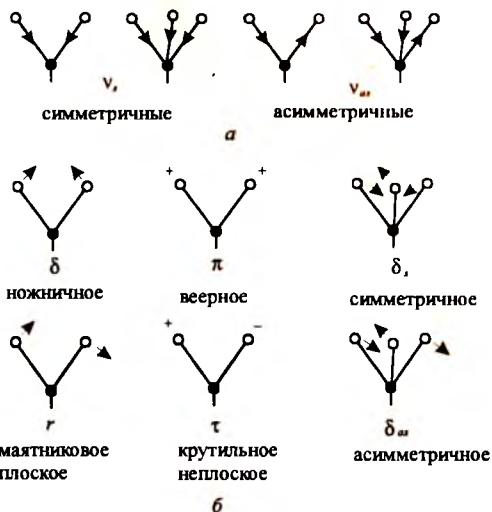
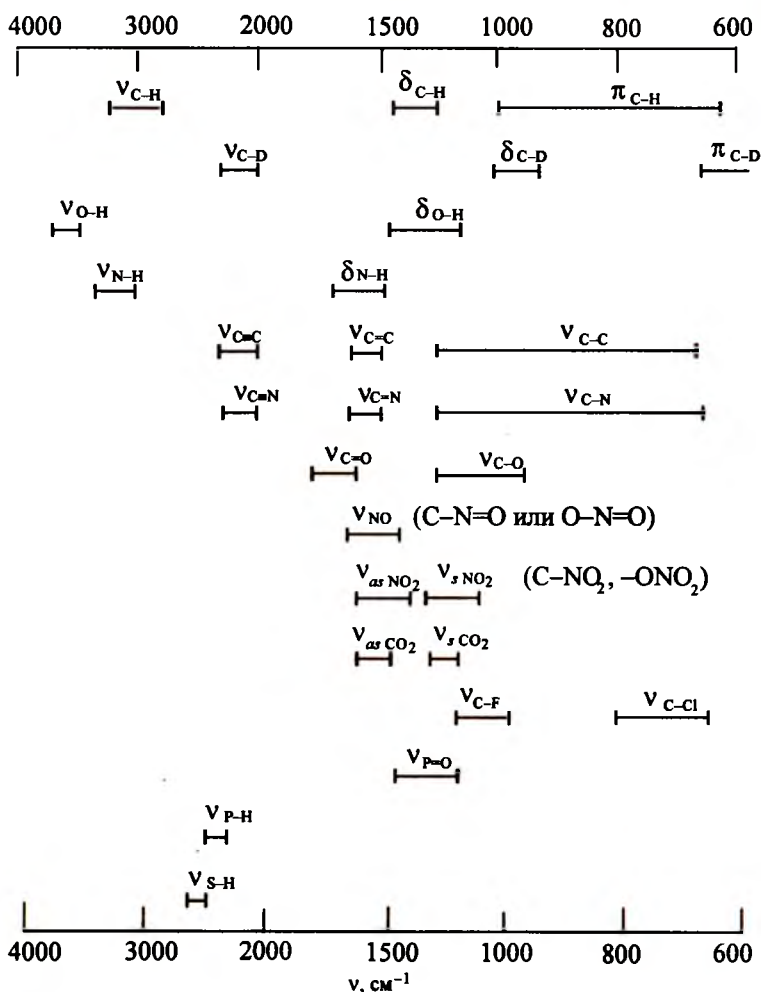


Рис. 11.46. Формы валентных (а) и деформационных (б) колебаний:

стрелками обозначены направления смещения ядер. Знаки «+» и «-» обозначают колебания в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка («+» — к читателю, «-» — от читателя)

Таблица 11.8. Характеристические частоты некоторых функциональных групп в органических соединениях



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 ν молекулы вещества поляризуются и рассеивают свет с частотой ν (*релеевское рассеяние*), а также с частотами $\nu \pm \nu_0$ (*комбинационное рассеяние*), где ν_0 — 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:

$$h\nu + E'_\nu = h\nu_\nu + E''_\nu, \quad (11.63)$$

где ν_ν — частота рассеянного фотона; E'_ν и E''_ν — начальная и конечная колебательные энергии молекулы. При этом возможны два варианта.

В а р и а н т 1. Молекула, находящаяся в основном колебательном состоянии, заимствует часть энергии падающего света и переходит на более высокий колебательный уровень ($E'_\nu < E''_\nu$). В результате падающий свет рассеивается при пониженной частоте ($\nu_\nu < \nu$) и в спектре КР появляется стоксова полоса.

В а р и а н т 2. Обладающая более высокой колебательной энергией молекула при взаимодействии с фотоном $h\nu$ переходит на основной колебательный уровень ($E'_\nu > E''_\nu$), отдавая часть своей энергии. В этом случае падающий свет рассеивается при повышенной частоте ($\nu_\nu > \nu$) 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.

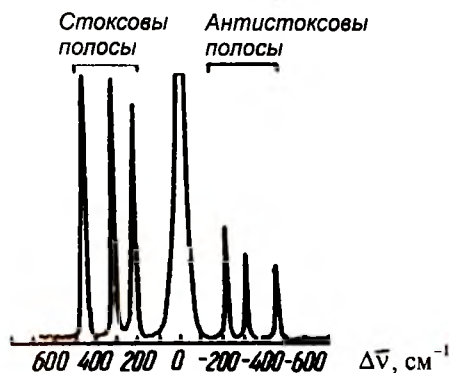


Рис. 11.47. Спектр КР жидкого CCl_4 , полученный при возбуждении He-Ne лазером при 632,8 нм (сильный сигнал $\Delta\nu = 0$ связан с релеевским рассеянием)

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. 11.47). 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.

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.

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. 11.48). 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 на 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.

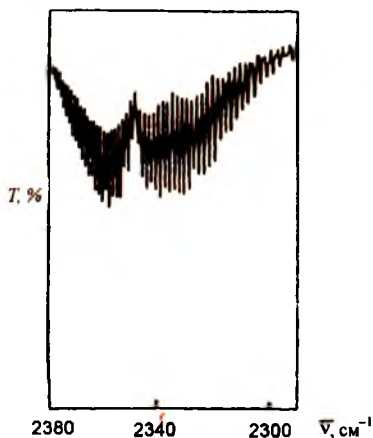


Рис. 11.48. Вращательная структура полосы асимметричных валентных колебаний газообразного CO_2

Техника и практическое применение

Приборы и методика регистрации ИК-спектров и спектров КР. ИК-спектры веществ регистрируют ИК-спектрометрами в виде кривых пропускания $T, \%$ — ν и оптической плотности A — ν . По принципу устройства ИК-спектрометры можно разделить на диспергирующие и недиспергирующие. К приборам первого типа относятся сканирующие спектрометры, а к приборам второго типа — фурье-спектрометры. Скани-

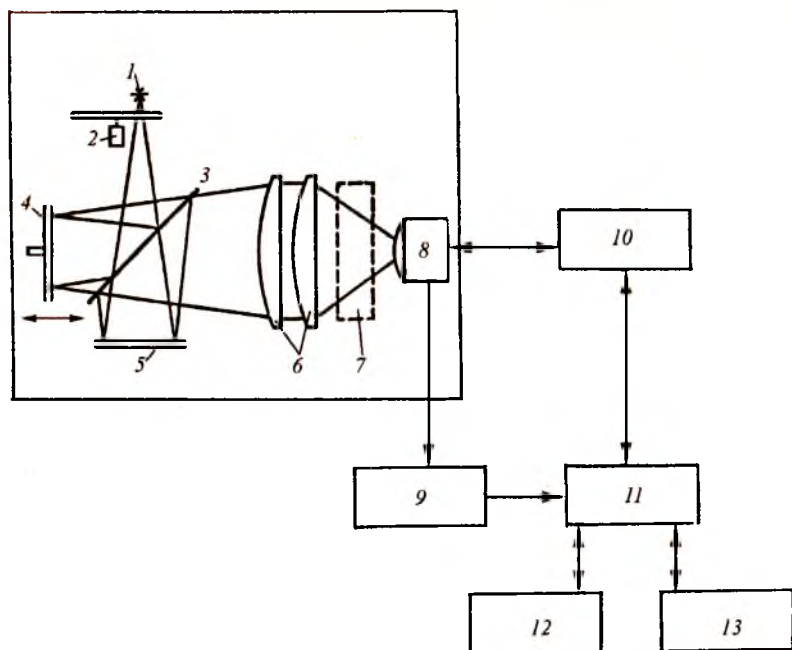


Рис. 11.49. Блок-схема фурье-спектрометра:

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

рующие спектрометры построены на базе монохроматора и подробно рассмотрены на с. 222. В фурье-спектрометрах вместо монохроматоров применяют интерферометры (см. с. 222).

Принципиальная блок-схема фурье-спектрометра, построенного на базе интерферометра Майкельсона, приведена на рис. 11.49. Поток инфракрасного излучения от источника 1, модулированный прерывателем 2, делится светоделителем 3 на два пучка. Один из них направляется на подвижное зеркало 4, которое может перемещаться с постоянной скоростью в направлении, перпендикулярном его фронтальной поверхности. Отраженный от этого зеркала пучок интерферирует с пучком, отраженным от неподвижного зеркала 5. Далее излучение с помощью системы линз 6 фокусируется на детектор 8, проходя через исследуемый образец, помещенный в кюветное отделение 7. Регистрируемая детектором интерферограмма, возникающая при перемещении зеркала, содержит информацию

об изменении интенсивности каждой частоты в спектре источника, которое вызвано поглощением образца. Компьютер по заданной программе обрабатывает интерферограмму и преобразует ее в обычный ИК-спектр (фурье-преобразование). 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: $400\text{—}10\text{ см}^{-1}$.

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 $0,01\text{—}1$ 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 $0,01\text{—}1$ 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 суспензию

образца в вазелиновом масле или других иммерсионных жидкостях, например перфторкеросине; 2) прессуют таблетки из КВг, содержащих тонкодисперсионный 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 (см. рис. 11.12). 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 см³. 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 КВг.

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 органических, элементоорганических и неорганических веществ, в которых указаны условия подготовки образцов и регистрации спектров, а также модели спектрометров.

Идентификация неизвестного вещества по его ИК-спектру или спектру КР заключается в сопоставлении его спектра с эталонным, приведенным в атласе. Учитывая, что колебательные спектры, зарегистрированные на различных спектрометрах или в различных 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 спектральной кривой эталона свидетельствует об идентичности двух веществ. Отсутствие в спектре исследуемого вещества полос, наблюдаемых в спектре образца сравнения, однозначно указывает на то, что эти вещества различны. Присутствие в спектре исследуемого вещества большего числа полос по сравнению со спектром эталона может быть объяснено как загрязнением исследуемого вещества, так и различием обоих веществ.

При идентификации молекул органических веществ особое внимание уделяют области спектра $1300\text{--}600\text{ см}^{-1}$. 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 характеристикой ядерного остова (скелета) молекулы в целом. Эту область называют областью отпечатков пальцев. По колебательным спектрам в этой области можно идентифицировать даже изомеры (рис. 11.50).

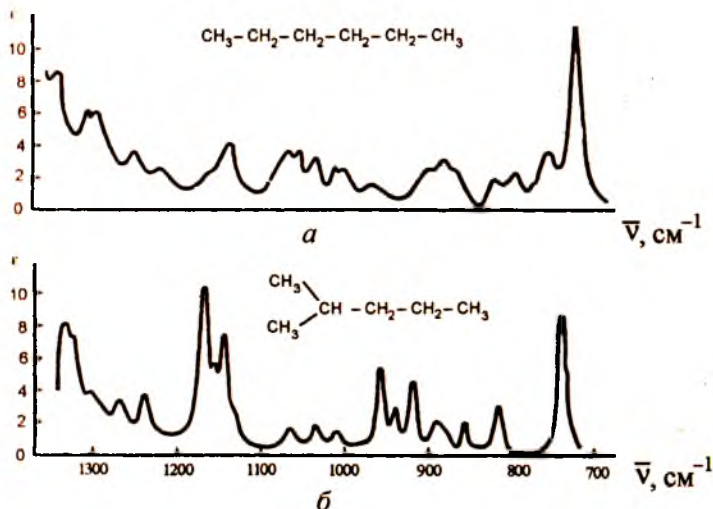


Рис. 11.50. ИК-спектры *n*-гексана (а) и 2-метилпентана (б)

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 атла-

сом 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 $1300\text{—}700\text{ см}^{-1}$ (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. 11.8), 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 $\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Cl}$ сначала образуется гидридное соединение родия: в спектре появляется полоса $\sim 2000\text{ см}^{-1}$, 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 (11.61) соотношением

$$\frac{\nu}{\nu'} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}, \quad (11.64)$$

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.

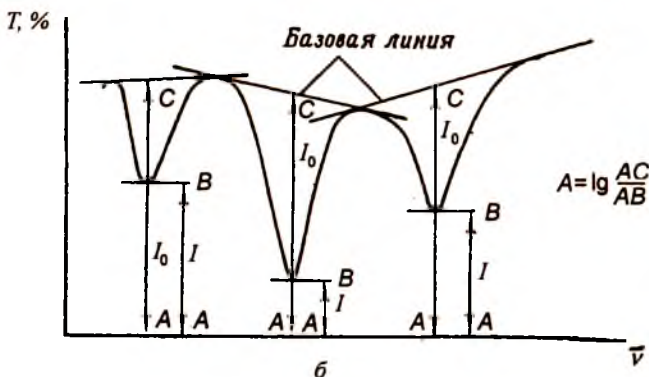
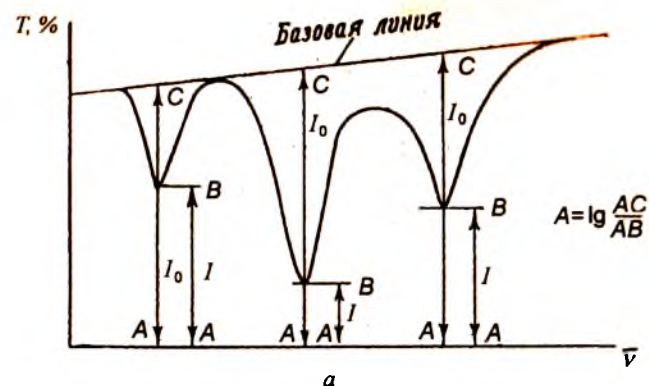


Рис. 11.51. Два способа построения базовой линии

Количественный анализ. Колебательную спектроскопию используют преимущественно для количественного определения органических веществ. Определение одного вещества методом ИК-спектроскопии базируется на основном законе светопоглощения (см. разд. 11.6.1). 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. 11.51). 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. 11.6.1).

Поскольку величины молярных коэффициентов поглощения в этом случае невелики ($\varepsilon \sim 1-1 \cdot 10^3$), пределы обнаружения веществ методом ИК-спектроскопии достаточно высоки (табл. 11.9).

Т а б л и ц а 11.9. 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

Количественный анализ по спектрам КР основывается на прямой пропорциональной зависимости между интенсивностью рассеянного света I и числом молекул N в единице объема:

$$I = k_r i N, \quad (11.65)$$

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

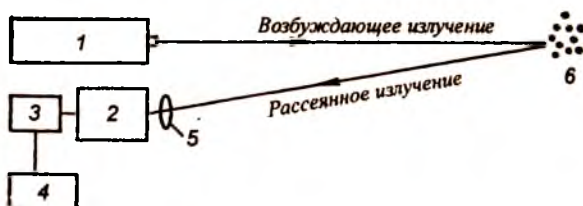


Рис. 11.52. Блок-схема установки дистанционного детектирования загрязняющих веществ в атмосфере:

1 — мощный импульсный лазер; 2 — монохроматор; 3 — детектор; 4 — регистрирующее устройство; 5 — фокусирующая оптика; 6 — молекулы загрязняющих веществ в атмосфере

РКР — дистанционное определение загрязнений в атмосфере. Схема такой установки приведена на рис. 11.52. В качестве источника излучения используют мощные импульсные лазеры.

11.6.3. Люминесцентная спектроскопия

Основы метода

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. 11.10).

Т а б л и ц а 11.10. 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	Триболлюминесценция
Энергия химических реакций	Хемиллюминесценция

Наиболее часто в аналитической практике используют фотолюминесценцию и хемиллюминесценцию; эти методы мы и рассмотрим в настоящем разделе. Атомная и рентгеновская флуоресценция см. разд. 11.4 и 11.5.

Чем привлекает аналитиков метод молекулярной люминесцентной спектроскопии по сравнению с молекулярной абсорбционной? Прежде

всего большей 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 квантовых выходов люминесценции, молярных коэффициентов поглощения, отсутствие поправки на контрольный опыт и др.), даже применяя в качестве источника возбуждения лампы, удастся 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 органических молекулах.

Фотопроцессы в молекулах. Электронное возбуждение молекулы сопряжено с переходом электрона из основного состояния в возбужденное с соответствующим увеличением энергии. Изобразим электронные энергетические уровни некоторой гипотетической молекулы (*диаграмма Яблонского*) (рис. 11.53). На каждый электронный уровень или энергетическое состояние накладываются колебательные подуровни, которые соответствуют колебательным состояниям каждой конкретной электронной конфигурации. Имеются, естественно, и вращательные подуровни, но их вклад в полную энергию по сравнению с колебательными существенно меньше. Возбужденные состояния — короткоживущие, поскольку они теряют свою электронную энергию. Даже в том случае, когда нет никаких конкурирующих процессов, возбужденные молекулы переходят в основное состояние, часто испуская свет. Конкурирующие физические процессы могут приводить к образованию нового возбужденного состояния, при этом общая потеря электронной энергии несколько задерживается. В конечном счете все же происходит быстрый переход всех возбужденных состояний в основное состояние системы.

Рассмотрим схему возможных потерь избыточной энергии возбужденными молекулами. Все эти процессы конкурируют друг с другом, и вклад каждого из них в общую потерю энергии возбужденным состоянием определяется относительными величинами их констант скорости.

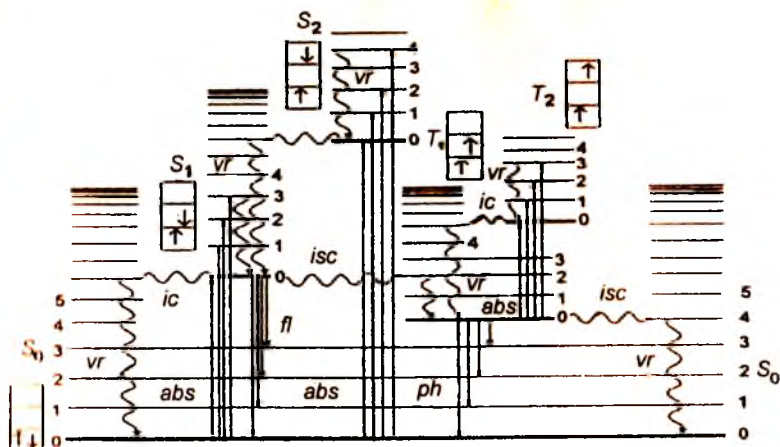


Рис. 11.53. Диаграмма Яблонского:

abs — поглощение света ($\uparrow$); *fl* — флуоресценция ($\downarrow$); *ph* — фосфоресценция ($\downarrow$); *vr* — колебательная релаксация; ($\downarrow$); *ic* — внутренняя конверсия ($\sim\sim$); *isc* — интеркомбинационная конверсия ($\sim\sim$); 0, 1, 2, 3 и т. д. — колебательные подуровни

Приведем простой пример. Предположим, что возбужденная молекула может либо флуоресцировать с константой скорости k_{fl} , либо переходить в основное состояние безызлучательным путем с константой скорости k_D . Если $k_D \gg k_{fl}$, то возбужденные уровни будут терять энергию преимущественно безызлучательным путем, а флуоресценция при этом будет малоинтенсивной и ее нельзя будет зарегистрировать. Наоборот, если k_D и k_{fl} сравнимы по величине, будет наблюдаться интенсивная флуоресценция.



При комнатной температуре в жидком растворе большинство многоатомных молекул находится на самом нижнем колебательном уровне основного электронного состояния и переходы происходят именно с него. Если возбужденное состояние не возникает в результате перехода между нижними — нулевыми колебательными уровнями основного и возбуж-

денного состояний (О—О-переход), то на верхних колебательных уровнях любого электронно-возбужденного состояния молекула очень быстро, за время меньше 10^{-12} с, теряет избыток колебательной энергии при столкновении с окружающими молекулами. Этот процесс называют *колебательной релаксацией*, или колебательным каскадом, и изображают волнистой стрелкой, идущей вниз. Столь же быстрым является и процесс внутренней конверсии в высших электронно-возбужденных состояниях. Внутренняя конверсия — это безызлучательный переход с нижнего колебательного уровня верхнего электронного состояния на имеющий ту же полную энергию (т. е. электронную плюс колебательную) колебательный уровень более низкого электронного состояния той же мультиплетности (об определении этого понятия будет сказано ниже). Безызлучательные переходы происходят между *изоэнергетическими* (или вырожденными) колебательными уровнями различных электронных состояний. Поскольку при этом полная энергия системы не изменяется, излучения не происходит. Эти процессы изображены горизонтальными волнистыми линиями на диаграмме Яблонского (см. рис. 11.53).

Таким образом, если молекула попадает в любое состояние, расположенное выше самого нижнего колебательного уровня первого возбужденного электронного состояния, то в результате упомянутых процессов она (за время меньше 10^{-12} с) быстро переходит в это состояние. Внутренняя конверсия из нижнего колебательного уровня первого электронно-возбужденного состояния в основное — процесс достаточно медленный, и с ним может конкурировать излучательный $S_1 \rightarrow S_0$ -переход, называемый, как и все излучательные переходы между состояниями одинаковой мультиплетности, *флуоресценцией*. Время такого перехода порядка 10^{-6} — 10^{-9} с. Для многоатомных молекул флуоресценции практически всегда соответствует переход $S_1 \rightarrow S_0$. Напротив, в двухатомных молекулах флуоресценция, соответствующая переходам $S_n \rightarrow S_m$, где n и $m > 1$, т. е. в верхних синглетных состояниях, имеет большую интенсивность.

Рассмотрев в самом общем виде соотношение скоростей различных процессов в молекуле, можно сделать вывод, что форма спектра флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего света (правило Каша). При комнатной температуре поглощение происходит в основном с нижнего (нулевого) колебательного уровня основного состояния, а излучение с нижнего (нулевого) колебательного уровня первого возбужденного состояния. Поэтому только один О—О-переход имеет одну и ту же энергию и в поглощении и в испускании, а остальные электронно-колебательные переходы в спектре поглощения имеют большую энергию, чем переходы в спектре флуоресценции. Спектр флуоресценции в целом, и его максимум всегда сдвинуты в область больших длин волн (меньших

частот) по сравнению со спектром поглощения и его максимумом. Этот закон, названный в честь его первооткрывателей *законом Стокса и Ломмеля*, является, по существу, законом сохранения энергии применительно к процессам фотолуминесценции. Наличие области, где происходит перекрывание спектров поглощения и флуоресценции (так называемой *антистоксовской области*) не противоречит закону сохранения энергии. Появление такой области связано с тем, что даже при комнатной температуре нижние колебательные уровни основного состояния в некоторой степени заселены (например, колебательный уровень 1 состояния S_0) и, следовательно, могут иметь место и переходы $1 \rightarrow 0$ в спектре поглощения, тогда длина волны, соответствующая О—О-переходу, в спектре испускания будет меньше.

Форма полос поглощения и флуоресценции определяется распределением колебательных уровней S_0 - и S_1 -состояний. Такое распределение часто одинаково для обоих состояний и поэтому спектр испускания симметричен спектру поглощения. Это *правило зеркальной симметрии* называют *правилом Левшина*. Согласно ему, нормированные, (т. е. приведенные к одному максимуму) спектры поглощения и флуоресценции, изображенные в функции частот, зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно к оси частот через точку пересечения обоих спектров. Частота точки пересечения может быть интерпретирована как частота чисто электронного перехода, т. е. О—О-перехода.

Правило зеркальной симметрии может быть записано в виде

$$\nu_a + \nu_f = 2\nu_{O-O}, \quad (11.66)$$

где ν_a и ν_f — симметричные частоты в спектре поглощения и испускания.

Более строгое квантово-механическое обоснование правила Левшина дал Блохинцев. Он показал, что спектры поглощения и флуоресценции необходимо нормировать и строить в координатах $\epsilon/\nu - \nu$ и $1/\nu^4 - \nu$ соответственно.

В основном возбужденном состоянии для многоатомных молекул с четным числом электронов (т. е. именно молекул, а не радикалов) молекулярные орбитали заполнены парами электронов. Согласно принципу Паули электроны, занимающие одну и ту же орбиталь, имеют противоположно направленные спины и, следовательно, полный спин S равен нулю. При промотировании одного из электронов на верхнюю орбиталь возможно два случая: 1) сохранение антипараллельной ориентации; 2) параллельная ориентация (см. рис. 11.53). В первом случае полный спин S равен нулю, и спиновое квантовое число M_S , которое может принимать значения $S, S-1, \dots, -S$, также равно нулю. Такое состояние называется

синглетным. Во втором случае (см. рис. 11.53) полный спин равен единице, а M_S принимает три значения: +1, 0 и -1. Такое состояние называется *триплетным*. Синглетное либо триплетное состояние — это количественная характеристика мультиплетности состояния $J = 2S + 1$.

Триплетные состояния по сравнению с соответствующими синглетными обладают меньшей энергией. Это объясняется правилом Гунда, согласно которому наиболее стабильной электронной конфигурацией является та, в которой имеется наибольшее число неспаренных электронов.

Имеется два пути заселения триплетных состояний. 1) Прямое заселение в результате запрещенных по спину $S_0 \rightarrow T_n$ -переходов мало эффективно. Молярный коэффициент $S_0 \rightarrow T_1$ -поглощения равен $\sim 10^{-5}$. 2) Заселение триплетных состояний через систему синглетных состояний. В результате рассмотренных выше процессов колебательной релаксации и внутренней конверсии молекула очень быстро ($\sim 10^{-12}$ с) возвращается на нижний колебательный подуровень первого синглетного состояния. Вследствие достаточно небольшой разницы в энергии S_1 - и T_1 -состояний последнее заселяется за счет интеркомбинационной конверсии с нижнего колебательного уровня S_1 -состояния на имеющий ту же полную энергию колебательный уровень — T_1 -состояние. Интеркомбинационная конверсия — безызлучательный переход между состояниями различной мультиплетности. Затем вследствие быстрого процесса колебательной релаксации молекула перейдет на нижний колебательный подуровень — T_1 -состояние. Безызлучательная дезактивация $T_1 \rightarrow S_0$ конкурирует с излучательным $T_1 \rightarrow S_0$ -переходом-фосфоресценцией. Фосфоресценция — излучательный переход между состояниями различной мультиплетности.

Излучательные переходы между состояниями различной мультиплетности теоретически запрещены. В действительности вследствие спин-орбитального взаимодействия такие переходы имеют место, хотя они гораздо менее вероятны, чем синглет-синглетные и триплет-триплетные переходы. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие связано с движением ядер, его величина резко возрастает с увеличением массы ядра ($\sim Z^4$). Поэтому эффективность фосфоресценции возрастает при введении в молекулу люминофора (или в молекулу растворителя) атомов с большими атомными номерами, например, I или Br (*эффект тяжелого атома*).

Низкая вероятность $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода приводит к тому, что излучательное время жизни фосфоресценции велико: порядка 10^{-4} —100 с. Поэтому триплетные молекулы могут легко терять свою энергию в различных безызлучательных процессах. В жидких растворах триплетные состояния особенно эффективно дезактивируются за счет столкновений с

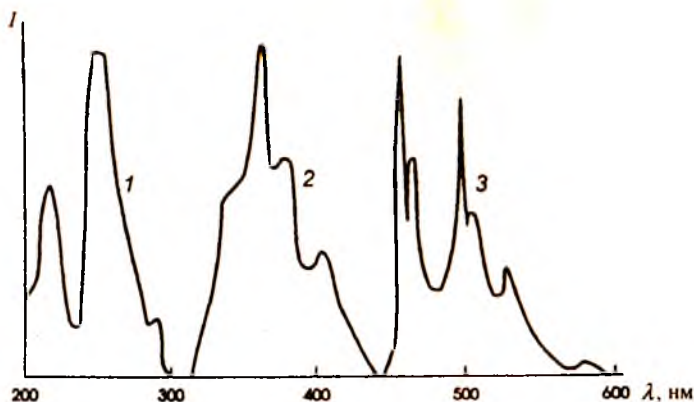


Рис. 11.54. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1), флуоресценции (2) и фосфоресценции (3) фенантрена

молекулами кислорода, имеющими неспаренные электроны. Поэтому малоинтенсивная фосфоресценция в жидких растворах наблюдается при удалении кислорода (откачкой растворов или, как и в полярографии, с помощью сульфита натрия). Более эффективным путем уменьшения вероятности процессов столкновения является замораживание исследуемых растворов или закрепление молекул люминофоров на поверхности сорбентов.

Спектр фосфоресценции в соответствии с диаграммой Яблонского (см. рис. 11.53) лежит в области больших длин волн, чем спектр флуоресценции (рис. 11.54).

С участием T_1 -состояния может осуществляться еще один излучательный процесс — *замедленная флуоресценция*, который происходит в результате термической активации молекул из T_1 - в S_1 -состояние с последующим излучением из него. Спектр замедленной флуоресценции совпадает со спектром быстрой флуоресценции, однако время жизни замедленной флуоресценции равно времени жизни фосфоресценции.

Характеристики люминесцирующих молекул. Спектр возбуждения люминесценции — зависимость интенсивности люминесценции (флуоресценции, фосфоресценции) от длины волны возбуждающего света. Спектр люминесценции — зависимость интенсивности излучения (флуоресценции, фосфоресценции) от ее длины волны. Поскольку затухание молекулярной люминесценции происходит по экспоненциальному закону, то *время жизни люминесценции* — это время, за которое интенсивность излучения уменьшилась в e раз.

Одной из важнейших характеристик люминесцирующей молекулы является ее *квантовый выход* (ϕ) — отношение числа излученных кван-

тов к числу поглощенных. Тогда в единицу времени для флуоресценции:

$$\varphi_{fl} = \frac{I_{fl}}{I_{abc}}, \quad (11.67)$$

где I_{fl} и I_{abc} — соответственно интенсивность флуоресценции и поглощения света. С учетом основного закона светопоглощения

$$I_{fl} = I_{abc} \varphi_{fl} = (I_0 - I_t) \varphi_{fl} = [I_0 - I_0 \exp(-\epsilon I c)] \varphi_{fl}. \quad (11.68)$$

При $\epsilon I c \ll 1$

$$I_{fl} = 2,3 I_0 \epsilon I c \varphi_{fl}. \quad (11.69)$$

Уравнение (11.69) является математическим основанием количественного люминесцентного анализа: прямой пропорциональности интенсивности излучения концентрации определяемого соединения:

$$I_{fl} = k c. \quad (11.70)$$

Линейная зависимость интенсивности излучения от концентрации часто сохраняется в пределах трех-четырех порядков величин концентрации.

Отклонения от линейности обусловлены, главным образом, эффектами внутреннего фильтра и перепоглощения излучения. Суть первого состоит в том, что у растворов, имеющих оптическую плотность $>0,01$, при регистрации излучения под углом 90° интенсивность возбуждающего света у задней стенки кюветы меньше, чем у передней из-за частичного поглощения света раствором. Второй эффект обусловлен перекрыванием спектров поглощения и флуоресценции. В приборах, предназначенных

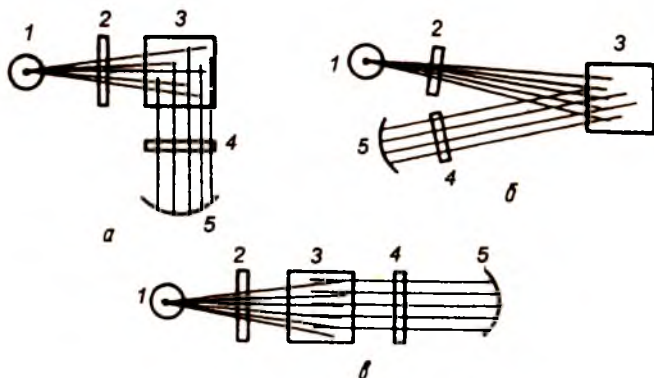


Рис. 11.55. Способы наблюдения люминесценции:

a — под прямым углом; *б* — фронтальный; *в* — освещение в линию; 1 — источник излучения; 2 — первичный монохроматор (светофильтр); 3 — кювета с пробой; 4 — вторичный монохроматор; 5 — фотоприемник

для измерения люминесценции, используют три метода освещения и регистрации (рис. 11.55): под прямым углом (*а*), фронтальное (*б*) и в линию (*в*). Наиболее распространен первый метод. Его преимущество состоит в том, что примесь постороннего света, попадающего на фотоумножитель, за счет отражения от стенок кюветы и ее люминесценции минимальна. Однако освещение под прямым углом годится только для слабо поглощающих растворов. Для сильно поглощающих растворов спектры возбуждения и люминесценции сильно искажаются за счет эффектов внутреннего фильтра и перепоглощения света. При фронтальном освещении эти эффекты сказываются в меньшей степени. Этот метод используется при анализе твердых образцов и замороженных растворов. Освещение в линию используют достаточно редко, в основном для исследования сильно поглощающих растворов.

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-комплексобразователя.

Рассмотрим два крайних случая. Электронные уровни иона металла расположены значительно выше S_1 -состояния лиганда (рис. 11.56, *а*) и ниже T_1 -состояния (рис. 11.56, *б*).

В первом случае ион металла ведет себя как инертный атом, образующий хелатный цикл. И при фотовозбуждении наблюдается флуоресценция (или реже — фосфоресценция), характерные для органической части образованного комплекса. Такие комплексы для использования на практике должны эффективно поглощать свет и, естественно, обладать высокими значениями квантовых выходов [см. уравнения (11.69) и (11.70)]. Основной

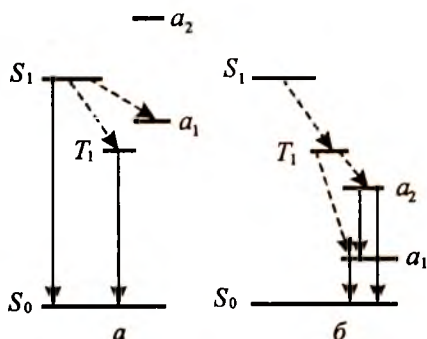


Рис. 11.56. Энергетические переходы в комплексах металлов:

а — переход на атомные уровни невозможен; *б* — переход с триплетного уровня и наблюдаемое линейчатое испускание (комплексы некоторых редкоземельных элементов).

выпырыш здесь по сравнению со спектрофотометрией — более высокая (часто на два-три порядка) чувствительность.

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-оксихинолин и его производные, оксиазо- и оксиазометиновые соединения, полиоксифлавоны, родаминовые красители.

8-Оксихинолин является неспецифическим реагентом, образующим флуоресцирующие хелаты более чем с 25 элементами, в том числе с Li, Ca, Mg, Ba, Sc, Al, In, Ga. Определению обычно предшествует экстракция, с помощью которой достигается требуемая селективность, поскольку спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции 8-оксихинолинов практически не отличаются.

Другими большими группами флуоресцентных реагентов являются оксиазо- и оксиазометиновые соединения (основания Шиффа). Исходные соединения этих классов — соответственно 2,2-диоксиазобензол и салицилиден-2-аминофенол. Их многочисленные производные широко применяют для определения Al, Ga, Mg и других элементов, образующих неокрашенные комплексы.

Полиоксифлавоны являются производными 2-фенил-1,4-бензопирозона. Они часто встречаются в природе в составе растительных пигментов. К соединениям этой группы относятся флавонол, 3-оксифлавонол, морин, кверцетин. Их применяют для определения Zr, Hf, Sn, Th, Al в сильнокислых растворах и Be в щелочных.

Высокочувствительными и селективными флуориметрическими реагентами являются родаминовые красители. Их использование в неорганическом анализе основано на большей растворимости в органической фазе (чаще всего это бензол) ионных ассоциатов катионов красителей с крупными анионами (в состав которых входит определяемый элемент) по сравнению с растворимостью простых солей реагента. Родаминовые красители применяют для определения Au, In, Ga, Hg, B, Te и других элементов после перевода их в галогенидные ацидокомплексы.

Когда низшими электронными уровнями в комплексе являются уровни иона металла-комплексобразователя, излучательные переходы происходят между ними (см. рис. 11.56, б). Спектр люминесценции во многом приобретает характер атомного спектра. Наиболее ярким примером является люминесценция комплексов Sm, Eu, Tb, Dy (видимая область), Nd, Yb (ближняя ИК-область) с органическими реагентами.

Схема фотопроцессов в этом случае выглядит следующим образом: $S_0 \rightarrow S_1$ (поглощение), $S_1 \rightsquigarrow T_1$ (интеркомбинационная конверсия); $T_1 \rightsquigarrow a_1$ (внутримолекулярный перенос энергии); излучательные переходы с

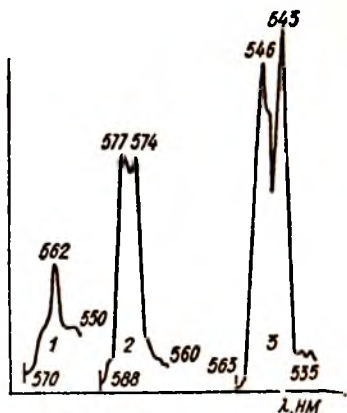


Рис. 11.57. Спектры люминесценции комплексов самария (1), диспрозия (2) и тербия (3) с 4-сульфофенил-3-метилпиразолом-5

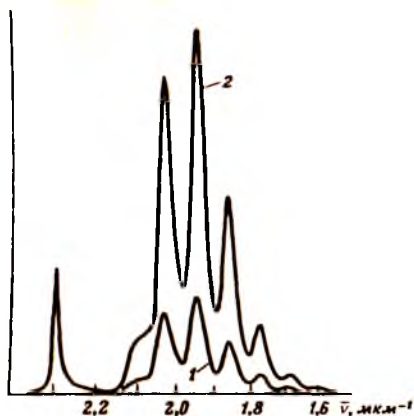


Рис. 11.58. Спектры люминесценции уранил-иона в H_2SO_4 ($C_{H_2SO_4}$, М):

1 — 0,05; 2 — 2,5

уровней a , (см. рис. 11.56, б). Поскольку люминесценция обусловлена переходами внутри 4f-оболочки, спектры излучения таких соединений характеристичны для каждого металла и представляют собой набор достаточно узких (с полушириной порядка нескольких нанометров) линий (рис. 11.57). Для люминесцентного определения лантанидов в качестве органических реагентов применяют в основном фторсодержащие β-дикетоны, а также 1,10-фенантролин. Люминесцентные методы определения лантанидов — одни из наиболее чувствительных (пределы обнаружения $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ мкг/мл) и селективных в аналитической химии этих элементов.

Люминесценцию, в формировании спектра излучения которой принимают участие электронные уровни иона металла-комплексобразователя, называют собственной. Таким свечением обладают и соединения уранил-иона (рис. 11.58). 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 .

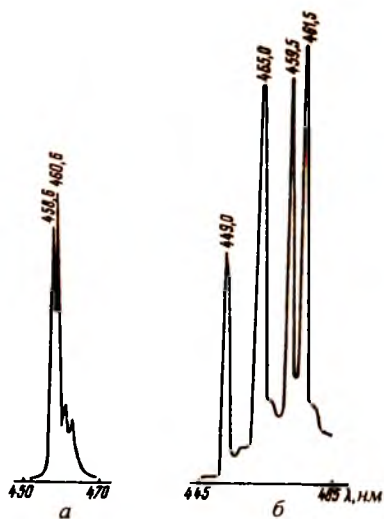


Рис. 11.59. Спектры люминесценции кристаллофосфоров, содержащих Tm^{3+} , в области 445—470 нм. Матрицы: а — $LaOCl$; б — YOF

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 $4f$ -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. 11.59); методики — высокоселективны и чувствительны, но обладают меньшей воспроизводимостью по сравнению с методиками определения лантанидов и урана в жидких растворах.

Люминесценция соединений уранил-иона и лантанидов обусловлена внутренними электронами, которые не принимают участия в комплексо-

образовании. 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 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. 11.60), а также зависимости излучения от природы галоген-

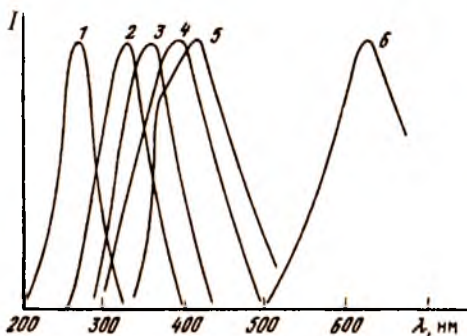


Рис. 11.60. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1—3), люминесценции (4—6) хлоридных комплексов $Pb(II)$ (1, 4); $Bi(III)$ (2, 5), $Te(IV)$ (3, 6), при 77 К и $c_{HCl} = 2 M$

нид-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'-дипиридилем.

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.

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 фосфоресценции 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 *n*-парафины) при низких температурах (жидкий азот, 77 К или жидкий гелий, 4,2 К). В таких

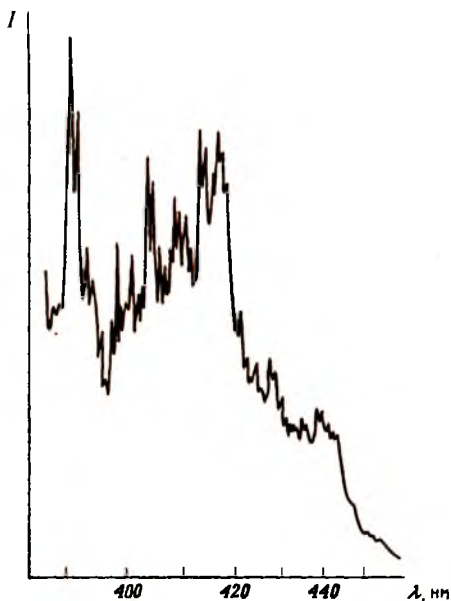


Рис. 11.61. Спектр флуоресценции 10^{-4} М раствора пирена в *n*-гексане, содержащем 10 % об. циклогексана, при 77 К. Возбуждение при 313 нм. Вторичный монохроматор со стеклянной призмой: полуширина пропускания 0,17 нм при 400 нм

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. 11.61).

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.

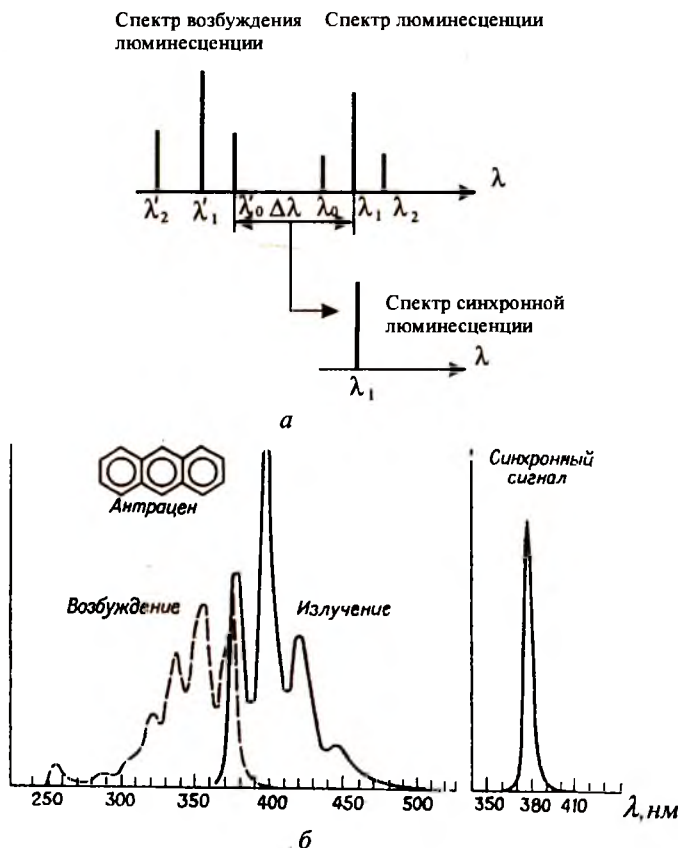


Рис. 11.62. Схема возникновения спектров синхронной люминесценции (а); спектры возбуждения флуоресценции, флуоресценции и синхронной флуоресценции антрацена (б)

Квазилинейчатые спектры удается получить для ограниченного числа органических соединений. Для большинства же 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 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. 11.62, б.

Применение синхронной люминесценции позволяет анализировать достаточно сложные по составу смеси (рис. 11.63).

Современная техника обработки информации позволяет получать трехмерные спектры (рис. 11.64). 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. 11.65). 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

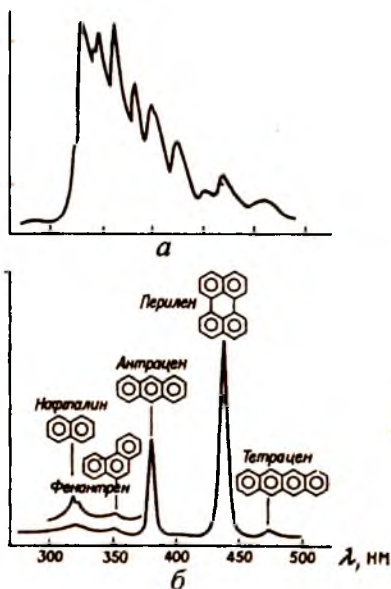


Рис. 11.63. Обычный (а) и синхронный (б) спектры флуоресценции смеси нафталина, фенантрена, антрацена, перилена и тетрацена

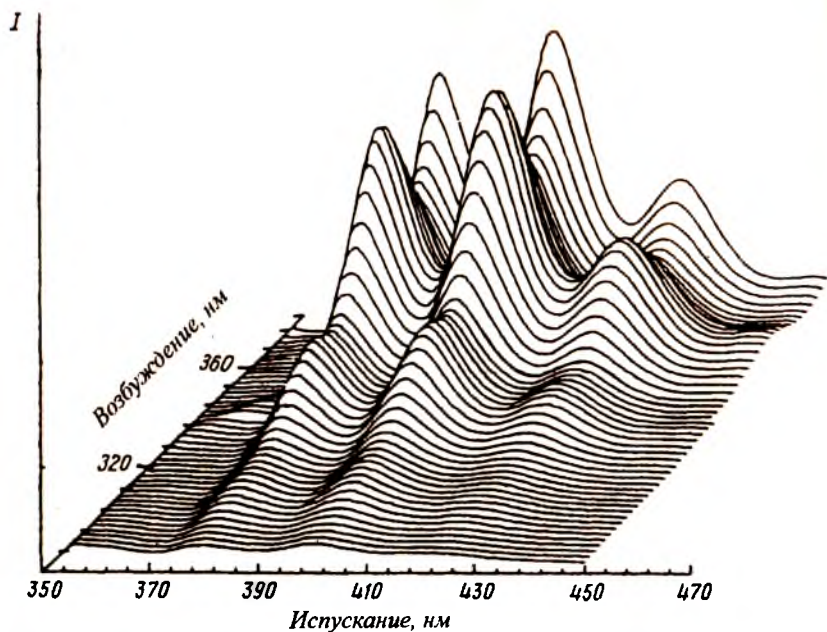


Рис. 11.64. Трехмерный спектр люминесценции антрацена в изометрической проекции

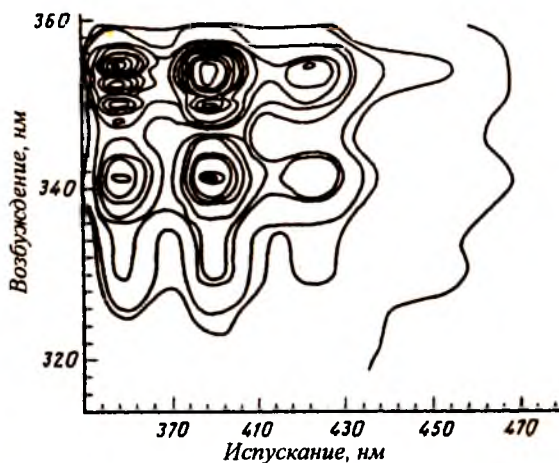


Рис. 11.65. Двухмерный спектр люминесценции антрацена в виде контурной карты

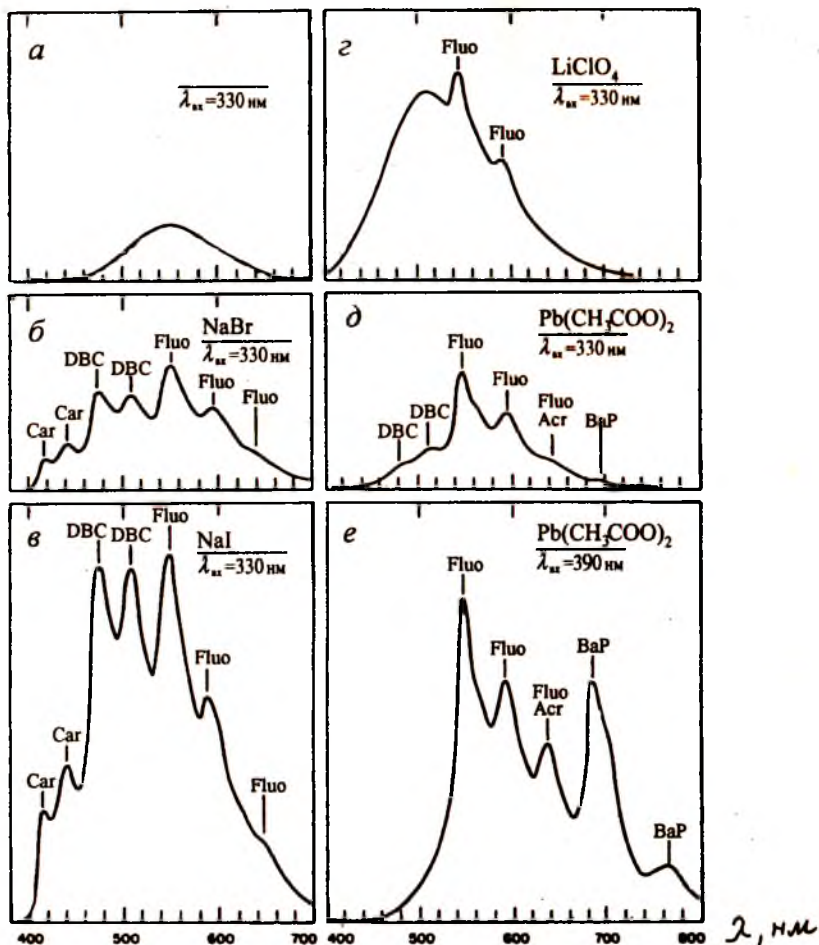


Рис. 11.66. Спектры флуоресценции при комнатной температуре сорбированных на фильтровальной бумаге ароматических углеводородов: акридина (Акр); бенз[а]пирена (БаР); карбазола (Сар); дибензокарбазола (DBC); флуорентена (Fluo):

a — в отсутствие тяжелых атомов; (*б*—*е*) — в присутствии тяжелых атомов; λ_{ex} — длина волны возбуждения флуоресценции

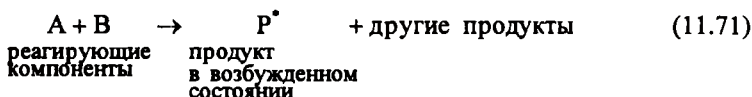
молекул вследствие образования водородных или более прочных связей сорбат—сорбент. Для увеличения эффективности флуоресценции сорбент обрабатывают солями Ag, Tl, Hg, бромидами, иодидами, перхлора-

тами 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 высокой 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. 11.66 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 ≥ 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



и излучение



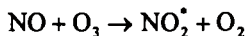
Интенсивность хемилюминесценции I_{CL} равна

$$I_{\text{CL}} = \varphi_{\alpha} \varphi_{\beta} \nu, \quad (11.73)$$

где φ_{α} и φ_{β} — квантовые выходы возбуждения хемилюминесценции и люминесценции продукта реакции P^* ; ν — скорость реакции.

Неорганический хемилюминесцентный анализ основан на способности элементов с незаполненной d -оболочкой тушить флуоресценцию (уменьшать φ_f), катализировать, реже ингибировать хемилюминесцентную реакцию (увеличивать или уменьшать ее скорость v). Изменение интенсивности при этом пропорционально концентрации элементов. На практике чаще используют реакции окисления люминола или люцегенина (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} . Это плюс так называемый 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. Большей селективностью при высокой чувствительности (пределы обнаружения до 10^{-4} мг/м³) обладают хемилюминесцентные методики газового анализа: определение озона, оксидов азота и аммиака после их перевода в NO. Реакции



в газовой фазе сопровождаются достаточно интенсивной хемилюминесценцией (квантовый выход $\sim 0,1$) с максимумом при 800 нм.

11.6.4. Нефелометрия и турбидиметрия

Термин *рассеяние* применительно 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 волны излучения, размера и формы рассеивающих частиц, а иногда от их расположения в пространстве.

Электромагнитная теория рассеяния детально разработана в работах Ми, но она слишком сложна для использования. В ограниченных областях можно допустить упрощения: различают *рэлеевское рассеяние* (при котором частицы малы по сравнению 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. 11.6.2).

По теории Рэлея—Ми, рассеяние малыми частицами обратно пропорционально длине волны в четвертой степени; вследствие рассеяния 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.

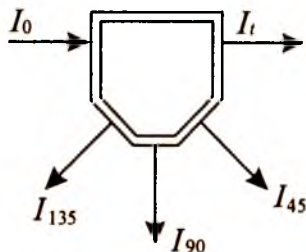


Рис. 11.67. Картина рассеяния: I_0 — интенсивность падающего потока; I_t — интенсивность прошедшего потока; I_{45} , I_{90} , I_{135} — интенсивности излучения, рассеянного под разными углами

очень разбавленных суспензий измерение под углом гораздо чувствительнее, чем измерения, когда источник и приемник излучения находятся на одной линии, поскольку при этом можно наблюдать слабый рассеянный 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, но, 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

$$S = \lg(I_0/I) = kbN, \quad (11.74)$$

где S — мутность; k — коэффициент 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:

$$I = K_{\alpha} c I_0, \quad (11.75)$$

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 ограничено прежде всего потому, что на измеряемый сигнал сильно влияет размер частиц. Поэтому необходимо строгое соблюдение идентичности 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 на рассеянии света, для определения средней молекулярной массы полимеров в растворах. Для расчетов необходимо знать мутность, концентрацию, показатель преломления, длину волны, производную показателя по концентрации и так называемый второй вириальный коэффициент, являющийся мерой неидеальности раствора. Использование метода светорассеяния ограничено размерами молекул: они должны быть меньше длины волны.

Фотометры для измерения светорассеяния высокомолекулярных соединений выполняют разнообразные функции, позволяют проводить наблюдения под несколькими углами и снабжены набором кювет и поляризаторами, которые дают возможность получить информацию о форме частиц.

Еще одно направление практического использования таких методов — это применение лазеров (см. стр. 292) для дистанционного определения.

Степень уменьшения интенсивности лазерного потока (см. рис. 11.52) пропорциональна числу частиц, содержащихся в воздухе. Из небольшого лазера и фотозлемента можно собрать чувствительный детектор, с помощью которого легко уловить несколько микрограммов частиц дыма диаметром от 0,1 до 1 мкм в кубическом метре воздуха.

11.6.5. Спектроскопия диффузного отражения

Основы метода

В спектроскопии диффузного отражения измеряют количество света, отраженного твердым образцом

$$R = I/I_0, \quad (11.76)$$

где R — диффузное отражение; I — интенсивность отраженного от образца света; I_0 — интенсивность падающего на образец света.

Наиболее общая теория спектроскопии диффузного отражения развита Кубелкой и Мунком. Для бесконечно толстого слоя частиц с диаметром несколько микрометров окрашенных порошкообразных материалов выведено уравнение, связывающее R с оптическими характеристиками образца

$$F \equiv (1 - R)^2 / 2R = \beta / s, \quad (11.77)$$

где F — функция Кубелки—Мунка; R — диффузное отражение; β — коэффициент поглощения; s — коэффициент рассеяния света.

Для слабопоглощающих образцов, содержащих сорбированные соединения,

$$\beta = 2,3\epsilon c, \quad (11.78)$$

где ϵ — молярный коэффициент поглощения сорбата; c — его концентрация.

Подставив это выражение в уравнение (11.77), получим

$$F = 2,3\epsilon c / s, \quad (11.79)$$

откуда следует, что функция Кубелки—Мунка линейно связана с концентрацией сорбата, а зависимость $F = f(\lambda)$ совпадает со спектром его поглощения в растворе. Но первое справедливо лишь для толстого слоя мелкодисперсных слабопоглощающих образцов, второе — при условии, что s не зависит от длины волны.

На диффузное отражение влияет ряд факторов, основными из которых являются нормальное (зеркальное) отражение, размер частиц образца, его влажность.

Отраженный свет состоит из двух компонент: зеркально и диффузно отраженного. Зеркальное отражение накладывается на диффузное, что приводит к искажению спектров и отклонению зависимости $F = f(c)$ от линейной. Для устранения зеркальной составляющей отражение измеряют между скрещенными поляризационными пластинками (или призмами) или перемешивая образец с не поглощающим свет стандартным веществом (MgO , $BaSO_4$ и др.).

Спектральные полосы диффузного отражения обычно уширяются при увеличении размера частиц. С их уменьшением F увеличивается, что обусловлено уменьшением коэффициента рассеяния света s . По этой же причине увеличивается диффузное отражение сухих образцов по сравнению с влажными.

Как указывалось выше, уравнение (11.77) выведено в предположении бесконечно толстого слоя образца.

При низких значениях β (при малых концентрациях сорбатов или в спектральной области, где значения их молярных коэффициентов поглощения низки) излучение проходит через образец и в формировании выходного сигнала принимает участие дно кюветы. Независимо от коэффициента поглощения и структуры сорбентов, оптические артефакты, связанные с изменением толщины слоя, исчезают при $l \geq 4$ мм. В случае тонких бумажных фильтров необходимо стандартизовать условия измерений, применяя одну и ту же неокрашенную подложку (фторопласты, полиэтилены и т. д.).

В соответствии с уравнением (11.79) построение спектра диффузного отражения сводится к измерению зависимости диффузного отражения от длины волны и вычислению функции F_{λ} при каждой λ . На рис. 11.68 приведен спектр диффузного отражения сорбированного на кремнеземе малахитового зеленого, построенный в координатах $R = f(\lambda)$ и $F = f(\lambda)$. Как видно из рис. 11.68, спектр диффузного отражения сорбата (кривая 2) во многом аналогичен спектру водного раствора красителя (кривая 3).

Более сложная картина наблюдается при очень низких и очень высоких значениях

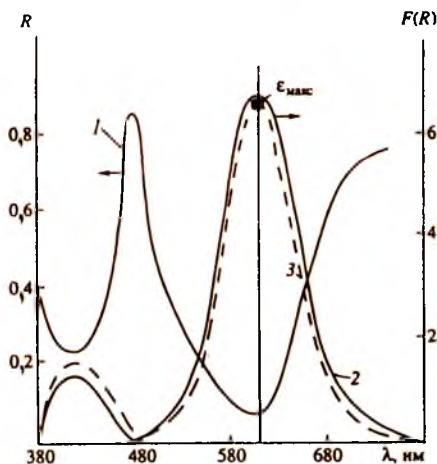


Рис. 11.68. Спектры диффузного отражения малахитового зеленого, сорбированного на кремнеземе (1, 2), и спектр поглощения водного раствора красителя (3) (содержание красителя $5 \cdot 10^{-7}$ моль/г), $\epsilon_{\max} = 2 \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$

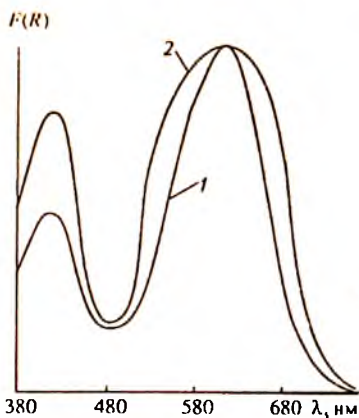


Рис. 11.69. Нормированные спектры диффузного отражения малахитового зеленого, сорбированного на кремнеземе. Исходное содержание красителя, моль/г: 1 — $2,5 \cdot 10^{-6}$; 2 — $2,1 \cdot 10^{-5}$; образцы разбавлены в 30 раз

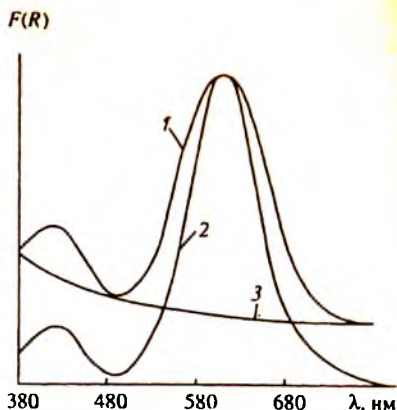


Рис. 11.70. Нормированные спектры диффузного отражения малахитового зеленого, сорбированного на силикагеле (1, 2) и кремнеземе (3). (Содержание красителя $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль/г)

коэффициента поглощения. В последнем случае вообще не удастся корректно измерить спектр, поскольку при $R \ll 0,1$ и точности измерения диффузного отражения порядка нескольких тысячных долей даже небольшие изменения диффузного отражения приводят к значительным изменениям величины функции Кубелка—Мунка [см. уравнение (11.79)].

Для исследования оптических характеристик интенсивно окрашенных порошкообразных образцов с высоким содержанием сорбата их следует смешивать с сорбентом (рис. 11.69). Это — эффективный прием изучения состояния сорбатов на поверхности твердых тел. Характерное уширение основной полосы поглощения сорбата (610 нм) и увеличение F коротковолновой полосы (420 нм) (см. рис. 11.69, кривая 2) при высоких содержаниях красителя по аналогии со спектроскопическими эффектами, характерными для растворов, можно объяснить образованием на поверхности молекулярных агрегатов красителя.

При низких содержаниях сорбата спектр диффузного отражения в значительной мере искажается из-за наложения рассеяния света матрицей (рис. 11.70). Вычитание при каждой длине волны значений F сорбента из значений F окрашенного образца позволяет получить спектр диффузного отражения, аналогичный спектрам, где влияние матрицы на измеряемый сигнал мало, и спектрам поглощения водных растворов красителей. Это видно из сравнения рис. 11.68 и 11.70.

Для интенсивно окрашенных соединений ($\varepsilon \sim n \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) пределы обнаружения порядка $n \cdot 10^{-10}$ моль/г, нижние границы определяемых содержаний в 3—5 раз больше. С учетом массы сорбента, необходимой для измерений (в отсутствие упомянутых выше оптических артефактов, связанных с толщиной поглощающего слоя) — 0,5 г (сыпучие или пористые); 0,02 г (бумажные фильтры) — пределы обнаружения при молекулярной массе соединений ~ 500 достигают $n \cdot 10^{-2}$ и $n \cdot 10^{-3}$ мкг соответственно.

По пределу обнаружения спектроскопия диффузного отражения не уступает одному из наиболее чувствительных методов анализа светорассеивающих образцов — оптико-акустической спектроскопии выгодно отличаясь меньшей стоимостью аппаратуры.

В случае окрашенных образцов, для которых соблюдается уравнение Кубелки—Мунка, теоретическую зависимость погрешности определения dc/c от концентрации можно рассчитать после дифференцирования уравнения (11.77)

$$dc/c = [(R+1)/(R-1)]dR/R. \quad (11.80)$$

Если абсолютная погрешность измерения R составляет 1%, т. е. $dR = 0,01$, то минимальное значение dc/c соответствует положительному решению квадратного уравнения

$$R^2 + 2R - 1 = 0, \\ \text{т. е. } R = 0,414. \quad (11.81)$$

Теоретический диапазон значений R , при котором dc/c не превышает удвоенного значения минимальной погрешности, равен 0,106—0,808. Теория хорошо описывает эксперимент, особенно в области низких значений R (рис. 11.71).

Диффузное отражение измеряют, используя приставки для твердых образцов, которыми комплектуют все современные спектрофотометры, специализированные фотометры и колориметры, люминесцентные фотометры. В последнем случае монохроматоры возбуждения излучения и излучения выставляют на одну и ту же длину волны.

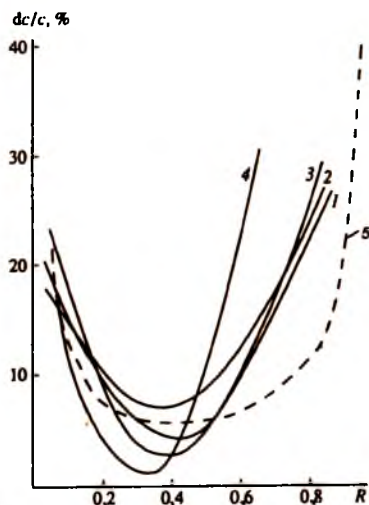


Рис. 11.71. Зависимость погрешности сорбционно-фотометрического определения малахитового зеленого на силикохроме (1, 2) и силикагеле (3, 4) от диффузного отражения:

d , мкм: 1, 2 — 100—200; 3, 4 — 40—100;
 λ , нм: 1, 3 — 610; 2, 4 — 420; $\Delta R = 1\%$;
 5 — теоретическая зависимость

Вероятно, впервые задача измерения диффузного отражения светорассеивающих образцов возникла в бумажной и тонкослойной хроматографии. Денситометрию используют в этих методах и сейчас.

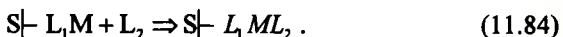
В последние годы нашел применение сорбционно-фотометрический метод анализа. Он включает предварительное сорбционное концентрирование определяемого соединения, сопровождающееся появлением или изменением окраски сорбента, и последующее измерение его диффузного отражения. Получить окрашенные соединения на поверхности (ниже выделены курсивом) можно сорбцией предварительно синтезированных в растворах продуктов взаимодействия определяемого соединения с подходящими фотометрическими реагентами, например, по катионообменному механизму:



В неорганическом анализе весьма эффективным способом получения окрашенных продуктов является извлечение иона металла сорбентом, содержащим химически или ковалентно закрепленный реагент L_1 :



иногда с последующей обработкой поверхности другим реагентом L_2 с образованием смешаннолигандного комплекса:



В качестве сорбентов применяют неокрашенные кремнеземы, целлюлозы, пенополиуретаны, органополимерные сорбенты.

Реагенты и требования к ним такие же, как и в методе молекулярной абсорбционной спектроскопии: контрастность, высокие значения молярных коэффициентов поглощения продуктов реакции. Есть и специфические требования — высокая эффективность сорбционных процессов.

Отметим, что для реагентов, химически закрепленных на поверхности кремнезема и целлюлоз, расстояние между функциональными группами обычно достаточно велико для получения координационно-насыщенных комплексов (как правило $M:L_1 \leq 1:2$), что приводит к уменьшению чувствительности определения ионов многовалентных металлов. Нековалентно связанные с сорбентом реагенты могут достигать высоких локальных концентраций на поверхности и образовывать на ней интенсивно окрашенные, координационно-насыщенные комплексы [см. реакцию (11.84)]. Нековалентное связывание реагентов осуществляют, как правило, за счет их ионообменных или гидрофобных взаимодействий с поверхностью сорбента.

Разработаны многочисленные методики сорбционно-фотометрического определения в воде тяжелых металлов, органических загрязнителей (фенолы, поверхностно-активные вещества и др.), суммарного содержания тяжелых металлов, окислителей и др. По чувствительности эти методы в большинстве случаев отвечают требованиям санитарного контроля даже питьевых вод.

11.6.6. Калориметрические спектроскопические методы

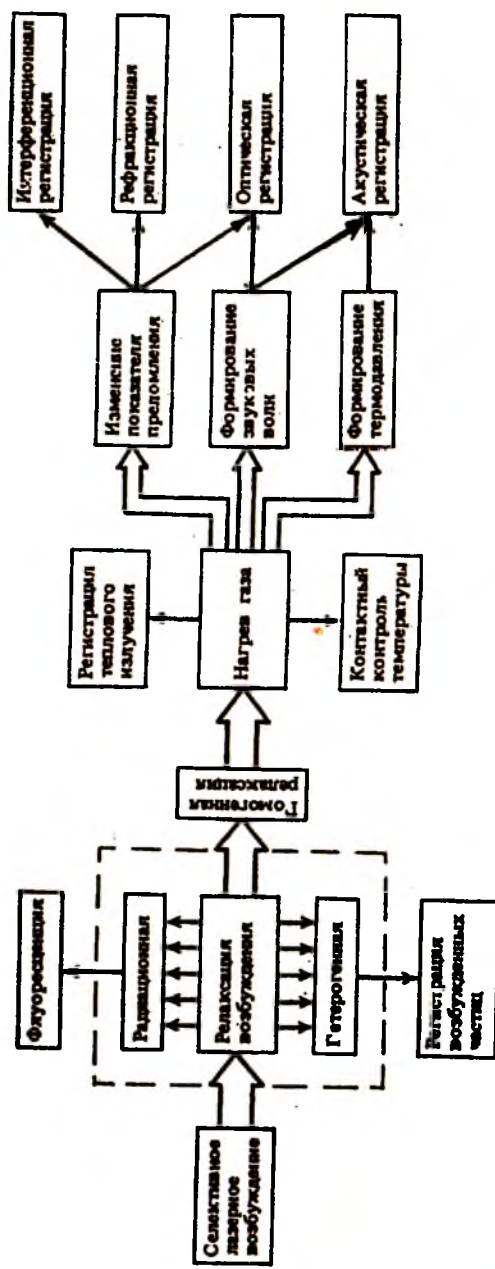
Общие положения

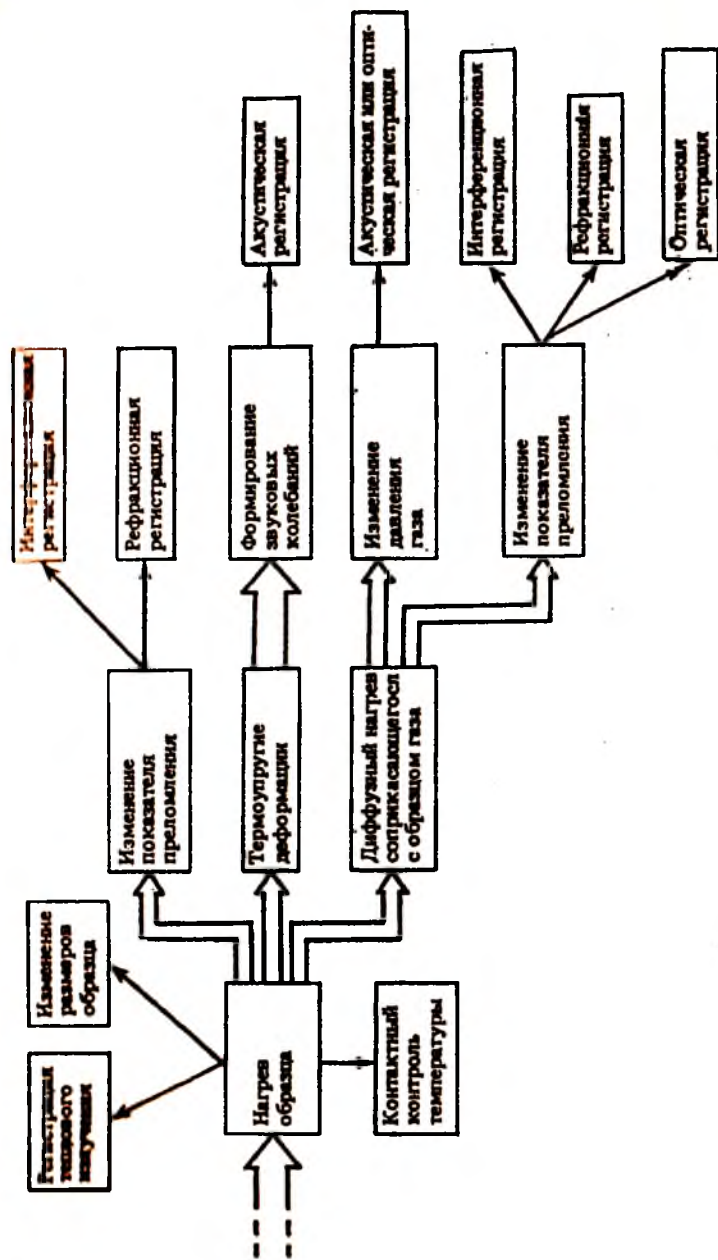
Как указывалось выше (см. разд. 11.6.3), одним из путей потери энергии электронного возбуждения является колебательная релаксация. Этот процесс сопровождается выделением теплоты и лежит в основе калориметрических методов анализа. Калориметрическими методами получают информацию о составе и свойствах анализируемого образца на основе регистрации поглощенного в нем излучения по изменениям физических и (или) термодинамических параметров. Калориметрические методы основаны на достаточно сложных последовательных процессах, взаимодействие которых показана на схеме (см. стр 324—325). Несмотря на сходство этих процессов в газах и конденсированных средах, между ними имеются и некоторые различия. Так, в конденсированных средах число возможных путей преобразования поглощенной энергии больше, а взаимодействие между ними более многообразно.

Для измерения поглощенной энергии применяют различные методы: акустические (формирование звуковых волн, изменение давления газа), интерферометрические, рефрактометрические (измерение показателя преломления), оптические (интенсивности прошедшего или поглощенного излучения), термометрические (контактный контроль температуры), прямые калориметрические (непосредственная регистрация теплового излучения) или экстензометрические (изменения размеров образца). Современные методы регистрации поглощенной энергии позволяют определять изменения температуры, объема или показателя преломления, соответствующие поглощению на уровне 10^{-10} единиц оптической плотности, что на 5—6 порядков ниже, чем в традиционных методах спектрофотометрии.

Во всех случаях измеряемый сигнал пропорционален содержанию поглощающего свет соединения. Это лежит в основе количественного калориметрического метода анализа.

Калориметрические методы относятся к силовым, т. е. методам, в которых регистрируемый сигнал растет с увеличением мощности источника излучения. Поэтому наиболее эффективно применение мощных лазеров.





хотя (главным образом для исследования твердых образцов в методе оптико-акустической спектроскопии) используют и источники УФ- и видимого излучения со сплошным спектром (ксеноновые лампы).

Более того, в принципе подводимая к образцу энергия не обязательно должна быть световой. Например, для этой цели можно использовать электронные или ионные пучки или рентгеновское излучение. Некоторые из многочисленных калориметрических методов мы рассмотрим подробно.

Оптико-акустическая спектроскопия

Исторически первым и наиболее распространенным является метод оптико-акустической (ОА) спектроскопии. Он основан на открытом Беллом более ста лет назад оптико-акустическом эффекте. Его суть заключается в возникновении акустических колебаний в газе при облучении его непрерывным светом, модулированным на звуковой частоте, или импульсным излучением.

Первое устройство для наблюдения ОА-эффекта приведено на рис. 11.72. Солнечный свет, прерываемый модулятором, попадал на пробирку с поглощающим излучение газом. Газ нагревался периодически с частотой модуляции света, что в замкнутом объеме приводило к периодическому изменению давления газа в пробирке, которое регистрировали слуховой трубкой.

Принцип действия современных лазерных ОА-газоанализаторов по сути аналогичен (рис. 11.73). Высокая мощность лазеров в сочетании с высокочувствительной регистрацией слабых акустических колебаний позволяет определять NO , NO_2 , CO , SO_2 , NH_3 , C_2H_4 и другие с пределами обнаружения на уровне 10^{-6} — 10^{-4} % об. В идеальных условиях

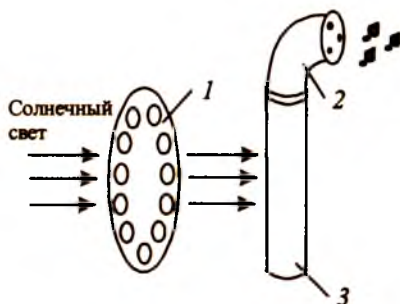


Рис. 11.72. Устройство для наблюдения оптико-акустического эффекта:

1 — модулятор; 2 — слуховая трубка; 3 — пробирка с поглощающим свет газом

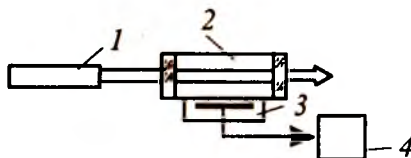


Рис. 11.73. Принципиальная схема лазерного оптико-акустического анализатора:

1 — лазер; 2 — абсорбционная ячейка с исследуемым газом; 3 — микрофон; 4 — регистрирующее устройство

(совпадение частоты лазерного источника с полосой поглощения определяемого соединения) удается достичь пределов обнаружения до 10^{-9} % об.

Однако эти методы не всегда достаточно селективны, особенно при определении многоатомных соединений. Весьма эффективным в этом случае оказывается применение высокочувствительных ОА-детекторов в газовой хроматографии. На рис. 11.74, а приведена двухмерная хроматограмма, полученная с использованием перестраиваемого $^{12,13}\text{CO}_2$ -лазера (ККО 1080 см^{-1}) и He—Ne лазера (2948 см^{-1}). На рис. 11.74, б для сравнения приведена хроматограмма, полученная с использованием пламенно-ионизационного детектора. Видно, что при 2948 см^{-1} наблюдаются весьма интенсивные ОА-сигналы предельных углеводородов (пики 2, 3, 4,

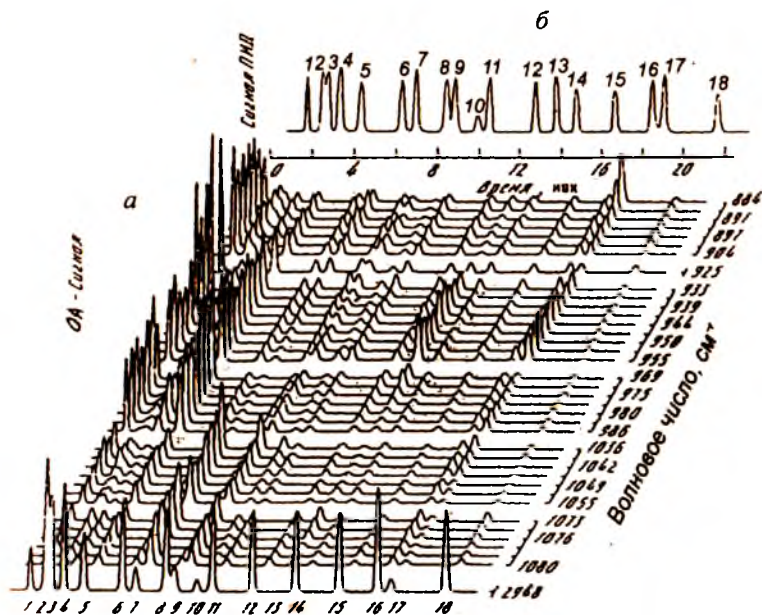


Рис. 11.74. Двухмерная хроматограмма, полученная с применением оптико-акустического детектора (а), и хроматограмма той же смеси, полученная с применением пламенно-ионизационного детектора (б): Состав смеси:

1 — гексен-1; 2 — циклогексан; 3 — гептан; 4 — метилциклогексан; 5 — октан-2; 6 — нонан; 7 — изопропилбензол; 8 — декан; 9 — вторбутилбензол; 10 — примесь; 11 — ундекан; 12 — додекан; 13 — нафталин; 14 — тридекан; 15 — тетрадекан; 16 — пентадекан; 17 — 2,3-диметилнафталин; 18 — гептадекан. Условия измерения: программирование температур колонки [фаза «Apiezon-L» от 70 до 245 °C (8 град/мин)]; скорость потока газа-носителя (He) 30 $\text{см}^3/\text{мин}$

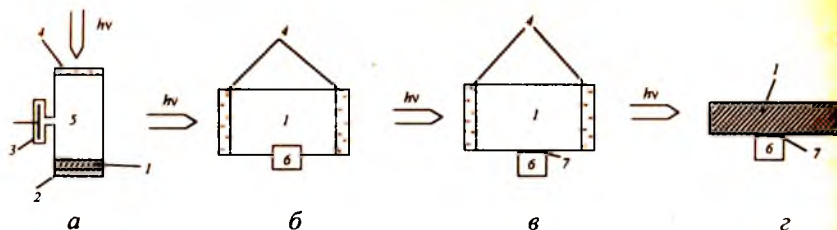


Рис. 11.75. Измерительные ячейки для оптико-акустической спектроскопии конденсированных сред: жидкостей (а—в) и твердых тел (а, г) с косвенной (а) и прямой (б—г) регистрацией сигналов:

1 — образец; 2 — держатель образца; 3 — микрофон; 4 — окно; 5 — газ (воздух); 6 — пьезоэлектрический датчик; 7 — акустическая связка

6, 8, 11, 12, 14, 15, 16, 18), менее интенсивные — неопределенных (1, 5) и малоинтенсивные — ароматических (7, 9, 13, 17). Напротив, в области генерации CO_2 -лазера наиболее интенсивны сигналы неопределенных и ароматических углеводородов.

ОА-спектроскопия конденсированных сред основана на измерении акустических колебаний в соприкасающихся с исследуемым образцом слое газа. Такое направление в ОА-спектроскопии часто называют *фотоакустической спектроскопией*. В этом методе твердое тело или жидкость помещают в акустическую ячейку, представляющую собой герметичную полость, заполненную воздухом или другим газом и соединенную акустическим каналом с электретным или конденсаторным микрофоном (рис. 11.75, а). Образец облучают модулированным на звуковой частоте или импульсным потоком излучения (УФ, видимое или ИК). При его поглощении образец в результате процессов безызлучательной дезактивации периодически с частотой модуляции излучения нагревается. При этом часть энергии передается через поверхность образца соприкасающемуся с ним газу. В замкнутом объеме периодический нагрев газа приводит к периодическому изменению его давления, которое регистрируется микрофоном. Такой метод регистрации акустических колебаний является косвенным. При прямой регистрации ОА-колебаний в жидкостях часто используют пьезоэлектрический датчик, непосредственно помещенный в исследуемый образец. В этом случае миниатюрный датчик с рабочей торцевой поверхностью размещается в боковой стенке ОА-ячейки (рис. 11.75, б). При работе с химически агрессивными средами или при анализе особо чистых жидкостей, а также для уменьшения фоновых сигналов используют ОА-ячейки, в которых пьезоэлектрический датчик расположен вне камеры (рис. 11.75, в). Акустический контакт на границе стенка ячейки — датчик обеспечивается полировкой соприкасающихся поверхностей, а также введением между ними акустического иммерсионного пере-

жидкости (например, металлического индия, вакуумной смазки). При исследовании твердых тел образец полируют и между ним и датчиком вводят дополнительную акустическую связку на основе какого-либо клеящего материала (рис. 11.75, з). Описаны и другие конструкции ячеек и измерительных схем для регистрации ОА-сигналов в конденсированных средах, например в растворах.

Поскольку при прямой регистрации поглощенная мощность измеряется непосредственно в образце, метод характеризуется большей чувствительностью. Ниже приведены некоторые данные о минимальных значениях коэффициентов поглощения ОА-метода с прямой и косвенной регистрацией:

Образец	Коэффициент поглощения, см^{-1}
Жидкости	
прямая регистрация	10^{-5}
косвенная регистрация	0,1
Твердые тела	
прямая регистрация	10^{-5} — 10^{-4}
косвенная регистрация	10^{-4} — 10^{-3}

Напомним, что коэффициент поглощения $\beta = 2,3\epsilon c$, где ϵ — молярный коэффициент поглощения соединения, $\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; c — концентрация, М. В ОА-методе величину β используют для количественной оценки пределов обнаружения. Прямой метод обладает по сравнению с косвенным и меньшей инерционностью — время быстрогодействия до 10^{-6} и 10^{-2} — 1 с соответственно. Кроме того, в прямом методе нет необходимости герметизировать ОА-ячейку. Для исследования этим методом жидких образцов достаточно нескольких микролитров, однако твердые образцы должны иметь размер в несколько миллиметров, причем их форма и структура должны обеспечивать хороший акустический контакт. Напротив, в методе с косвенной регистрацией — и это, пожалуй, наиболее важно в аналитической химии — отсутствуют ограничения на форму и структуру образцов (это могут быть порошки, бумага, пасты, покрытия и т. д. в количестве до тысячных долей грамма). К достоинствам метода с косвенной регистрацией следует отнести и возможность анализа сильнопоглощающих образцов с коэффициентами поглощения до 10^6 см^{-1} .

В аналитической практике для исследования жидких образцов используют прямой метод регистрации ОА-сигнала, а твердые образцы анализируют косвенным методом.

Теория ОА-спектроскопии конденсированных сред (особенно твердых) развита существенно хуже, чем газов. Основным достижением в

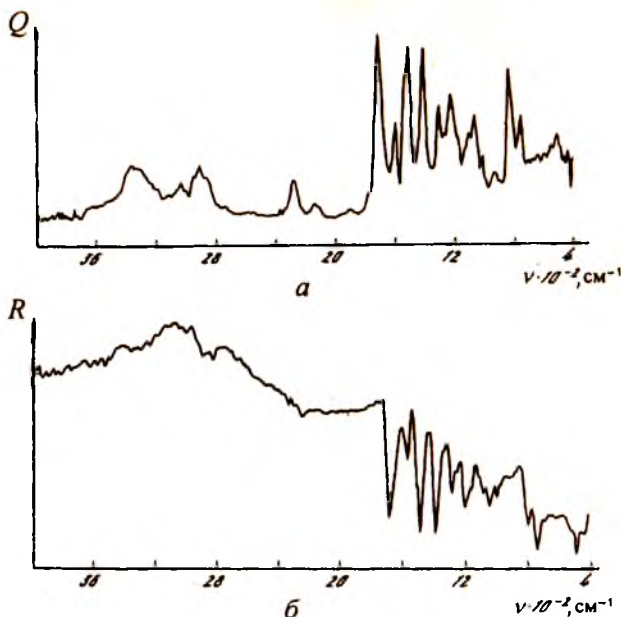


Рис. 11.76. Оптико-акустический спектр (а) и спектр диффузного отражения (б) пенополиуретана

количественном описании формирования ОА-сигнала с косвенной регистрацией связана с именами Розенцвейга и Гершо. Однако математический аппарат достаточно громоздок, а теоретическая модель Розенцвейга—Гершо удовлетворительно описывает формирование сигнала в однородных образцах различной природы (жидкости, кристаллы, пленки и т. п.). Для неоднородных образцов (сорбенты, бумаги, пластины, которые часто применяют в хроматографическом анализе) в ряде случаев наблюдаются значительные отклонения от теории. Для нас наиболее важно остановиться на двух аспектах.

I. Поскольку сигнал возникает только в результате поглощения света, то формы оптико-акустического и абсорбционного спектров совпадают (рис. 11.76). Следовательно, рассматриваемый метод имеет все недостатки метода молекулярной абсорбционной спектроскопии при качественном анализе.

Однако при регистрации ОА-спектров имеются и специфические особенности, связанные с тем, что ОА-сигнал зависит не только от оптических, но и тепловых (температуропроводность, теплоемкость, теплопроводность и т. п.) свойств образца. А теплопередача в соприкасающийся с ним слой газа в свою очередь зависит от частоты модуляции света.

На рис. 11.77 приведены ОА спектры листьев кабачка, имеющих слоистую структуру, при двух частотах модуляции ω . При $\omega = 10$ Гц ОА-спектр соответствует слою хлорофилла. Увеличивая частоту модуляции до 240 Гц, получают характерный спектр лежащего ниже воскообразного слоя, поглощающего в УФ-области. Изменяя частоту модуляции, можно проводить послойный анализ образцов по глубине с разрешением от десятых долей микрометра до десятых долей миллиметра и обнаруживать включения по глубине.

II. Отметим еще раз, что ОА-спектроскопия относится к силовым методам, т. е. к методам, чувствительность которых увеличивается с ростом мощности источника излучения (что определяет сходство ОА-метода с методами молекулярной люминесцентной спектроскопии).

Приведенным выше минимально регистрируемым значениям коэффициентов поглощения соответствуют для интенсивно окрашенных образцов относительные пределы обнаружения $n \cdot 10^{-11}$ г/мл (жидкости) и $n \cdot 10^{-11}$ % масс. (твердые образцы). Количество анализируемого образца, как указывалось выше, может исчисляться микролитрами (жидкие), тысячными долями грамма (твердые), что позволяет достичь очень низких абсолютных пределов обнаружения: до $n \cdot 10^{-13}$ (жидкости) и $n \cdot 10^{-11}$ г (твердые образцы).

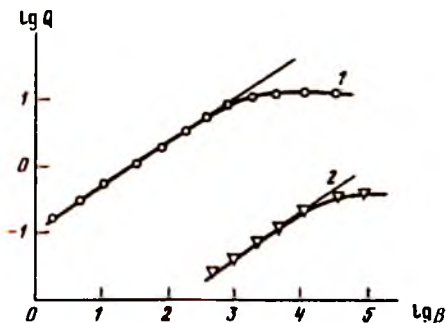


Рис. 11.78. Зависимость оптико-акустического сигнала от коэффициента поглощения растворов метиленового голубого (ω , Гц): 1 — 50; 2 — 1800

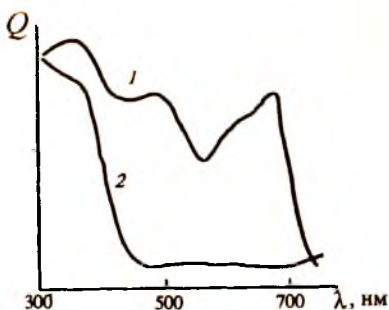


Рис. 11.77. Оптико-акустические спектры листьев кабачка (ω , Гц): 1 — 10; 2 — 240

По пределам обнаружения ОА-метод превосходит почти все другие калориметрические методы (термооптические, радиометрический и геометрический) и сравним с термоинтерферометрией и фототермической рефрактометрией и мираж-эффектом, выгодно отличаясь от последних более простой аппаратурой.

Градуировочные графики в ОА-методе сохраняют линейность при изменении концен-

трации на 3—4 порядка. Кроме того, верхняя граница коэффициента поглощения, при которой ОА-сигнал перестает зависеть от оптических свойств образца (*режим теплового насыщения*), определяется частотой модуляции, увеличиваясь с ростом частоты модуляции (рис. 11.78).

Говоря о возможностях ОА-метода, следует отметить, что комбинируя методы регистрации ОА-сигналов (прямой и косвенный), варьируя частоту модуляции, можно перекрыть громадный диапазон по коэффициенту поглощения — от 10^{-5} до 10^6 см^{-1} , т. е. одиннадцать порядков. Такими уникальными возможностями не обладает ни один из существующих спектроскопических методов анализа. Воспроизводимость результатов анализа достаточно высока. Минимальное значение относительного стандартного отклонения лежит в диапазоне 0,03—0,1.

Т а б л и ц а 11.11. Общая характеристика метода оптико-акустической спектроскопии

Характеристика	Количественное значение
Спектральный диапазон	$50000\text{—}300 \text{ см}^{-1}$
Агрегатное состояние	Любое
Количество образца	До 10^{-2} см^3 (газ) До 10 мкл (жидкость) До 10^{-3} г (твердый образец)
Предел обнаружения	
По коэффициенту поглощения, см^{-1}	10^{-10} (газ) 10^{-7} (жидкость) 10^{-5} (твердый образец)
Относительный	$10^{-9} \%$ об. (газ) 10^{-11} г/мл (жидкость) $10^{-4} \%$ масс. (твердый образец)
Абсолютный, г	10^{-12} (газ) 10^{-10} (твердый образец)
Диапазон измерения по коэффициенту поглощения	$10^{-5}\text{—}10^6 \text{ см}^{-1}$ (твердый образец)
Воспроизводимость	$s_r < 0,1$
Послойный анализ	От долей мкм до долей мм
Температура	4—1000 К

В табл. 11.11 суммированы данные о характеристиках ОА-метода анализа.

Практическое применение. ОА-метод при анализе конденсированных сред используют главным образом для твердых образцов. Поскольку ОА-сигнал формируется только в результате поглощения фотонов, он в

значительно меньшей мере, чем диффузное отражение, подвержен влиянию рассеянного света. Это преимущество особенно проявляется в УФ- и коротковолновой видимой областях спектра. Круг анализируемых объектов такой же, как и для спектроскопии диффузного отражения. Особенно эффективным оказалось использование ОА-детектирования в бумажной и тонкослойной хроматографии. ОА-метод используют для исследования твердых тел (биологические образцы, полимеры, лекарственные препараты, природные объекты, угли и т. п.). Особенно привлекательно получение оптических характеристик для таких образцов в ИК-области; ведь чувствительность детектора не зависит от длины волны. Метод ОА-спектроскопии практически единственный из калориметрических (за исключением фототермической радиометрии), где измеряют спектры. ОА-метод применяют также для определения квантовых выходов люминесценции, времен безызлучательной дезактивации. Развивается метод оптико-акустической микроскопии.

Термооптическая спектроскопия

Еще одна группа методов основана на регистрации изменения показателя преломления, вызванного поглощением электромагнитного излучения (кроме метода фототермической радиометрии, где регистрируют энергию, поглощенную образцом). Их часто относят к методам *термооптической (фототермической) спектроскопии*.

Мы часто сталкиваемся с проявлением термооптического эффекта в природе — это характерное «дрожание» воздуха и образование «зеркала» на асфальте, нагретом солнцем в яркий солнечный день. Другое широко известное следствие термооптического эффекта — миражи.

Кроме высокой интенсивности лазерного излучения в методах термооптической спектроскопии очень важно еще одно свойство лазеров. Это — совершенно определенное пространственное распределение энергии в луче. В результате локального нагрева при облучении среды лазерным излучением в ней устанавливается распределение оптических характеристик, профиль которого соответствует распределению энергии падающего излучения. В этом случае термооптический эффект оказывается регулярным: он приводит к образованию в изотропной до облучения среде оптического элемента, подобного по своему действию линзе, призме, дифракционной решетке и т. п. В табл. 11.12 приведены данные об образующихся в результате поглощения термооптических элементах, измеряемых сигналах, методах их регистрации и областях применения таких методов.

Таблица 11.12. Основные термооптические методы

Название метода	Термооптический элемент	Сигнал	Детектор	Объекты и области применения
Термолинзовая спектроскопия	Рассеивающая сферическая линза	Изменение расходимости зондирующего луча (фокусное расстояние линзы)	Фотодиод, фотоэлектронный умножитель или многоканальный фотодетектор	Жидкости, газы, твердые тела; определение микроколичеств, детекторы в ВЭЖХ, дистанционное зондирование
Фототермическая рефрактометрия (скрещенно-лучевая термолинзовая спектроскопия)	Рассеивающая цилиндрическая линза	То же	То же	Жидкости, локальный анализ, анализ проб малого объема (10^{-12} — 10^{-14} л), детекторы в ВЭЖХ
Времяразрешенная термолинзовая спектроскопия	Рассеивающая сферическая линза	Угол наклона критической линзы	Фотодиод, фотоэлектронный умножитель	Жидкости и газы; детектор в ВЭЖХ
Фототермическое отклонение (метод термолинзы, минаж-эффект)	Псевдопризма в среде непосредственно контактирующей с образцом	Отклонение зондирующего луча	Позиционно-чувствительный детектор	Газы, поверхности конденсированных сред; детекторы в капиллярной хроматографии
Фототермическое перемещение (метод термозеркала)	Зеркало (искривление поверхности образца)	Пространственное смещение зондирующего луча	То же	Поверхности конденсированных сред; дефектоскопия поверхности и приповерхностных слоев

Название метода	Термооптический элемент	Сигнал	Детектор	Объекты и области применения
Термоинтерферометрия	Непосредственные измерения температуры, энергии или показателя преломления	Амплитуда и фаза зондирующего луча	Интерферометр Маха—Зандера, Фабри—Перо, Жамена— Лебедева	Жидкие и твердые тела; гидродинамика, измерение скоростей потоков, измерение поверхностного поглощения, исследование последствий повреждений нуклеотидов в ДНК и белках
Фототермическая микроскопия	Непосредственные измерения распределения показателя преломления	То же	Сканирующий фотодетектор	Жидкие и твердые тела; микроскопический анализ поверхности, микроскопия биологических культур и тканей, анализы in situ
Термодифракционная спектрометрия	Пространственное изменение показателя преломления (пространственная дифракционная решетка)	Дифракционная картина, создаваемая зондирующим лучом	То же	Конденсированные среды; исследование механизмов реакций, измерения термооптических параметров
Фототермическая радиометрия	Флуктуации температуры на поверхности образца	Тепловое излучение поверхности	ИК-детектор, синхронный усилитель	Газы, жидкости, твердые тела; дистанционное зондирование, исследование спектров поглощения быстро протекающих процессов, измерение коэффициентов поглощения

Принципиальная схема термооптических измерений

Наиболее широкое распространение в аналитической термооптической спектроскопии получили двухлазерные оптические схемы, в которых один из лучей (индуцирующий) приводит к образованию термооптического элемента в исследуемой пробе, а изменение характеристик второго (зондирующего) луча служит аналитическим сигналом. Поскольку термооптические методы относятся к силовым, то в качестве индуцирующего лазера используют мощные лазеры непрерывного действия (аргоновый ионный, криптоновый ионный, гелий-кадмиевый и т. п.) или импульсные лазеры (азотный, эксимерный и т. п.).

Принципиальная схема термооптических измерений представлена на рис. 11.79. В качестве детекторов используют одиночные фотодиоды (термолинзовая спектроскопия, фототермическая рефрактометрия), многоканальные фотодетекторы (фототермическая интерферометрия, фототермическая микроскопия, термодифракционная спектроскопия). Система фокусировки и сведения лучей сильно отличается для разных методов. Система синхронизации, согласующая моменты начала образования термооптического элемента и накопления сигнала, чаще всего состоит из механического или электромеханического прерывателя (для модуляции луча индуцирующего лазера непрерывного действия), блока управления и фотодиода. Назначение опорного сигнала — регистрация текущей мощности и нормирование сигнала.

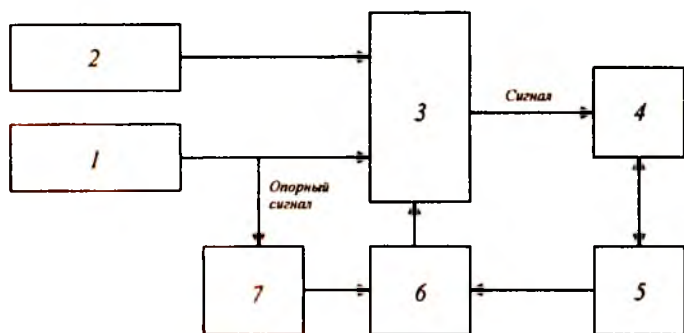


Рис. 11.79. Принципиальная схема термооптических измерений:
1 — индуцирующий лазер; 2 — зондирующий лазер; 3 — система фокусировки и сведения лучей; 4 — исследуемый объект; 5 — фотодетектор; 6 — система синхронизации; 7 — фотодетектор опорного канала

Наибольшее распространение получил метод *термолинзовой спектроскопии*. К его достоинствам относятся возможность исследования проб в любых агрегатных состояниях, дистанционных измерений и относительная простота аппаратного оформления. Для термолинзового эффекта наиболее разработана физическая модель. Метод основан на образовании линзоподобного элемента в поглощающей среде при облучении ее лучом лазера (рис. 11.80). Луч лазера (1) фокусируют собирающей линзой (2) на образец (3). Измерение расходимости лазерного излучения, прошедшего через образовавшуюся в нем линзу (пунктирные линии) регистрируют при помощи фотодетектора (5), перед которым помещают диафрагму (4), вырезающую центральную часть зондирующего луча. Фокусное расстояние образующейся термолинзы зависит от оптической плотности исследуемого образца. В случае, когда лучи двух лазеров коаксиальны (сферическая линза) метод называется термолинзовой спектроскопией. Когда лучи перпендикулярны друг другу (цилиндрическая линза), метод называют *скрещенно-лучевой термолинзовой спектроскопией*, или *фототермической рефрактометрией*.

Количественная регистрация рассматриваемых термооптических эффектов позволяет определять оптическую плотность до уровня 10^{-8} , концентрации до 10^{-12} — 10^{-10} М и регистрировать абсолютные количества до нескольких десятков молекул поглощающих веществ в объеме 10^{-18} — 10^{-15} л (область пересечения лучей в методе фототермической рефрактометрии). В целом, чувствительность методов термолинзовой спектроскопии на 2—4 порядка превышает чувствительность традиционной спектрофотометрии. Сигнал термолинзы зависит от термооптических характеристик исследуемой среды (градиента показателя преломления и коэффициента теплопроводности). Наибольший термолинзовый эффект наблюдается в неполярных и малополярных органических жидкостях. Это характерно и

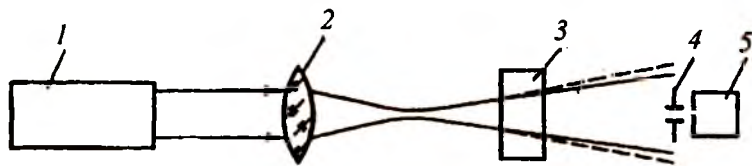


Рис. 11.80. Схема образования аналитического сигнала в термолинзовой спектроскопии (для однолучевых измерений):

1 — индуцирующий лазер; 2 — фокусирующая линза; 3 — образец; 4 — диафрагма; 5 — детектор (пунктирными линиями обозначены границы лазерного луча после образования термолинзы)

для других термооптических эффектов.

Термолинзовую спектроскопию применяют для высокочувствительного определения окрашенных соединений, а также для определения термооптических характеристик растворителей. Кроме того, термолинзовый детектор используют в высокоэффективной жидкостной (колоночной) хроматографии, проточно-инжекционном анализе. Важной областью применения термолинзовой спектроскопии является дистанционный анализ газовых сред (нижние границы определяемых содержаний таких газов как NO_2 , NO , SO_2 , паров йода составляют 10^{-8} — 10^{-7} % об.). Фототермическую рефрактометрию применяют для решения аналогичных задач. Кроме того, вследствие высокого пространственного разрешения фототермическую рефрактометрию используют в капиллярной хроматографии, методах капиллярного зонного электрофореза и методах локального анализа жидкостей.

Существует еще один вариант термолинзовой спектроскопии — *времяразрешенная термолинзовая спектроскопия*. Она основана на регистрации зависимости фокусного расстояния развивающейся термолинзы от времени. Время отклика метода 1—10 мс, что примерно на порядок меньше, чем для большинства других термооптических методов. Времяразрешенную термолинзовую спектроскопию используют как метод детектирования в хроматографии или регистрации кинетических процессов.

Помимо различных вариантов термолинзовой спектроскопии, в аналитической практике используют два родственных термооптических метода — *фототермическое отклонение* (мираж-эффект, термопризма) и *фототермическое перемещение* (термозеркало). Эффекты, лежащие в их основе, очень похожи на природный термооптический эффект. В методе фототермического отклонения (рис. 11.81) в жидкой или газовой среде, непосредственно контактирующей с исследуемой твердой или жидкой пробой (3) под действием индуцирующего луча

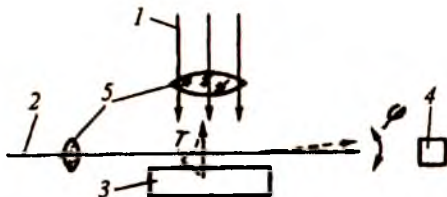


Рис. 11.81. Схема образования аналитического сигнала в методе фототермического отклонения:

1 — луч индуцирующего лазера; 2 — луч зондирующего лазера; 3 — образец; 4 — детектор; 5 — собирающие линзы (пунктирной линией показано отклонение луча зондирующего лазера после образования термопризмы)

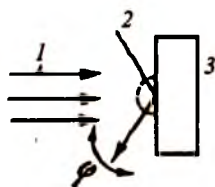


Рис. 11.82. Схема образования аналитического сигнала в методе фототермического перемещения:

1 — луч индуцирующего лазера; 2 — луч зондирующего лазера; 3 — образец

(1) сфокусированного собирающей линзой (5) образуется термооптический элемент, действующий подобно призмe, отклоняющей зондирующий луч (2) на угол φ от его первоначального направления (до образования термопризмы).

В методе фототермического отклонения сигналом служит изменение направления зондирующего луча, огражденного от поверхности исследуемой пробы (рис. 11.82). При облучении образца (3) индуцирующим лазерным лучом (1) она искривляется (образуется термозеркало) и отраженный зондирующий луч (2) отклоняется от своего первоначального направления (изменяется угол φ). Такие методы используют при анализе поверхности (дефектоскопия или анализ локальных неоднородностей), а также в капиллярной хроматографии, где мираж-эффект лежит в основе одного из наиболее распространенных детекторов высокого класса.

Еще одним направлением развития термооптической спектроскопии является *фототермическая интерферометрия* и родственные ей методы. В данном случае аналитическим сигналом служит пространственная картина (амплитуда и фаза) зондирующего луча, регистрируемая интерферометром (типа Маха—Зандера, Фабри—Перо или Жамена—Лебедева). Получаемая информация позволяет измерять локальное распределение поглощения на поверхности и в приповерхностных слоях. Чувствительность фототермической интерферометрии является наивысшей среди всех термооптических методов (минимальный сигнал определяется квантовыми шумами интерферометра) и позволяет определять количества интенсивно поглощающих веществ вплоть до единичных молекул.

Помимо собственно анализа, фототермическую интерферометрию используют для исследования гидродинамики жидкостей и газов, высокоточного определения скоростей микропотоков, а также для изучения нуклеотидных последовательностей в ДНК и белках.

В методе *фототермической микроскопии* сигналом также служит пространственное распределение амплитуды и фазы зондирующего луча. Этот метод используют в основном в биологических исследованиях как неdestructивный метод изучения жизнедеятельности клетки и в медицине для диагностических целей: в зависимости от условий (активность вируса, нарушение жизнедеятельности и т. п.) оптические характеристики цитоплазмы и ядра клетки могут отличаться, что можно легко зарегистрировать при помощи термооптического спектрометра—микроскопа.

Термодифракционная спектроскопия основана на образовании в среде пространственно-периодического изменения показателя преломления, вызванного термооптическим эффектом при поглощении энергии индуцирующего луча. В этом случае термооптический элемент ведет себя подобно дифракционной решетке, и сигналом служит дифракционная картина, создаваемая зондирующим лучом. Метод весьма сложен в аппаратном оформлении и его применяют для решения специальных задач, в частности контроля качества лазерной оптики (пространственное распределение микроэлементов в оптических элементах) и изучения быстропотекающих процессов (перенос энергии в кристаллах, фотохимические процессы, структурные колебания кристаллических решеток).

Метод *фототермической радиометрии* основан на измерении тепловой энергии, излучаемой с поверхности образца после его облучения лазерным лучом. Количество излученной энергии пропорционально коэффициентам поглощения.

Преимущества фототермической радиометрии заключаются в возможности дистанционного зондирования, достаточной простоте экспериментального оформления, и, главное, в высоком временном разрешении метода (10^{-7} — 10^{-8} с), что позволяет измерять спектры промежуточных продуктов и исследовать быстро протекающие процессы. Кроме этого, фототермическую радиометрию используют для определения коэффициентов поглощения тонких пленок, покрытий, биологических тканей, живых организмов.

Практическое применение

Термооптическая спектроскопия, так же как и традиционная спектрофотометрия, является методом молекулярной спектроскопии, т. е. она пригодна для решения практически всех задач молекулярного анализа. Рассмотренные методы анализа характеризуются очень высокой чувствительностью. Для большинства исследуемых соединений достигнуты пределы обнаружения порядка 10^{-11} — 10^{-9} моль/л ($A = 10^{-8}$ — 10^{-6}). В ряде случаев удастся достичь еще более высокой чувствительности (пределы обнаружения 10^{-13} — 10^{-12} моль/л). Селективность определения в большинстве случаев обеспечивается традиционными средствами: использованием селективных фотометрических реагентов или применением методов разделения и концентрирования (экстракция, хроматография и т. п.).

Особого внимания заслуживают методики определения, которые практически невозможно реализовать в варианте традиционной спектрофотометрии. Например, прямое селективное определение редкоземельных элементов по узким полосам поглощения их аквакомплексов. Методом термолиновой спектроскопии редкоземельные элементы определяют на уровне 10^{-7} — 10^{-6} М в почвах, природной воде, урановом топливе.

Важной особенностью термооптической спектроскопии является неdestructивность определения, что позволяет проводить анализ биологических объектов (например, живых клеток), дистанционный анализ и *on-line* определения в потоке. Кроме этого, как уже сказано выше, термооптическая спектроскопия может быть использована как метод локального анализа (дефектоскопия поверхности, микроскопия живых организмов и т. д.).

Другим направлением развития аналитической термооптической спектроскопии является разработка фотохимических методик. В этом случае, фотометрируемую форму определяемых соединений получают непосредственно в процессе эксперимента в результате фотохимической реакции под действием лазерного излучения, одновременно индуцирующего термооптический элемент. Разработаны фотохимические термооптические методики определения фосфора и кремния в виде гетерополисоединений с пределами обнаружения 10^{-9} — 10^{-8} г/мл. Фотохимическую термооптическую спектроскопию используют для определения термоди-

намических характеристик (энтальпии, энтропии и свободной энергии) химических процессов, а также в контроле над параметрами химических реакций, варьируя интенсивность индуцирующего лазерного излучения.

К этому варианту термооптических измерений примыкают методики, сочетающие термооптическое детектирование с фотоиндуцированной экстракцией, фотоиндуцированным концентрированием определяемого компонента в лазерном луче, фотокатализом и фотокоагуляцией.

Термооптический метод аппаратурно можно объединить с абсорбционным методом регистрации, рефлектометрическим, рефрактометрическим, флуориметрическим и (или) нефелометрическим, что делает термооптический спектрометр многофункциональным прибором. Как пример можно привести термолинзово-флуориметрические методики определения пикограммовых количеств комплексов переходных металлов или комбинированный термооптический-рефрактометрический детектор для жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза.

Мы уже упоминали, что важным достоинством термооптических методов является возможность измерять поглощение ультрамалых концентраций веществ в объемах порядка 10^{-15} — 10^{-9} л вследствие малых диаметров сфокусированных лазерных лучей (0,1—0,01 мкм). При использовании фототермической рефракции удалось достичь предела обнаружения комплекса железа (II) с 1,10-фенантролином на уровне сотни молекул в анализируемом объеме 0,2 пл, определяемого областью пересечения лазерных лучей в кювете.

Как и другие методы молекулярной спектроскопии, термооптические методы могут быть использованы при разработке детекторов в высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе, непрерывном проточном и проточно-инжекционном анализе. Использование термооптического способа детектирования позволяет определять аминокислоты (на уровне 10^{-15} М — ВЭЖХ, 10^{-18} — 10^{-20} М — капиллярный электрофорез), белки, лекарственные препараты. Кроме того, термооптические детекторы применяют для одновременного определения (10^{-10} — 10^{-12} М) катионов и анионов методом ВЭЖХ, при анализе промышленных и бытовых красителей (ВЭЖХ, непрерывный проточный анализ), а также при контроле качества продуктов промышленного органического синтеза.

Следует остановиться на ограничениях термооптической спектроскопии и возможных источниках погрешностей. Аналогично молекулярной абсорбционной спектроскопии, наиболее существенный недостаток заключается в спектральной неселективности. Кроме того, сигнал во всех термооптических методах зависит от геометрии оптической системы, причем значительно. Вследствие этого термооптический спектрометр требует тщательной и достаточно длительной юстировки и градуировки перед началом экспериментов и частой проверки показаний во время из-

мерений. Все это делает термооптический спектрометр прибором, чрезвычайно чувствительным к условиям эксперимента.

11.7. 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 поглощения 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 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (спиновое квантовое число электрона) и проекцию спина ядра — через $m_I = \pm \frac{1}{2}$ (ядерное спиновое квантовое число).

Магнитный момент частицы связан со спином следующими соотношениями

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_e &= -g_s \beta_s \vec{s} \quad (\text{для электрона}), \\ \mu_I &= g_I \beta_I \vec{I} \quad (\text{для ядра}),\end{aligned}\tag{11.85}$$

где $\beta_s = \frac{eh}{2m_e c}$ — магнитный момент электрона, магнетон Бора; m_s —

масса электрона; $\beta_I = \frac{eh}{2m_p c}$ — магнитный момент ядра, ядерный магнетон; m_p — масса протона; g — спектроскопический фактор расщепления (g_e — 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.

При помещении заряженной частицы в постоянное магнитное поле H_0 , направленное, например, вдоль оси z (рис. 11.83), 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 спинowymi квантовыми числами $\pm \frac{1}{2}$, вырождены, т. е. имеют одно и то же значение энергии. При помещении частицы (рис. 11.84) 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) отвечает более низкому значению энергии, чем

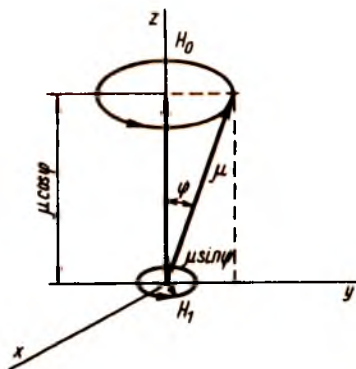


Рис. 11.83. Прецессия магнитного момента μ в магнитном поле H_0 ; φ — угол прецессии

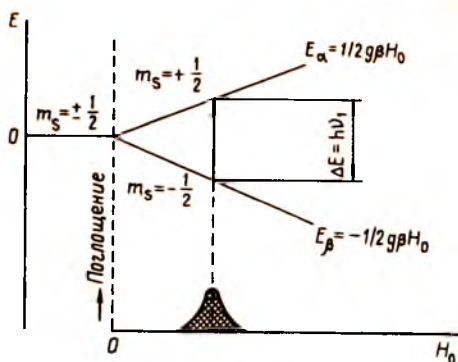


Рис. 11.84. Схема расщепления энергетических уровней электрона в постоянном магнитном поле. При $h\nu = \Delta E$ происходит поглощение энергии переменного магнитного поля

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 $E = g\beta\vec{S}\vec{H}$. Применяв правило скалярного произведения векторов, получим

$$E = g\beta H_0 S \cos \varphi = g\beta H_0 m_s. \quad (11.86)$$

Подставляя соответствующие значения m_s в уравнение для энергии состояний α и β , получаем

$$E_\beta = -\frac{1}{2} g\beta H_0 \quad \text{и} \quad E_\alpha = +\frac{1}{2} g\beta H_0. \quad (11.87)$$

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,

$\Delta E \Delta \tau \sim \hbar$, где ΔE — неопределенность в оценке энергии E , $\Delta \tau$ — время жизни системы в возбужденном состоянии. Уменьшение $\Delta \tau$ влечет увеличение ΔE , что приводит к уширению линии (рис. 11.85). 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 4f-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-спектрометров реализуется вторая возможность.

На рис. 11.86 приведена схема простейшей установки ЭПР. Электромагнитные колебания от генератора (клистрон) поступают в резонатор (поглощающую ячейку). Резонатор и помещенное в него исследуемое 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.

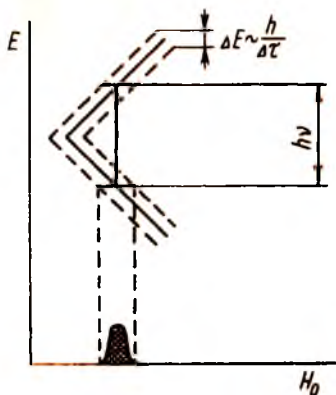


Рис. 11.85. Схема энергетического уровня с учетом неопределенности в энергии уровня

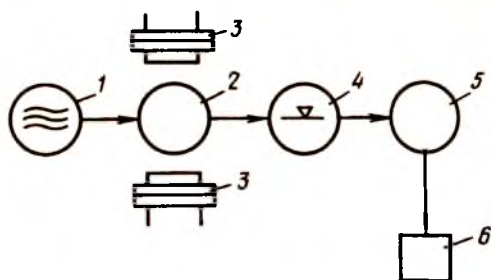


Рис. 11.86. Схема простейшей установки ЭПР: 1 — клистрон; 2 — резонатор; 3 — магнит; 4 — детектор; 5 — усилитель; 6 — регистрирующее устройство

Регистрация спектра осуществляется либо в виде линии поглощения (рис. 11.87, а), либо в виде ее производной (рис. 11.87, б). Чаще всего в ЯМР-спектроскопии высокого разрешения регистрируют сигнал поглощения, а в ЭПР — ее первую или вторую производную.

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 и даже выше МГц. Чем больше используемая частота, тем более простые спектры можно получить.

Электронный парамагнитный резонанс. Сигнал ЭПР наблюдается для веществ, в атомах или

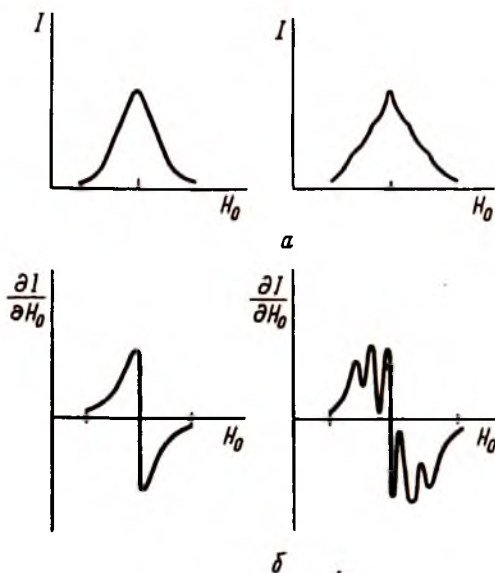


Рис. 11.87. Вид регистрируемых сигналов: а — линии поглощения; б — их первые производные

молекулах которых имеются неспаренные электроны. К ним относятся:

- 1) органические и неорганические свободные радикалы;
- 2) ионы с частично заполненными внутренними уровнями ($3d$ - и $4d$ -переходные элементы и некоторые $4f$ -элементы). В табл. 11.13 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.

Т а б л и ц а 11.13. Парамагнитные ионы переходных элементов с конфигурацией nd^m и nf^m

Конфигурация	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 группами 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 (стеками) 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 энергетических 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:

$$h\nu_1 = g_{\text{ДФПГ}} \beta H_{\alpha(\text{ДФПГ})},$$

$$h\nu_1 = g_x \beta H_{\alpha(x)}$$

отсюда следует

$$\frac{g_x}{g_{\text{ДФПГ}}} = \frac{H_{\alpha(\text{ДФПГ})}}{H_{\alpha(x)}}.$$

Следовательно g_x равно

$$g_x = \frac{H_{\alpha(\text{ДФПГ})} g_{\text{ДФПГ}}}{H_{\alpha(x)}}. \quad (11.88)$$

С другой стороны, g -фактор зависит 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 дополнительные линии в спектре ЭПР, называемые сверхтонкой структурой (СТС).

Рассмотрим причины возникновения СТС на примере атома водорода, ядро которого имеет ядерный спин I , равный $\frac{1}{2}$. Для протона, как и для электрона, имеет место эффект Зеемана расщепления линий в магнитном поле (рис. 11.88).

В соответствии с правилами отбора разрешенными являются переходы между состояниями с разной проекцией электронного спина и одинаковой проекцией ядерного спина, т. е. между состояниями, для которых разность спиновых квантовых чисел $\Delta m_s = \pm 1$, а $\Delta m_l = 0$. Эти переходы обо-

значены стрелками на рис. 11.88, и в спектре ЭПР появляются две линии. В общем случае число линий СТС зависит от спина I ядра атома, в котором находится неспаренный электрон, и равно $2I + 1$. Расстояние между линиями называют константой СТС и обозначают A .

В табл. 11.14 приведены некоторые атомы, имеющие ядерный спин, и число линий СТС, могущих появляться в спектре ЭПР вследствие взаимодействия неспаренного электрона со спином ядра.

Т а б л и ц а 11.14. Ядерный спин некоторых переходных элементов и число возможных линий СТС в спектре ЭПР

Элемент	^{51}V	^{93}Nb	$^{63,65}\text{Cu}$	^{55}Mn	^{59}Co
Ядерный спин	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
Число возможных линий СТС	8	10	4	6	8

Наличие СТС в спектре помогает проводить идентификацию парамагнитных 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. 11.15 приведены наиболее распространенные донорные атомы, имеющие ядерный спин.

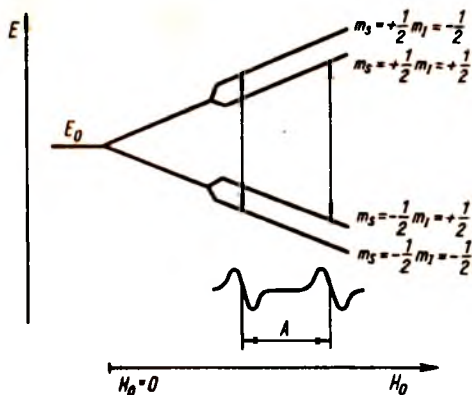


Рис. 11.88. Схема сверхтонкого расщепления энергетических уровней электронов в атоме водорода ^1H , $I = \frac{1}{2}$

Таблица 11.15. Ядерный спин некоторых донорных атомов лиганда и число возможных линий СТС в зависимости от числа донорных атомов в лиганде (n)

Элемент	Ядерный спин	Число возможных линий СТС при				
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
^{19}F , ^{31}P	$\frac{1}{2}$	2	3	4	5	6
^{14}N	1	3	5	7	9	11
^{35}Cl , $^{79,81}\text{Br}$, ^{75}As	$\frac{1}{2}$	4	7	10	13	16
^{127}I	$\frac{1}{2}$	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 $2I_L + 1$.

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 на рис.

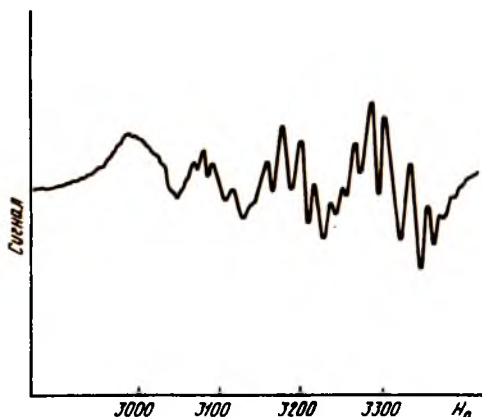


Рис. 11.89. Спектр ЭПР диметилглиоксимата меди (II)

рис. 11.89 приведен спектр ЭПР диметилглиоксимата меди, состоящий из четырех широких линий, характеризующих сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона атома меди со спином ядра меди ($I_{\text{Cu}} = \frac{1}{2}$). Каждая из этих четырех линий с разной степенью разрешения расщепляется на 9 компонент вследствие взаимо-

действия неспаренного электрона с 4 эквивалентными атомами азота ($I_N = 1$) диметилглиоксима.

Количественный анализ базируется на определении интегральной интенсивности сигнала (I_∞), измеряемой как площадь под кривой сигнала поглощения (A)

$$I_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} f(H_0) dH_0 \quad (\text{для линии поглощения}), \quad (11.89)$$

$$I_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} \int f(H_0) dH_0 \quad (\text{для первой производной}). \quad (11.90)$$

Величина I_∞ пропорциональна числу неспаренных электронов в образце (N_x). Поэтому если сравнить $I_\infty(x)$ с аналогичной площадью образца сравнения, для которого известно число спинов, то из соотношения

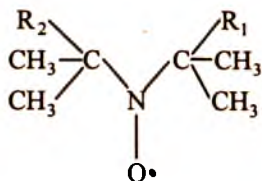
$$\frac{N_x}{N_{ст}} = \frac{I_{\infty(x)}}{I_{\infty(ст)}} \quad (11.91)$$

можно рассчитать концентрацию парамагнитного вещества в пробе.

Двойное интегрирование (11.90) часто приводит к значительным ошибкам в определении, поэтому в качестве образца сравнения используют вещества с одинаковой 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. Хелатообра-

зующая 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 координационных 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 при 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 ковалентности 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 ^2H и ^{14}N $I=1$). Наконец, все ядра с нечетным массовым числом обладают полуцелым спином (табл. 11.16).

Таблица 11.16. Примеры ядер, имеющих полуцелый спин (I)

I	Элемент и массовое число
$\frac{1}{2}$	^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P
$\frac{3}{2}$	^{11}B , ^{35}Cl , ^{79}Br
$\frac{5}{2}$	^{17}O , ^{127}I

Чаще всего исследования проводят на ядрах ^1H , ^{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 $H_{\text{эк}}$ 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: $H_{\text{эк}} = -\sigma H_0$, где σ — константа экранирования.

Эффективное магнитное поле $H_{\text{эф}}$ с учетом эффекта экранирования равно $H_{\text{эф}} = H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma)$. 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 (рис. 11.90). Наименее экранированный протон связан с кислородом, для него кон-

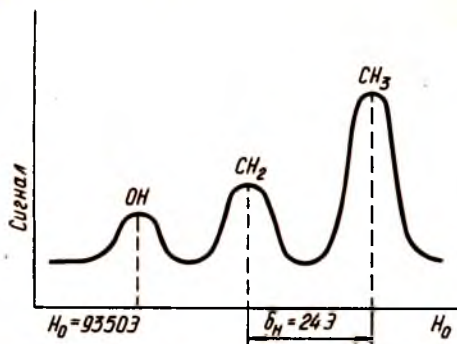


Рис. 11.90. Спектр ЯМР протонов этанола

яют по отношению к сигналу образца сравнения, в качестве которого в ПМР чаще всего используют тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMC), сигнал протонов которого находится в более сильном поле, чем сигнал протонов большинства органических соединений.

Положение резонансной линии TMC принимают за нуль, и все сдвиги в сторону более слабого поля фиксируют со знаком плюс (σ -шкала). Тогда

$$H_{\Phi, x} = H_0(1 - \sigma_x) \quad \text{и} \quad H_{\Phi, \text{ст}} = H_0(1 - \sigma_{\text{ст}});$$

$$\frac{H_{\Phi, x}}{H_{\Phi, \text{ст}}} = \frac{1 - \sigma_x}{1 - \sigma_{\text{ст}}},$$

$$\frac{H_{\Phi, x} - H_{\Phi, \text{ст}}}{H_{\Phi, \text{ст}}} = \frac{\sigma_{\text{ст}} - \sigma_x}{1 - \sigma_{\text{ст}}}. \quad (11.92)$$

Разность $\sigma_{\text{ст}} - \sigma_x$ является химическим сдвигом (δ) и поскольку $\sigma_{\text{ст}} \ll 1$, то

$$\delta = \frac{H_{\Phi, x} - H_{\Phi, \text{ст}}}{H_{\Phi, \text{ст}}} = \frac{\Delta H}{H_{\text{ст}}} = \frac{\nu_{\text{ст}} - \nu_x}{\nu_{\text{ст}}}. \quad (11.93)$$

Значения ΔH примерно в 10^6 раз меньше $H_{\text{ст}}$, поэтому удобно химический сдвиг выражать не в абсолютных, а в условных единицах — миллионных долях,

тогда $\delta = \frac{\Delta H}{H_{\text{TMC}}} 10^6$. Можно непосредственно смешивать TMC 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).

станта экранирования меньше, и резонанс наступает при более низких по напряженности полях. Площади, ограниченные спектральными полосами, пропорциональны числу эквивалентных протонов, и для $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ они относятся как 3:2:1.

Расстояние между сигналами двух различно экранированных ядер называют *химическим сдвигом*. Практически его изме-

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 обуславливают 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 неdestructивный 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

сместия полосы может быть использована для изучения равновесий при образовании комплексных соединений, в частности при исследовании влияния рН 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. Увеличение расстояния между линиями близких по свойствам атомов различных функциональных групп достигается увеличением рабочей частоты прибора, в результате чего отношение 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 неdestructивный, 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 двумерного 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 $7,0 \text{ \AA}$; 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. Укажите интервал изменения энергии, достаточной для проявления эффекта Мёссбауэра.
7. Определите физический смысл коэффициентов Эйнштейна для спонтанного испускания A_{ul} , вынужденного испускания B_{ul} и вынужденного поглощения B_{lu} .
8. Приведите формулу, связывающую между собой коэффициенты Эйнштейна. Укажите их размерности.
9. Приведите формулу, связывающую время жизни возбужденного состояния с коэффициентом Эйнштейна A_{ul} .
10. Почему любая атомная спектральная линия имеет конечную ширину? Укажите по крайней мере три причины, обуславливающие уширение спектральных линий.
11. Оцените порядок величины естественной ширины линии неона, а также доплеровской и лоренцевской ширины линии неона при $585,2 \text{ нм}$, $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$.
12. Укажите три основные характеристики спектральной линии.
13. Определите физический смысл времени жизни возбужденного состояния. Каков порядок величин времени жизни для «обычных» электронных состояний атомов и молекул?

§ 11.2

1. По каким принципам можно классифицировать спектроскопические методы?
2. Каков характер физических процессов в атомах и молекулах в зависимости от энергии электромагнитного излучения?
3. Что такое электромагнитный спектр? Как он изображается графически?
4. Укажите причины уширения спектров поглощения и флуоресценции молекул.
5. Какие спектроскопические методы используются и в атомном, и в молекулярном анализе; только в атомном и только в молекулярном анализе? Почему?

§ 11.3

1. На чем основано применение спектров в качественном и количественном анализе?
2. Перечислите основные спектральные и физико-химические помехи в спектроскопических методах анализа.

§ 11.4

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 спектральных 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 сравнению со спектрометрами с селективной фильтрацией излучения?
9. В каких спектроскопических методах и почему выгодно применять Фурье-спектрометры?

§ 11.5

1. Какие физические процессы лежат в основе: а) оптических; б) рентгеновских методов атомной спектроскопии?
2. Перечислите основные оптические и рентгеновские методы атомной спектроскопии.
3. Что такое атомизатор? Для каких целей он служит? В каких методах анализа используют атомизаторы?
4. Почему взаимодействие вещества с рентгеновским излучением всегда сопровождается ионизацией атомов?
5. На чем основан метод атомно-эмиссионной спектроскопии?
6. Что является источником возбуждения атомов в атомно-эмиссионной спектроскопии?
7. Перечислите основные типы атомизаторов в атомно-эмиссионной спектроскопии. Какие из них пригодны для анализа растворов, какие — для анализа 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 атомно-эмиссионной линии от концентрации (уравнение Ломакина—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 ионизации атомов; б) облегчения диссоциации термически устойчивых оксидов.

13. Для определения каких элементов целесообразно использовать пламенный, для каких — искровой способ атомизации?
14. В чем сущность метода внутреннего стандарта? С какой целью он применяется? Каковы требования к внутреннему стандарту в атомно-эмиссионной спектроскопии?
15. В каком варианте атомно-эмиссионной спектроскопии (и почему) достигается самый широкий диапазон определяемых концентраций?
16. Что такое «последние» спектральные линии?
17. Какой источник атомизации целесообразно использовать для атомно-эмиссионного определения: а) кальция в природной воде; б) никеля в стали?
18. В чем роль атомизатора: а) в атомно-эмиссионном; б) в атомно-абсорбционном методах анализа?
19. Что является аналитическим сигналом в атомно-абсорбционной спектроскопии? Как он связан с концентрацией определяемого соединения?
20. Перечислите основные типы атомизаторов, применяемых в атомно-абсорбционной спектроскопии.
21. В чем преимущества электротермического способа атомизации перед пламенным в атомно-абсорбционной спектроскопии?
22. Почему в атомно-абсорбционной спектроскопии необходимо использовать достаточно монохроматичные источники излучения?
23. Какие основные типы источников излучения в атомно-абсорбционной спектроскопии вам известны?
24. В чем сущность явлений излучения и поглощения фона в атомно-абсорбционной спектроскопии? Как с этими явлениями борются?
25. Какой метод — атомно-эмиссионной или атомно-абсорбционной спектроскопии целесообразно использовать для качественного анализа? Почему?
26. В чем сходство методов: а) атомно-флуоресцентной и атомно-эмиссионной 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, тормозное излучение?
29. Можно ли использовать немонахроматизированное первичное излучение в РФА, РАА? Почему?
30. При прочих равных условиях, атомы какого элемента будут сильнее поглощать рентгеновское излучение — бария или кальция?
31. Почему в рентгеновских спектрометрах с энергетической дисперсией, как правило, не используют кристаллы-анализаторы?
32. Перечислите факторы, влияющие на величину аналитического сигнала, в методах РФА, РЭА и РАА.
33. Можно ли обнаружить оже-электронные линии в РФЭ-спектре, фотоэлектронные линии в ОЭ-спектре? Почему?
34. Каким образом можно отличить фотоэлектронную линию от оже-электронной линии в спектре?
35. На чем основан принцип работы энергоанализатора?
36. Можно ли методами РФЭС и ОЭС анализировать жидкие образцы? Почему?

37. Почему методы электронной спектроскопии чувствительны к состоянию поверхности анализируемого образца? Предложите способ варьирования глубины отбора аналитической информации?

§ 11.6

1. Сформулируйте основной закон светопоглощения.
2. Перечислите причины отклонений от основного закона светопоглощения в спектрофотометрии. Приведите конкретные примеры.
3. Перечислите основные причины погрешностей в спектрофотометрии.
4. В чем суть дифференциальных методов спектрофотометрии?
5. Сформулируйте требования, предъявляемые к фотометрическим реагентам.
6. Какие преимущества и недостатки дает преобразование спектров поглощения их дифференцированием?
7. Перечислите типы светофильтров.
8. Имеется набор следующих светофильтров:

Свето- фильтр	Область сплошного про- пускания, нм	Интервалы длин волн с миниму- мом пропускания, нм	Область сплошного поглощения, нм
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 комбинацию светофильтров) для анализа синего 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 типичные источники излучения в спектрофотометрии. В какой области спектра они излучают?
10. Назовите оптимальные объекты спектрофотометрического определения. Какими значениями коэффициентов поглощения характеризуются такие вещества?
11. В каких единицах выражается коэффициент поглощения, если концентрация выражена в мг/мл?
12. Пропускание раствора с концентрацией 10,0 мг/мл вещества, измеренное в кювете длиной 1,3 см, равно 22,0%. Рассчитайте коэффициент поглощения вещества.
13. Какие типы колебаний наблюдаются у многоатомных молекул?

14. В каких областях спектра проявляются характеристические частоты колебаний «тяжелых» и «легких» молекулярных групп?
15. Перечислите основные особенности анализа 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 линию КР, смещенную всего на 2 см^{-1} от длины волны источника возбуждения. Какова длина волны и частота соответствующего перехода в ИК-спектре поглощения анализируемого вещества?
22. Спектр КР анализируемого вещества получен с использованием излучения аргонового ионного лазера с длиной волны $488,0\text{ нм}$. Линии КР были найдены при длинах волн $496,6$, $498,5$, 506 , 5 и $522,0\text{ нм}$. Рассчитайте волновые числа этих линий. Какова длина волны антистоксовой линии, соответствующей стоксовой линии при $498,5\text{ нм}$?
23. Дайте классификацию методов люминесцентной спектроскопии.
24. В чем заключаются преимущества люминесцентной 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 особенности требований, предъявляемых к люминесцентным реагентам по сравнению с фотометрическими в неорганическом анализе?
30. Приведите примеры применения собственной люминесценции в неорганическом анализе. В чем достоинства такого типа излучения?
31. Какие процессы лежат в основе хемилюминесценции? Перечислите достоинства и недостатки хемилюминесцентного метода анализа по сравнению с фотолюминесцентными.
32. В чем заключается эффект Шпольского? Перечислите достоинства методов анализа, основанных на этом эффекте.
33. На чем основано измерение спектров синхронной люминесценции? Перечислите достоинства методов анализа, основанных на измерении спектров синхронной люминесценции.
34. В чем заключается суть и отличия методов нефелометрии и турбидиметрии?
35. Приведите примеры применения методов нефелометрии и турбидиметрии в химическом анализе. Перечислите недостатки и достоинства этих методов.
36. Напишите уравнение 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 диффузного отражения. Как измеряют спектры диффузного отражения слабо окрашенных образцов?
38. На чем основаны калориметрические спектроскопические методы?
39. На каких процессах основано появление оптико-акустического эффекта в газах и конденсированных средах? Как измеряют оптико-акустический сигнал в этих средах?
40. Перечислите основные достоинства и недостатки метода оптико-акустической спектроскопии в химическом анализе.
41. В чем причина схожести оптико-акустических и абсорбционных спектров? Существуют ли специфические особенности при измерении оптико-акустических спектров жидких и твердых образцов?
42. Изменение какого физического параметра регистрируют в методах термооптической 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 характеристики 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 применения термооптической спектроскопии и атомно-абсорбционной спектроскопии.
47. Какова чувствительность термолинзовой спектроскопии? Как можно обеспечить селективность термолинзового определения?
48. Назовите три основных варианта термолинзовой спектроскопии. Что в них общего и чем они различаются? Перечислите основные области аналитического приложения термолинзовой 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 аппаратного объединения термооптических методов с другими методами регистрации? Приведите примеры.
55. Назовите основные достоинства и недостатки термооптической спектроскопии в химическом анализе.

§ 11.7

1. Отличаются ли релаксационные процессы в спин-резонансных методах от остальных 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 соединений целесообразно использовать метод ЭПР? Какую информацию можно 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 идентификации сложной смеси органических 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.

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

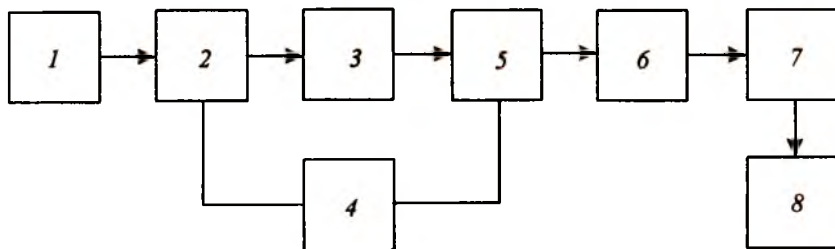


Рис. 12.1. Принципиальная схема масс-спектрометра

квардрупольные масс-спектрометры, но применяют также масс-анализаторы, основанные на принципе «ионной ловушки» и времени пролета ионов. Любой из этих типов масс-спектрометра 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 $E = zU_0 = 1/2 m v^2$, где z — заряд иона, m — масса иона, v — скорость иона. Отсюда

$$v = \sqrt{2U_0 z / m} . \quad (12.1)$$

Таким образом, при постоянном ускоряющем напряжении скорость ионов определяется отношением их заряда к массе.

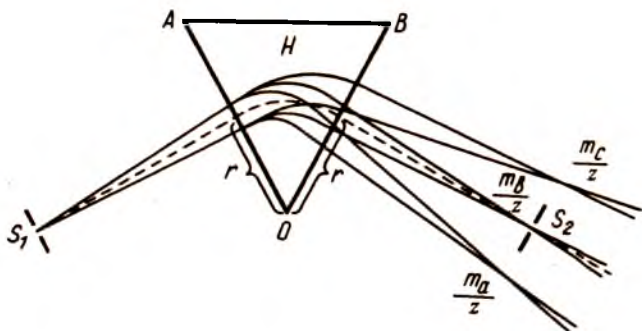


Рис. 12.2. Схема масс-спектрометра с магнитным масс-анализатором (OAB — область однородного магнитного поля H)

Заряженные ионы, ускоренные и сформированные в пучок, попадая в масс-анализатор через входную диафрагму S_1 , сначала расходятся, а затем описав окружность с радиусом r , фокусируются на щель S_2 (рис. 12.2). При этом на ион, движущийся по круговой траектории, действует центростремительная сила $F_{\text{цс}} = Hzv$, где H — напряженность магнитного поля, и центробежная сила $F_{\text{цб}} = mv^2/r$.

Условием прохождения пучка ионов по траектории радиуса 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 $^{12}\text{C}_2^+$ и $^{48}\text{Ti}^{2+}$, $^{144}\text{Sm}^{2+}$ и $^{144}\text{Nd}^{2+}$, $^{56}\text{Fe}_2^+$ и $^{28}\text{Si}_4^+$, фокусируются вместе.

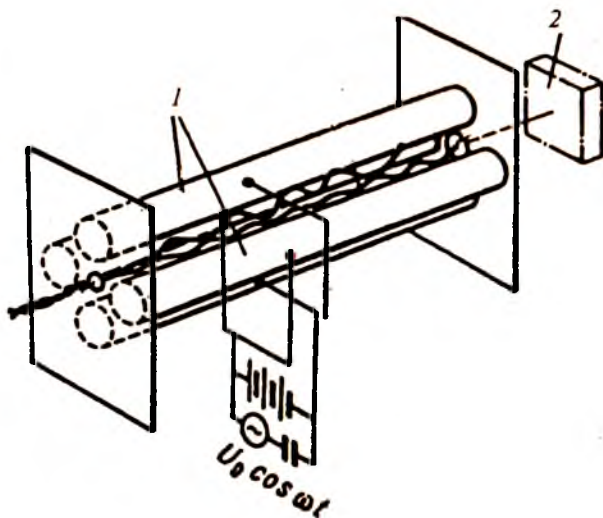


Рис. 12.3. Схема квадрупольного масс-спектрометра:
1 — квадруполь; 2 — коллектор ионов

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 квадрупольно 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.

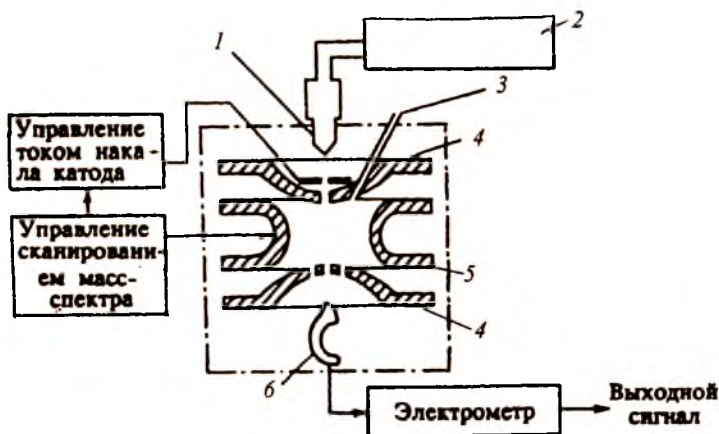


Рис. 12.4. Схема анализатора «ионной ловушки»:

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 квадрупольно (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 «впрыскивают-

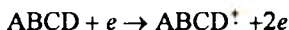
ся» в анализатор длиной L . Так как скорость ионов, имеющих разную массу, неодинакова, то и время пролета t через анализатор

$$t = L\sqrt{m/2zU}$$

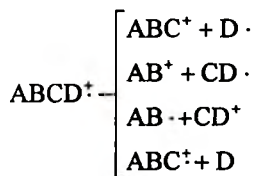
определяется при постоянных L и U отношением m/z .

12.2. Анализ органических веществ

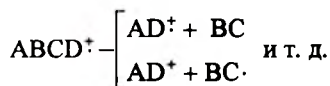
Рассмотрим подробнее процессы, происходящие при ионизации органических соединений. При бомбардировке молекулы органических соединений теряют один электрон с образованием положительно заряженного катион-радикала (молекулярного иона)



С увеличением энергии электронов молекулярный ион распадается (фрагментация):



и одновременно происходят внутримолекулярные перегруппировки



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 σ -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 $\text{C}-\text{C}$, 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 — 1,1*n*%.

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).

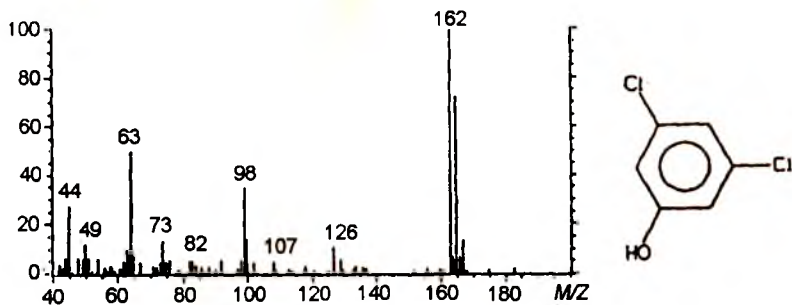


Рис. 12.5. Масс-спектр 3,5-дихлорфенола

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-

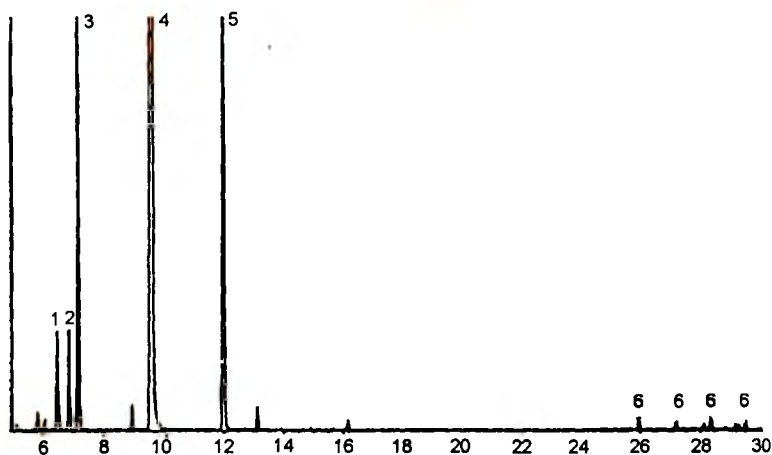


Рис. 12.6. Хромато-масс-спектрометрический анализ пробы речной воды: 1 — формальдегид; 2 — дихлорметан; 3 — сероуглерод; 4 — бромхлорметан; 5 — фторбензол (внутренний стандарт); 6 — C_4 -бензолы (содержащие четыре атома углерода в боковой цепи)

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 меченные 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-*n*-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-*n*-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 меченных 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 распространенных 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 ион-ионная, 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

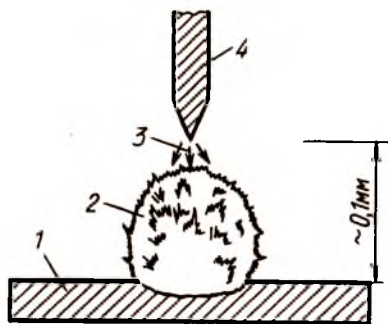


Рис. 12.7. Схема возникновения искрового разряда в вакууме:

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 ионной 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 изотопного 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/см²; σ — сечение ядерной реакции, см² (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 $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ } m k / M$ (m — масса определяемого элемента, г; k — относительное содержание активируемого изотопа в элементе; M — молярная масса элемента, из которого образуется радиоизотоп).

Отсюда

$$m = A_T M / 6,02 \cdot 10^{23} k F \sigma (1 - e^{-\lambda T})(1 - e^{-\lambda}).$$

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

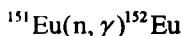
$$\frac{m_x}{m_{\text{ст}}} = \frac{I_x}{I_{\text{ст}}},$$

где m_x и $m_{\text{ст}}$ — массы; I_x и $I_{\text{ст}}$ — 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



Образующийся дочерний изотоп обычно радиоактивен, и по его радиоактивности определяют нужный элемент. Например,

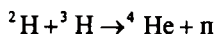


При использовании быстрых нейтронов с энергией порядка 14 МэВ возможно протекание реакций с выделением протонов или α -частиц, например

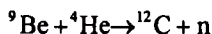


Быстрые нейтроны используют в основном для активации легких элементов (O, N, F и др.).

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/(см²·с). Нейтронные генераторы, являющиеся источниками быстрых нейтронов по реакции



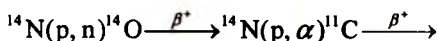
обеспечивают поток до 10^{11} н/(см²·с). Простейшие нейтронные источники (ампульные) содержат либо спонтанно делящееся ядро радионуклида калифорний-252, либо однородную смесь порошков бериллия и α -активного нуклида (^{210}Po , ^{226}Ra , ^{239}Pu , ^{244}Am). Наиболее употребительны радий-бериллиевые и полоний-бериллиевые источники, которые используют реакцию



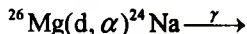
Поток нейтронов достигает 10^5 — 10^6 нейтрон/(см²·с).

Одновременно с основной первичной n, γ -реакцией могут протекать и реакции иного типа с определяемым элементом, мешающие основной. Например, наряду с $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ идет реакция $^{35}\text{Cl}(n, \alpha)^{32}\text{P}$. 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



Применяют также облучение дейтронами, например при определении магния



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_1 и m_2 граммов определяемого элемента, вводят одинаковые количества радионуклида определяемого элемента и реагента, образующего с ним комплексное соединение, причем количество реагента должно быть меньше, чем тре-

буется 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 $I_{\text{ст}}$ и I_x . Значения m_x рассчитывают по формуле

$$m_x = m_{\text{ст}} \left(\frac{I_{\text{ст}}}{I_x} - 1 \right).$$

Введение субстехиометрического выделения позволяет избежать процедуры измерения массы и снизить предел обнаружения до 10^{-11} — 10^{-8} г.

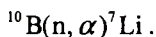
13.3. Методы, основанные на поглощении и рассеянии излучений, и чисто радиометрические методы

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 мала (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 см³; 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



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 отраженного 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, амерция, 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}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 уровнями.

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

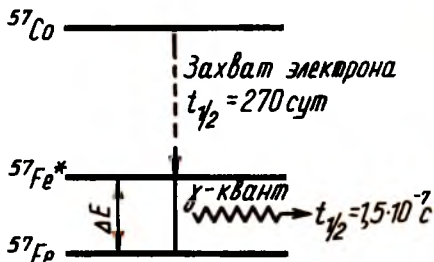


Рис. 13.2. Схема мёссбауэровского процесса

уровней этого процесса видно, что в результате захвата электрона ядро кобальта образует возбужденное ядро железа $^{57}\text{Fe}^*$ (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 $^{57}\text{Fe}^*$ (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.

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

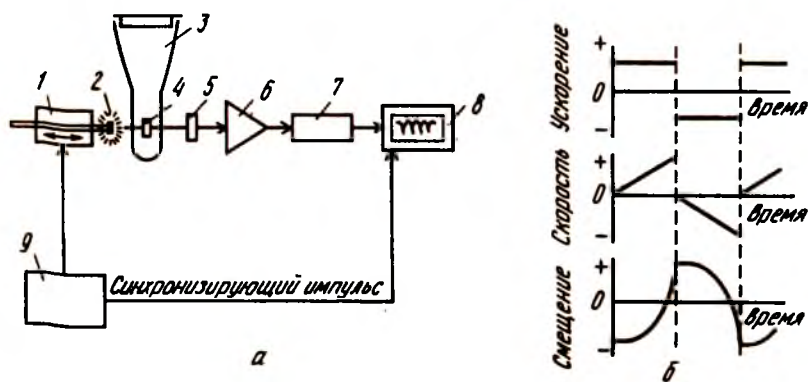


Рис. 13.3. Мёссбауэровский спектрометр:

а — блок-схема; б — последовательность измерения 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 — генератор 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 движения (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 спектрами известных пород идентифицированы два минерала железа.

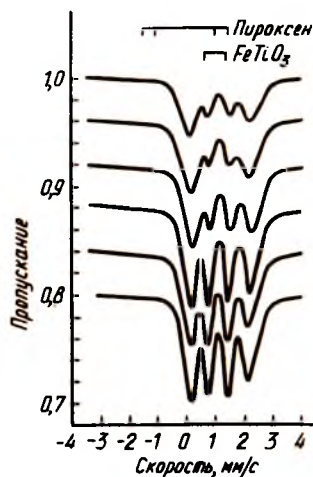


Рис. 13.4. Мёссбауэровские спектры шести образцов лунной породы, на которых видно различное соотношение FeTiO_3 и пироксена (железосодержащего силикатного минерала)

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 .

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 источники 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 источника 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 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$ относительно металлического железа равен $0,33 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Можно ли установить степень окисления Fe и Mo в анионе?
14. Перечислите основные области применения мёссбауэровской спектроскопии 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.

Т а б л и ц а 14.1. Методы термического анализа

Название метода	Регистрируемый параметр	Измерительный прибор
Термогравиметрия	Изменение массы	Термовесы
Термический и дифференциальный термический анализ	Выделяемая или поглощаемая теплота	Аппаратура ДТА, дифференциальный 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-

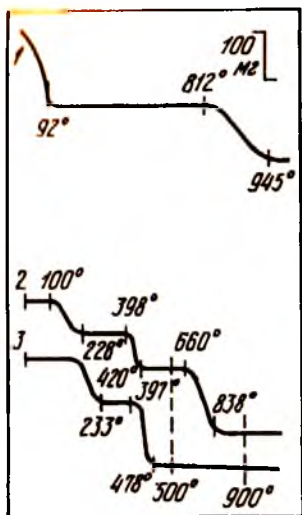
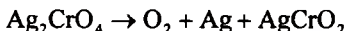


Рис. 14.1. Термогравиметрические кривые:

1 — хромата серебра; 2 — оксалата кальция; 3 — оксалата магния

промывной и адсорбированной воды. В интервале 812—945 °С протекает реакция



Таким образом, при определении хрома в виде хромата серебра осадок следует высушивать 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

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 восстановление, 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

(рис. 14.1, кривая 1) означает удаление

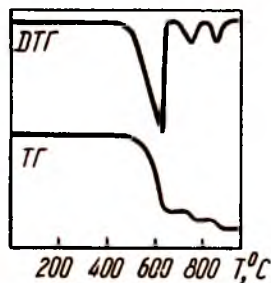
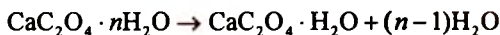


Рис. 14.2. Термогравиметрическая (ТГ) и соответствующая ей дифференциальная кривые (ДТГ). Минимумы на кривой ДТГ соответствуют скачкам на кривой ТГ

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 уравнению



2) потеря молекулы воды моногидратом оксалата кальция (115—200° С),

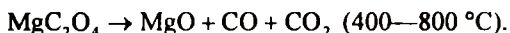
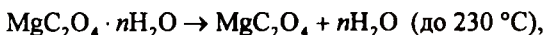
3) разложение оксалата до карбоната (400—420° С)



4) разложение карбоната кальция (660—840° С)



Разложение оксалата магния протекает в две стадии (кривая 3):



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 $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$, при 900° С — $\text{CaO} + \text{MgO}$.

Для непрерывной регистрации потери массы служат одночашечные аналитические весы с автоматическим регулированием температуры — термовесы. Тигель с пробой помещают в электропечь (с термопарой), желательнo сбоку или сверху весов, во избежание конвекционных потоков воздуха. Включают печь и регистрируют одновременно изменение температуры и массы (вручную или с помощью самописца).

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

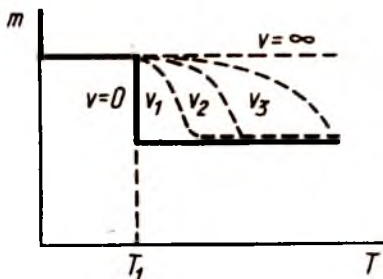


Рис. 14.3. Термогравиметрические кривые при разной скорости нагревания $v_1 < v_2 < v_3$

изменения T протяженность участка до T_1 будет возрастать с ростом скорости, а при $\nu \rightarrow \infty$ ступенька вовсе исчезает. Все это следует учитывать при проведении анализа термогравиметрическим методом.

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.

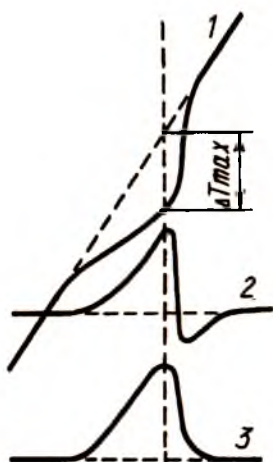


Рис. 14.4. Кривые термического анализа:

1 — кривая термического анализа в координатах $T-t$ ($\Delta H > 0$); 2 — кривая деривационного анализа в координатах $dT/dt-t$; 3 — кривая дифференциального термического анализа в координатах $\Delta T-T$ ($\Delta H < 0$)

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 °C (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 (эталоны) в процессе линейного повышения окружающей температуры. Эталон должен быть термически устойчивое вещество, для которого в интервале изучаемых температур не наблюдается фазовых переходов или разложения. Для этих целей часто используют оксид алюминия ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$).

При эндотермических процессах температура исследуемого образца падает ниже температуры эталона; для экзотермического процесса температура повышается (рис. 14.5).

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 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 14.6). Кривая 1 описывает разложение $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере CO_2 . Три точки потери массы

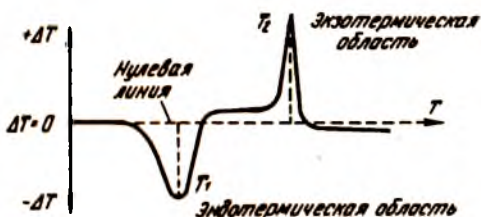


Рис. 14.5. Кривая ДТА с эндотермическим пиком при T_1 и экзотермическим пиком при T_2

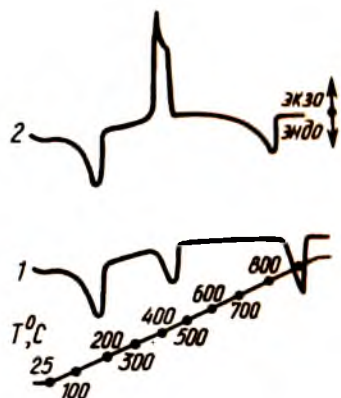


Рис. 14.6. Диаграммы ДТА при разложении $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере CO_2 (1) и на воздухе (2)

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 — качествен-

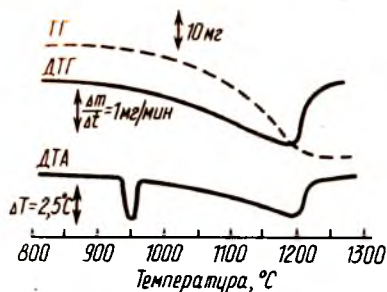


Рис. 14.7. Разложение SrCO_3 на воздухе, сопровождающееся переходом кристаллической решетки из ромбической в гексагональную

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°C на термограмме ДТА не обнаруживается на тер-

ная 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.

Количественную информацию в ДТА можно получить с помощью дифференциально-калориметрических измерений, используя для этого дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК). Обычно в ДСК входит

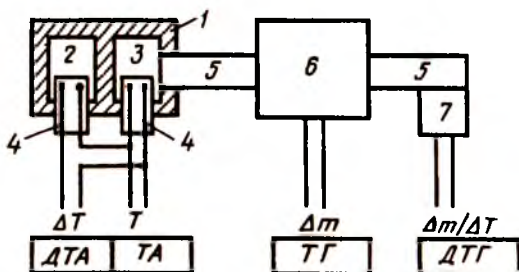


Рис. 14.8. Схема дериватографа:

1 — печь; 2 — инертное вещество; 3 — проба; 4 — термоэлементы; 5 — плечи коромысла; 6 — весы; 7 — магнитная катушка

мограмме 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).

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 $\pm 0,0002$ °C; погрешность обычно составляет $\pm 1\%$. 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.

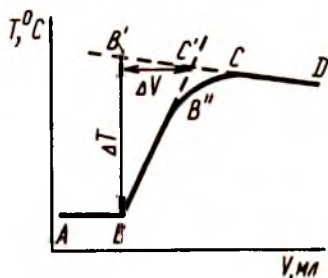


Рис. 14.9. Кривая термометрического титрования

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 ΔG 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_f^0 и энтальпию нейтрализации полностью диссоциированных кислот (56,5 кДж/моль):

$$-\Delta H_i^0 = -\Delta H_f^0 + 56,5.$$

С другой стороны, связь между энтальпией диссоциации ΔH_f^0 , свободной энергией ΔG_f^0 и энтропийным фактором $T\Delta S_f^0$ выражается следующим уравнением:

$$\Delta H_f^0 = \Delta G_f^0 + T\Delta S_f^0$$

и

$$\Delta G_f^0 = -RT \ln K_f.$$

Рис. 14.10. Кривые термометрического титрования HCl (1) и H_3BO_3 (2) раствором NaOH ($c_{\text{кисл}} = 0,004$ М)

Например, ΔG_f^0 борной и соляной кислот значительно различаются (–27,2

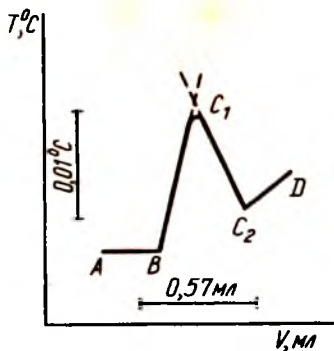


Рис. 14.11. Термометрическое титрование смеси 0,25 ммоль Ca^{2+} и 0,25 ммоль Mg^{2+} раствором ЭДТА. Титрование начинают в точке В. Экстраполяцией до точки C_1 находят КТТ кальция; точка C_2 — КТТ магния

индикаторов 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 ($-23,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и ионом магния ($23,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) столь велико, что позволяет провести раздельное термометрическое титрование кальция и магния в смеси (рис. 14.11).

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 инъекционной 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 $n \cdot \Delta H$

и $-80,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно), следовательно, сильно различаются и константы кислотности (диссоциации): в водном растворе $K_{a(\text{H}_3\text{BO}_3)} = 5,8 \cdot 10^{-10}$, а HCl — сильная кислота. Однако энтропийный фактор этих кислот $T\Delta S_j^\circ$ различается также значительно ($-15,5$ для H_3BO_3 и $+23,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для HCl). Отсюда видно, что ΔH_j° обеих кислот близки, а именно $-42,7$ для H_3BO_3 и $-56,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для HCl . Поэтому кривые термометрического титрования обеих кислот сходны (рис. 14.10), тогда как на кривой рН-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 комплексометрически с использованием металлоин-

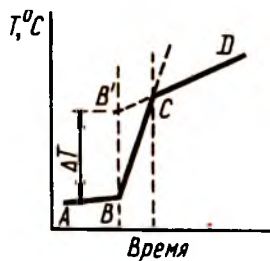


Рис. 14.12. Идеальная энтальпиметрическая кривая. Реагент вводят в момент времени В

теплоты. Величина ΔT пропорциональна количеству выделившейся теплоты:

$$\Delta T = -\frac{n\Delta H}{K},$$

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 определить $3 \cdot 10^{-9}$ 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:

$$\Delta l = \alpha \Delta T.$$

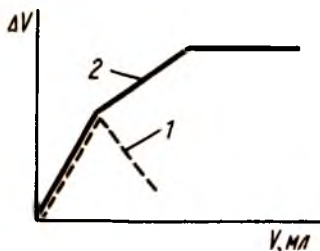


Рис. 14.13. Кривая дилатометрического титрования одноосновной (1) и двухосновной (2) кислот основанием

Дилатометрия применяется главным образом для исследования полимеров и дает информацию о тепловом расширении, степени полимеризации и степени 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_T (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 проволоочного 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 содержание кальция и магния в доломите, используя термогравиметрическую кривую?
2. Какие преимущества дает использование производных при записи кривых ТГ и ТА?
3. Какую информацию можно получить с помощью термогравиметрии?
4. Какие термические эффекты наблюдаются при взаимодействии вещества с тепловой энергией?
5. Как влияет скорость изменения T на форму термогравиграмм?
6. О чем свидетельствует линейная зависимость T от времени нагревания при термическом анализе?
7. Как изменяется температура образца относительно эталона при экзотермических и эндотермических процессах?
8. Приведите примеры использования ДТА. На чем основано количественное определение содержания веществ?
9. Отметьте сходство и различие в методах ДТА и ДТГ.
10. Охарактеризуйте принцип работы дериватографа.
11. В каких координатах изображают термотитриметрические кривые?
12. Какие приборы используют для измерения температуры?
13. На чем основано раздельное термометрическое титрование двух и более веществ?
14. Что такое прямая инъекционная энthalпиметрия?
15. Изменение какого параметра в зависимости от изменения температуры составляет сущность дилатометрии?
16. Что такое катарометрия?

Глава 15. Биологические методы анализа

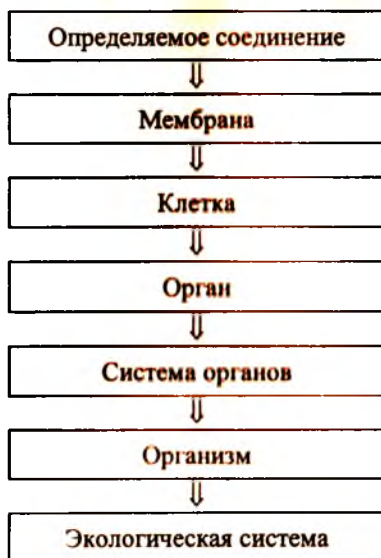
Биологические методы анализа основаны на том, что для жизнедеятельности — роста, размножения и вообще нормального функционирования — живых существ необходима среда строго определенного химического состава. При изменении этого состава, например, при исключении из среды какого-либо компонента или введении дополнительного (определяемого) соединения организм через какое-то время, иногда практически сразу, подает соответствующий ответный сигнал. Установление связи характера или интенсивности ответного сигнала организма с количеством введенного в среду или исключенного из среды компонента служит для его обнаружения и определения.

Аналитическими индикаторами в биологических методах 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 биологических методов 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 биологическими методами 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 индикаторных организмов *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 сравни-

вают 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
	$NaAsO_3^{2-}$	100
	CrO_4^{2-}	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 биоломинесцентный 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). Биоломинесцентный 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 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 формы и скорости 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 *амфи-*

бии. На изолированных органах и тканях лягушки либо на всем организме проверяется физиологическая 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, биологические методы анализа, основанные на использовании в качестве аналитического сигнала специфических отклонений индикаторных организмов от нормы, позволяют с высокой чувствительностью определять широкий круг как неорганических, так и органических физиологически активных соединений, что особенно важно при анализе объектов окружающей среды. Они отличаются часто высокой избирательностью, которую можно еще более повысить, используя обычные способы: разделение, маскирование, изменение физико-химических параметров среды (например, pH). С помощью биологических методов возможно значительно упростить и сократить время анализа, оценивая степень загрязнения объекта и целесообразность его дальнейшего детального химического анализа. Биологические методы позволяют 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 основаны биологические методы?
2. Что является аналитическим сигналом в биологических методах?
3. Какие индикаторные организмы используют в биологических методах?
4. Какие задачи можно решать с помощью биологических методов; каковы области их 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.

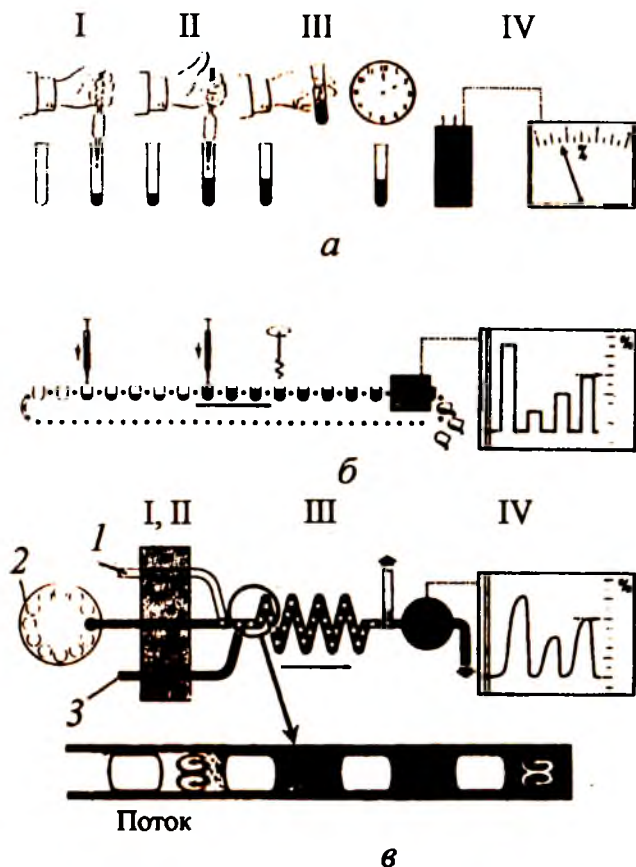


Рис. 16.1. Сравнение различных способов фотометрического определения:
 а — «ручной»; б — механизированная конвейерная схема; в — непрерывный проточный анализ в сегментированном потоке;
 I — отбор пробы; II — добавление реагента; III — перемешивание и достижение равновесия; IV — измерение оптической плотности; 1 — воздух; 2 — пробоотборник; 3 — реагент

Под *механизацией* анализа понимают лишь замену ручного труда *машинным* (рис. 16.1, а). В ее сферу попадает задача более широкого *использования* 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 построенные по конвейерному принципу схемы автоматического анализа. Возможно, их и следовало бы называть *конвейерными* (рис. 16.1, б).

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 80-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», пред-

назначенная 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 команды 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 нестандартные и самодельные, позволяет приспособить робота 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 хеометрики, 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. 16.5) 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 — про-

бирку; 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.

Дискретные автоматические анализаторы. «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 (см. рис. 16.1, б). Такие системы, или дискретные автоматические анализаторы, например, фирмы «Дюпон», распространены в клиническом анализе. Они характеризуются 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.

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.

Непрерывный проточный анализ. Конечно, включение серии проб в один поток требует определенных предосторожностей: пробы не должны смешиваться, их сигналы не должны перекрываться. До недавнего времени эту проблему решали одним путем — разбивали поток пузырьками воздуха на отдельные сегменты. Такой вариант, предложенный А. Скелтсом (1957), получил название непрерывного проточного анализа (НПА).

В НПА 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 (см. рис. 16.1, в). Достоинства такого подхода заключаются в высокой степени автоматизации, скорости и производительности. Изготовленные по этому принципу автоанализаторы «Техникон» и «Контифло» широко используются 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. Правда, при введении воздуха пузырьки осложняют детектирование, так как сигнал резко меняется при переходах поток — воздух и воздух — поток, поэтому перед детектором их удаляют из пото-

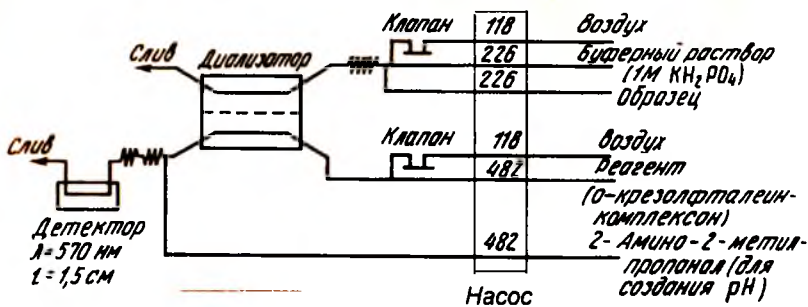


Рис. 16.2. Схема потокораспределительной системы для непрерывного проточного фотометрического определения кальция (5—200 мкг/мл) в кислотных вытяжках из растительных тканей (цифра на линии — скорость потока мкл/мин). Для очистки проб служит диализатор

ка с помощью специальных устройств. Использование проточного детектора, позволяющего регистрировать сигнал в сегментированном потоке в присутствии пузырьков, был реализован в середине 80-х годов американской фирмой «Alpkem» при создании фотометрического детектора. Производительность анализа весьма высока — при определении, например, кальция с о-крезолфталейнкомплексом она достигает 80 определений в час (притом каждый анализ включает стадию пробоподготовки, рис. 16.2).

НПА получил широкое распространение: появилось много приборов, использующих сегментацию потока. А вся история развития подобных методов дает поучительный пример общего рода — на тему о необходимости подвергать сомнению (и экспериментальной проверке!) даже самые очевидные предположения. В НПА такая очевидность — сама идея о разделении потока пузырьками. Действительно, так ли они необходимы?

Предполагалось, что роль пузырьков двоякая — они физически ограничивают размывание (дисперсию) зон индивидуальных образцов и создают завихрения потока, необходимые для перемешивания пробы после ее слияния с порцией реагента. Перемешивание же, в свою очередь, служит для достижения стационарного состояния (т. е. получения воспроизводимого аналитического сигнала). Оказалось, что и то и другое не столь уж важно — и доказывающие это эксперименты давно известны.

Обратимся к жидкостной хроматографии, где часто прибегают к постколоночным реакциям для облегчения детектирования. Например, аминокислотные анализаторы, в которых разделенные на колонке с сорбентом компоненты последовательно элюируются и смешиваются с потоком реагента — нингидрина (нингидрин дает с аминокислотами окра-

шенные производные); содержание индивидуальных аминокислот определяют при помощи фотометрического детектора. Здесь нет никакой сегментации потока, но анализ проходит успешно! А ведь отдельно элюирующиеся зоны компонентов совершенно аналогичны отдельно движущимся пробам в проточном анализе. (Самое удивительное, что подобные аминокислотные анализаторы появились в 1958 г., т. е. практически одновременно с первой установкой для ПИА).

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).

Почему же в условиях ПИА отдельные пробы «не мешают» друг другу? Если скорость потока достаточно велика, объем вводимой пробы достаточно мал и трубка очень тонкая, то пробы не будут смешиваться друг с другом, они только перемешиваются с той жидкостью, которая непрерывно течет по трубке. Дело в том, что 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. Что же касается воспроизводимости сигнала, то ее вполне можно обеспечить и без достижения стационарного, равновесного состояния — строго следя за постоянством условий анализа.

Проточно-инжекционный анализ. Родоначальники ПИА Я. Ружичка и И. Хансен определили предложенный ими прием химического анализа следующим образом: «метод, основанный на введении (инъекции) пробы жидкого анализируемого образца в движущийся непрерывный поток подходящей жидкости. Зона инжестированной 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 инъекции пробы, поддержания контролируемой дисперсии (размывании зоны пробы) и строго постоянного времени пребывания». Согласно этому определению, основные компоненты двухканальной потокораспредел-

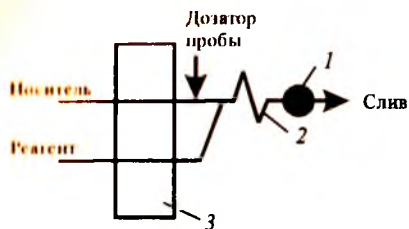


Рис. 16.3. Схема двухканальной потоко-распределительной системы для ПИА:

1 — детектор; 2 — смесительная спираль; 3 — насос

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 (рис. 16.4). Восходящий участок пика является экспоненциальным.

Зависимость определяемой концентрации c от времени t имеет вид:

$$dc/dt = k(c_{ст} - c_t),$$

где $c_{ст}$ — концентрация, соответствующая стационарному состоянию, c_t — концентрация в момент времени t .

Отсюда следует, что нет необходимости проводить аналитическую реакцию до ее полного завершения. Вид нисходящего участка пика зависит от скорости вымывания пробы из проточной ячейки детектора и его инерционности. Высота пика (H) и его площадь (S) (используется редко) прямо пропорциональны концентрации вещества в анализируе-

тельной системы для ПИА могут быть проиллюстрированы схемой, приведенной на рис. 16.3.

Растворы носителя и реагента по узким пластиковым трубкам непрерывно подаются 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

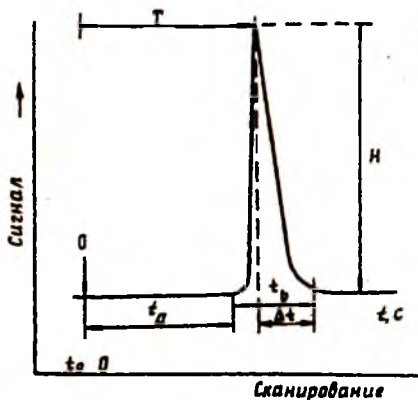


Рис. 16.4. Вид и параметры сигнала в ПИА:

H — высота пика; t_a — время движения образца от момента его ввода в потоко-распределительную систему до его поступления в детектор; T — время пребывания образца в системе; Δt — ширина основания пика; Δt — время возвращения отклика детектора на базовую линию

мой пробе. Незвестную концентрацию определяют, сравнивая пики образца с пиками, полученными для растворов сравнения вводимых в систему тем же способом и в тех же объемах, что и анализируемые пробы. Время движения образца (t_a) обычно составляет 2—30 с. Таким образом, аналитический сигнал 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 (T) и степени ее разбавления в потоке.

Во втором издании упомянутой монографии авторы, по-видимому, уже лучше понимая огромные возможности предложенного подхода, дали другое, уточненное определение: «Метод анализа, основанный на получении информации по градиенту концентрации определяемого вещества, полученного в результате его инжектирования в виде хорошо воспроизводимой зоны в несегментированный поток носителя». Несмотря на достаточную широту приведенного определения, оно не охватывает некоторые современные разновидности ПИА. Ж. Фан так определил ПИА: «Прием хроматографического проточного анализа, основанный на получении в термодинамически неравновесных условиях хорошо воспроизводимых зон пробы и реагента в непрерывном потоке».

ПИА основан на следующих принципах: введение микропробы образца в ламинарный поток носителя; стабильное движение зоны образца в системе, сопровождающееся протеканием различных процессов (смешивание, 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.

Главная особенность ПИА, отличающая его от других методов анализа в потоке, состоит в том, что в ПИА существенна дисперсия образца в ламинарном потоке носителя (реагента) и детектирование аналитического сигнала производителя в термодинамически неравновесных условиях, когда ни физические процессы, ни химические реакции не завершены.

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

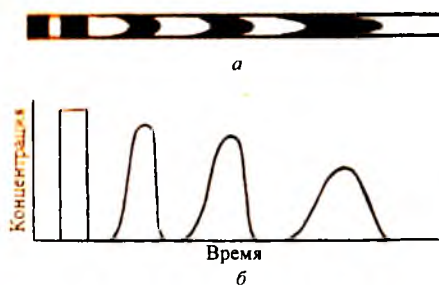


Рис. 16.5. Размывание зоны образца в проточно-инжекционных системах:
а — ламинарный поток; б — детектирование аналитического сигнала

персии в детекторе невелик и основной причиной размывания пика является размывание зоны пробы в процессе ее движения в трубопроводе: $\sigma_{\text{пика}}^2 = \sigma_{\text{тр}}^2$.

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}): $D = c_0/c_{\text{max}}$. Коэффициент дисперсии больше или равен 1.

Дисперсия зоны образца оказывает большое влияние на производительность проточно-инжекционной системы, обычно выражаемую числом пробоводов в час. Производительность тем больше, чем меньше дисперсия образца и равна $3600/t_p$, где t_p — ширина основания пика в секундах.

Коэффициент дисперсии зависит от следующих экспериментальных параметров: объема инжектированной пробы; скорости движения потока носителя и соотношения скоростей потоков носителя и реагента; конструктивных особенностей потокораспределительной системы (длины и диаметра трубки, длины смесительных спиралей, наличия и конструкции твердофазных реакторов, например сорбционных колонок); вязкости жидкости и температуры.

При обычных условиях эксперимента два последних фактора имеют ограниченное влияние и в большинстве случаев могут не учитываться. Основные характеристики типичной системы ПИА приведены ниже:

Объем пробы, мкл	25—300
Скорость потока, мл/мин	0,4—3,0
Внутренний диаметр трубок, мм	0,3—0,7
Объем ячейки детектора, мкл	8—40
Производительность, проб/ч	40—200

потоке носителя (рис. 16.5). Общая дисперсия пика ($\sigma_{\text{пика}}$), определяющая форму пика, складывается из дисперсии образца в процессе его движения по трубкам ($\sigma_{\text{тр}}$), дисперсии при вводе пробы ($\sigma_{\text{инк}}$) и дисперсии в детекторе ($\sigma_{\text{дет}}$):

$$\sigma_{\text{пика}}^2 = \sigma_{\text{тр}}^2 + \sigma_{\text{инк}}^2 + \sigma_{\text{дет}}^2.$$

Обычно вклад дисперсии при вводе пробы и дис-

Степень дисперсии уменьшается с увеличением объема инжесктированной пробы. Для большинства проточно-инжеционных систем объем инжесктируемой 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.

ПИА — гибкий, эффективный и экономичный подход к автоматизации практически всех методов анализа, связанных с «мокрой» химией. Проточно-инжеционные системы характеризуются высокой производительностью — до 200 определений в час, при этом расход пробы и реагентов на одно определение минимален (30—500 мкл). Работа в закрытой системе не только ограничивает контакт оператора с вредными химическими веществами, но и позволяет использовать реакции с неустойчивыми химическими соединениями. Принцип строгого постоянства всех физических параметров системы ПИА, возможность контролировать условия реакций, минимизация ручного труда позволяют достичь высокой воспроизводимости результатов. Относительное стандартное отклонение обычно составляет 0,01—0,02. Стоимость анализа в проточно-инжеционных системах заметно ниже, чем при использовании других методов анализа в потоке. Однако успех использования ПИА существенно зависит от выбора методики анализа и, следовательно, конструкции потокораспределительной системы.

Таким образом, ПИА значительно повышает производительность анализа, обеспечивает высокую воспроизводимость его результатов и позволяет оперативно решать многие задачи. Вследствие универсальности подхода ПИА охватывает многие сферы приложения аналитической химии от массового лабораторного анализа до создания систем непрерывного аналитического контроля технологических процессов.

Основное ограничение рассмотренного варианта ПИА, когда микрообъемы пробы вводятся в ламинарный поток носителя и реагента, называемого «нормальным» ПИА связано с тем, что химические реакции и физические процессы должны протекать достаточно быстро. Для устранения этого предложено использовать такие модификации ПИА, как методы «остановленного потока» и «замкнутой спирали». Эти методы позволяют увеличить время пребывания пробы в 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.

При осуществлении прямого проточно-инжекционного анализа растворы реагентов нужно непрерывно прокачивать через потокораспределительную систему. Это приводит к их значительному потреблению, что является существенным недостатком, особенно в случае дорогостоящих реагентов. Чтобы преодолеть это ограничение, можно использовать систему с так называемыми смешивающимися зонами или проникающими зонами. В основе первого подхода лежит синхронное введение образца и реагента в индивидуальные потоки носителя, которые затем смешиваются в один, второй подход основан на синхронном или не синхронном введении микрообъемов образца и реагента в один и тот же поток носителя, в процессе их движения происходит частичное перекрывание инжестируемых зон и, следовательно, смешивание.

Если количество анализируемой пробы не ограничено, удобно использовать системы «обратного» ПИА, в которых образец непрерывно прокачивается через потокораспределительную систему, а микрообъемы раствора реагента вводятся периодически.

Существенным ограничением ПИА является сложность проведения многокомпонентных определений, а также одновременного определения двух и более компонентов из одной микропробы. Эта проблема может быть решена, по крайней мере, двумя способами: 1) применением многокомпонентных детекторов (например, атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой), созданием и использованием потокораспределительных систем с двумя и более детекторами; 2) сочетанием кинетических принципов ПИА с динамическим детектором. Подход состоит в непрерывном сканировании физического параметра вдоль градиента концентрации образца, образующегося при движении инжестируемой микропробы в потоке носителя.

Развитие ПИА базируется как на успехах собственно аналитической химии, так и в значительной мере на достижениях аналитического приборостроения. Приборы для ПИА 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. На рис. 16.6 приведена блок-схема проточно-инжекционного анализатора. Анализатор включает один или несколько насосов; устройство для отбора пробы и ее инъекции в движущийся поток жидкости; аналитический модуль, основу которого составляет потокораспределительная система — совокупность труб, определенным образом со-

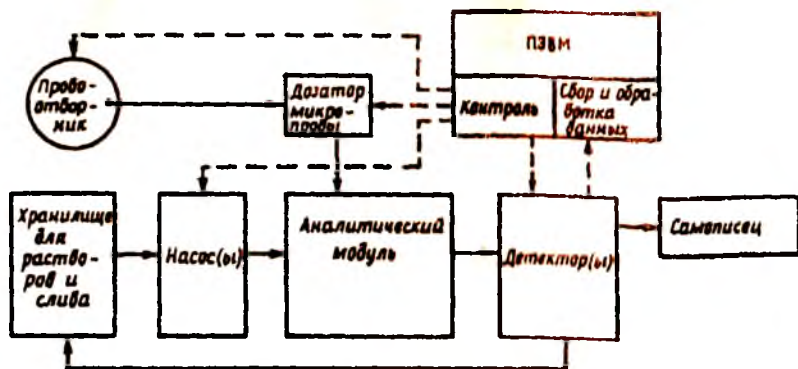


Рис. 16.6. Блок-схема проточно-инжекционного анализа

единенных между собой, с узлом ввода пробы и детектором, а также содержащая смесительные спирали, реакторы и другие устройства; детектор с проточной ячейкой; блок управления, обработки данных и выдачи результатов.

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. Насосы обычно располагаются перед инжектором, иногда — после детектора. 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 ПИА используют самые разнообразные оптические (спектрофотометрия, флуоресценция, пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) и электрохимические (амперометрия, ионометрия и инверсионная вольтамперометрия) методы анализа. ПИА не накладывает каких-либо принципиальных ограничений на выбор метода детектирования. К идеальному детектору в ПИА предъявляются следующие требования: быстроедействие (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.

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 направлении. Первый вариант предпочтительнее и чаще используется (рис. 16.7, а). 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. 16.7, б). Для определения неорганических соединений часто используют ПИА в сочетании с пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией (рис. 16.7, в) и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой. Такое сочетание позволяет расширить область применения и улучшить метрологические характеристики (воспроизводимость и правильность) таких спектроскопических определений.

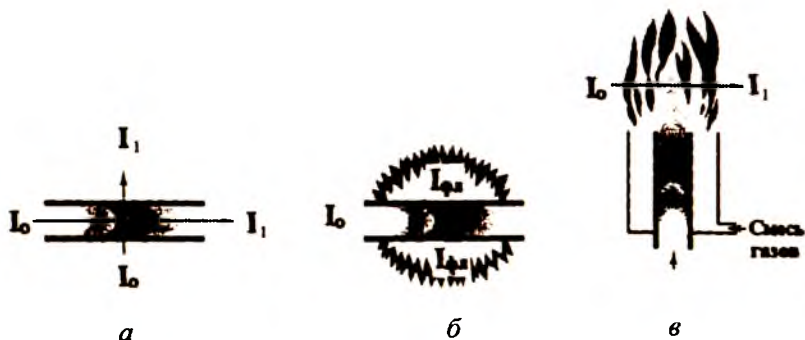


Рис. 16.7. Принципиальная схема оптического детектирования в потоке: а — спектрофотометрическое; б — флуориметрическое; в — пламенное атомно-абсорбционное; I_0 — падающее излучение; I_1 — прошедшее излучение; $I_{\text{фл}}$ — излучение флуоресценции

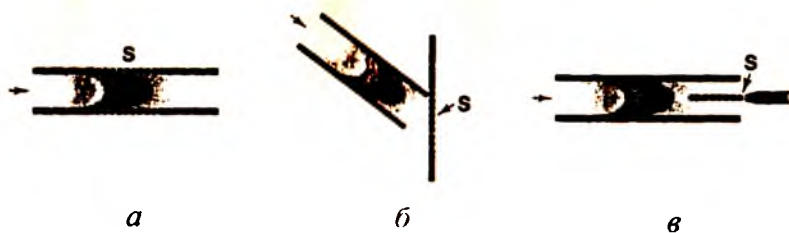


Рис. 16.8. Принципиальная схема электрохимического детектирования в потоке (S — чувствительный слой):

a — чувствительный слой является частью трубопровода; *б* — ячейки каскадного типа; *в* — ячейки с проволочным сенсором

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. 16.8, *a*); каскадного типа с чувствительной «отражающей стенкой» (рис. 16.8, *б*) и с проволочным электродом (рис. 16.8, *в*).

В целом приборы для ПИА не отличаются особой сложностью. Часто их монтируют на базе имеющегося в лаборатории серийного оборудования. Однако создание сложных многоканальных проточно-инжекционных систем требует использования сложных установок со встроенными микропроцессорами и подключением персональных компьютеров. Роль компьютерной техники в ПИА чрезвычайно важна в связи с необходимостью строго контролировать все параметры системы, координировать работу отдельных аппаратных блоков и быстро получать результат. Серийное приборостроение для ПИА развивается с 1979 г. По назначению выпускаемые приборы можно разделить на три группы. Приборы первой группы узко специализированы и предназначены для определения ограниченного числа компонентов в конкретных объектах. К этой группе относятся анализаторы Aquatec Water Analyser (фирма «Tecator») для определения аммония, нитритов/нитратов, фосфатов в водах, система Multiflow AMI-103 (фирма «Control Equipment Corp.») для определения сульфитов в пищевых продуктах, ультрамикроанализатор ИС-71 (фирма «Kakea») для определения кобальта в водах атомных электростанций, проточно-инжекционный анализатор для определения химического потребления кислорода (перманганатной окисляемости) в природных водах.

Ко второй группе относятся универсальные лабораторные анализаторы, предназначенные как для проведения лабораторных анализов, так и исследований. Приборы третьей группы предназначены для аналитического контроля на технологической линии при управлении производственными процессами.

Методы разделения и концентрирования

Возможность проведения операций пробоподготовки в процессе непрерывного движения зоны образца к детектору — одно из важнейших достоинств ПИА. Для повышения чувствительности и селективности определения веществ в потоке реализованы различные методы концентрирования и разделения. Их классификация по природе фаз, между которыми происходит массообмен, приведена в табл. 16.1.

Т а б л и ц а 16.1. Классификация методов (приемов), используемых для разделения и концентрирования в потоке

Фазы, между которыми происходит массоперенос	Метод (прием)
Жидкость — газ	Газовая диффузия, генерация гидридов, генерация холодного пара
Жидкость — жидкость	Жидкостная экстракция, диализ
Жидкость — твердое тело	Ионный обмен, комплексообразование, твердофазная экстракция, осаждение—соосаждение—растворение, окисление—восстановление, энзимные и иммунологические реакции

Для определения растворенных газов и газообразующих веществ в проточно-инжекционных методах часто используют газовую диффузию. Для этого в потокораспределительные системы включают проточные ячейки различных конструкций, включающие газопроницаемые мембраны. Анализ в таких системах основан на 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 , $TenH_4$) диффундирует из донорного потока через газопроницаемую мембрану в поток-приемник с последующим детектированием методами ААС, фотометрии, потенциометрии, амперометрии, кондуктометрии и хемилюминесценции. На рис. 16.9 приведена схема потокораспределительной системы.

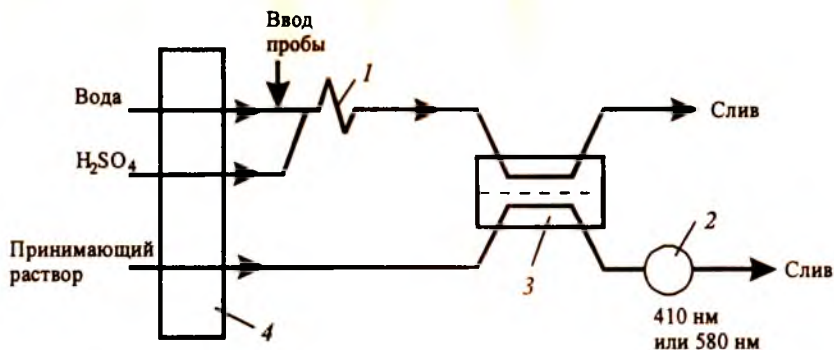


Рис. 16.9. Схема потокораспределительной системы для определения диоксида углерода в крови, включающая газодиффузионное разделение:

1 — смесительная спираль; 2 — фотометрический детектор; 3 — мембранный сепаратор; 4 — насос

тельной системы для фотометрического определения содержания диоксида углерода в крови. Проба крови инъецируется в поток носителя, встречается с потоком 0,2 М серной кислоты и после прохождения смесительной спирали попадает в газодиффузионный сепаратор. По мере движения в нем диоксид углерода диффундирует в поток-приемник — буферный раствор, содержащий кислотно-основной индикатор. Изменение 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.

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.

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 (рис. 16.10). Проба инъецируется в водный поток носителя, встречается с потоком метиленового голубого и сегментируется потоком органической

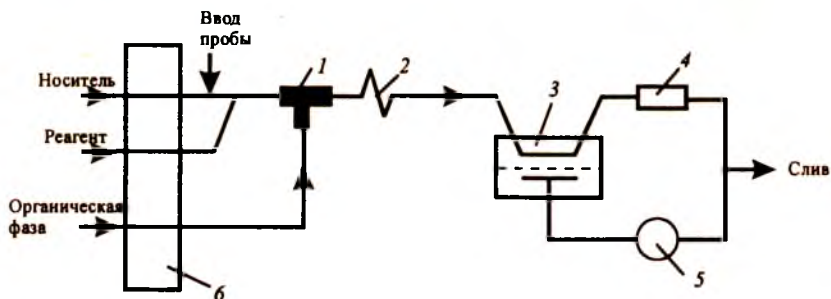


Рис. 16.10. Схема потокораспределительной системы для фотометрического определения ПАВ, включающая экстракционное выделение:

1 — сегментор; 2 — экстракционная спираль; 3 — сепаратор; 4 — резистор; 5 — фотометрический детектор; 6 — насос

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.

Для повышения чувствительности и селективности определения многих компонентов в потоке часто применяют гетерогенные реакции, в том числе сорбционное концентрирование и разделение. Для этого в потокораспределительные системы включают один или несколько твердофазных реакторов, например сорбционных колонок. Обычно реактор располагают сразу после инжектора для введения пробы (рис. 16.11). Для детектирования содержания определяемых компонентов в таких потокораспределительных системах применяют атомно-абсорбционную спектроскопию с пламенной и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой, спектро-



Рис. 16.11. Схема потокораспределительной системы для атомно-абсорбционного определения, включающая сорбционное концентрирование:

1 — колонка; 2 — атомно-абсорбционный спектрометр; 3 — насос

фотометрию, люминесценцию в различных вариантах, электрохимическое детектирование. Широкий ассортимент реакторов и возможность использования различных способов детектирования определяют универсальность и гибкость таких потокораспределительных систем. При осуществлении сорбционного разделения и концентрирования в качестве сорбентов используют ионообменники, хелатообразующие сорбенты и обращенно-фазные силикагели.

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 обращенно-фазным силикагелем, содержащим группы C_{18} . К анализируемой пробе добавляют диэтилдитиокарбаминат натрия, после чего образовавшиеся диэтилдитиокарбаминаты определяемых ионов металлов удерживаются на колонке, заполненной обращенно-фазным силикагелем. Этот процесс часто называют твердофазной экстракцией. 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

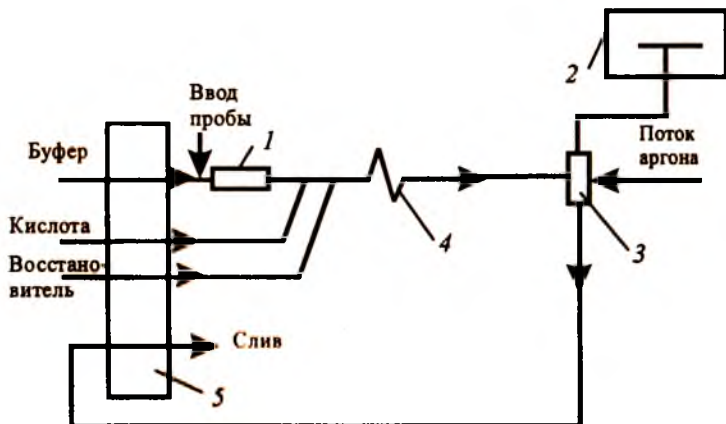


Рис. 16.12. Схема потокораспределительной системы для атомно-абсорбционного определения селена и мышьяка, включающая генерацию гидридов и сорбционное отделение мешающих ионов металлов:

1 — колонка; 2 — атомно-абсорбционный спектрометр; 3 — мембранный сепаратор; 4 — смесительная спираль; 5 — насос

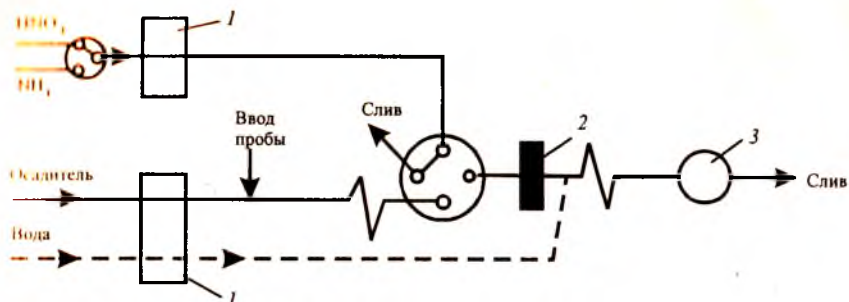


Рис. 16.13. Схема потокораспределительной системы для косвенного атомно-абсорбционного определения хлорида и иодида, включающая осаждение—растворение малорастворимых соединений:

1 — насос; 2 — фильтр; 3 — атомно-абсорбционный спектрометр

мешающего влияния меди(II) при атомно-абсорбционном определении селена и мышьяка, после генерации их гидридов в потоке, в систему включена колонка, заполненная ионообменником (рис. 16.12).

Для определения анионов, органических соединений и солей металлов атомно-абсорбционное детектирование используют в сочетании с проведением в потоке реакций осаждения (соосаждения). В качестве примера рассмотрим потокораспределительную систему для определения хлорид- и иодид-ионов (рис. 16.13). Галогенид-ионы осаждаются в результате добавления ионов серебра. Осадки собираются на фильтре, при этом регистрируется отрицательный пик, в результате уменьшения концентрации серебра, отвечающий общему содержанию галогенидов. Затем хлорид серебра селективно растворяется в гидроксиде аммония. Детектор при этом регистрирует положительный пик, высота которого пропорциональна содержанию хлорида. Содержание анионов определяется по высоте пиков по заранее построенным градуировочным графикам. Рассмотренная потокораспределительная система иллюстрирует возможность одновременного определения двух компонентов в одной пробе.

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 хемилюминесцентного определения глюкозы (рис. 16.14). Система включает энзимный реактор, содержащий иммобилизованную глюкозооксидазу. Заметим, что применение в потоке оксидаз обуславливает возможность использования

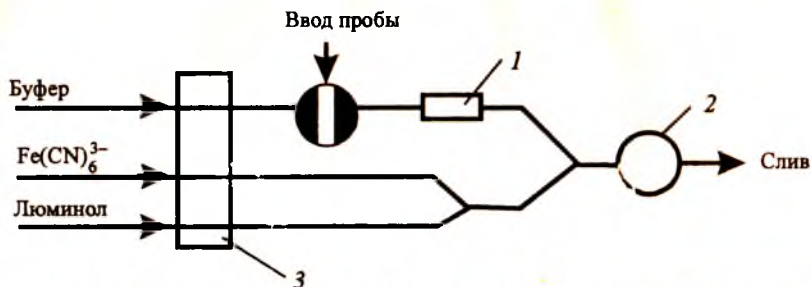
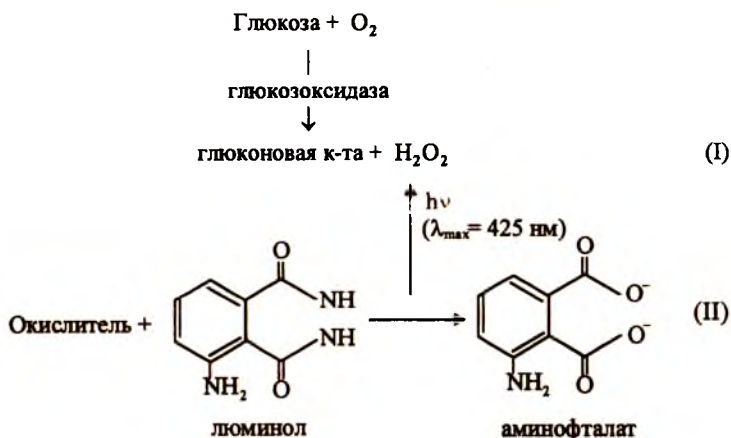


Рис. 16.14. Схема потокораспределительной системы для хемилюминесцентного определения глюкозы:

1 — ферментный реактор; 2 — флуоресцентный детектор; 3 — насос

хемилюминесцентного детектирования. Дело в том, что при использовании этих ферментов продуктом реакции является пероксид водорода (реакция I), вступающий в реакцию с люминолом (реакция II), сопровождающуюся возникновением люминесцентного излучения



Для анализа биологических образцов предложены потокораспределительные, включающие несколько ферментных реакторов. На рис. 16.15 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 — иммобилизованную галактозооксидазу, второй — иммобилизованную пероксидазу.

Первоначально ПИА был разработан как способ выполнения массовых лабораторных анализов жидких образцов. В настоящее время многие обыч-

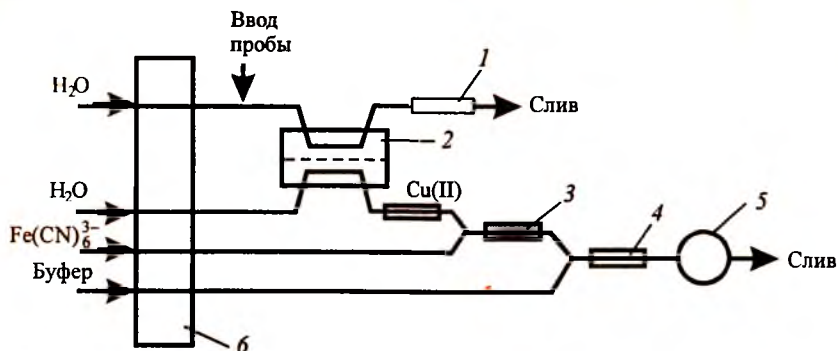


Рис. 16.15. Схема потокораспределительной системы для амперометрического определения галактозы в биологических жидкостях:

1 — резистор; 2 — диализатор; 3 — ферментный реактор, содержащий иммобилизованную галактозооксидазу; 4 — ферментный реактор, содержащий иммобилизованную пероксидазу; 5 — амперометрический детектор; 6 — насос

ные методики определения подлежащих контролю компонентов жидких проб объектов окружающей среды, различных технологических растворов, пищевых продуктов, биологических жидкостей и т. д. переведены в вариант ПИА (табл. 16.2). При использовании проточно-инжекционного анализа становится возможной автоматизация всех стадий аналитического цикла, включая стадии пробоподготовки. Описаны системы для определения более 200 различных неорганических и органических соединений. В практике аналитических лабораторий многих стран широко распространены системы для определения pH, нитратов и нитритов, фосфатов, хлоридов, карбонатов, сульфатов, сульфидов, аммония, различных ионов металлов. Описаны проточно-инжекционные системы для определения ферментов, мочевины, глюкозы, пенициллина, кофеина, аминокислот и других биологически важных соединений.

Т а б л и ц а 16.2. Примеры использования проточно-инжекционного анализа

Объект анализа	Определяемый компонент	Метод детектирования
Объекты окружающей среды (природные воды, атмосферные осадки, почва, растения)	Азот общий	Фот
	Алюминий	»
	Аммоний	Фот+ГД
	Бор	Фот
	Железо	»
	Калий	П
	Кальций	ААС
	Магний	»
	Марганец	Фот

Объект анализа	Определяемый компонент	Метод детектирования
Пищевые продукты (напитки)	Тяжелые металлы	ААС+С
	Молибден	Фот+Ж
	Мышьяк	ААС+ГД
	Селен	»
	Нитраты	П
	Нитриты	Фот
	Сульфаты	Турб
	Фосфор общий	Фот
	Хлориды	П
	pH	»
	Аммоний	Фот+ГД
	Глицин	ФЛ
	Горькость	Фот+ЖЭ
	Глюкоза	Амп
	Железо	Фот+ЖЭ
	Кетоны	Фот+ГД
	Кофеин	Фот+ЖЭ
	Крахмал	Амп
	Мочевина	Фот+ГД
Биологические образцы и фармацевтические препараты	Марганец	Фот
	Цинк	ИВА
	Сахароза	Фот
	Фруктоза	ФЛ
	Сульфиты	Фот
	Фосфор	»
	Этанол	ФЛ
	Альбумин	БЛ
	Глюкоза	ХЛ
	Иммуноглобулин	ФЛ
	Кальций	ААС
	Лактаты	ФЛ
	Мочевина	Опгосенсор
	Металлы	АЭС-ИСП
	Пероксид водорода	ХЛ
	Свинец	ААС+ЖЭ
	Фосфаты	Фот+ЖЭ
	Этанол	Амп

Примечания. Фот — Фотометрия, П — Потенциометрия, ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия, Турб — Турбидиметрия, Амп — амперометрия, ИВА — Инверсионная вольтамперометрия, ФЛ — Флуоресценция, ХЛ — Хемилуминесценция, БЛ — Биоломинесценция, АЭС-ИСП — Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ГД — газовая диффузия, ЖЭ — жидкостная экстракция, С — сорбция

Из сказанного не следует, что ПИА вытеснил НПА из практики точного анализа. Оба варианта сосуществуют и широко используются для автоматизации прежде всего клинического, агрохимического и ориентированного на экологию анализа. У каждого из них свои преимущества и недостатки. Есть, например, указания на более высокую производительность НПА при большом времени пребывания проб в системе, а ПИА — при малом.

16.4. 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 и включение анализаторов 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 взрывоопасности). 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 принципе 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 микродобавок реагента появляется возможность осуществить контроль за содержанием нескольких компонентов при очередном введении соответствующих реагентов и уменьшить их расход.

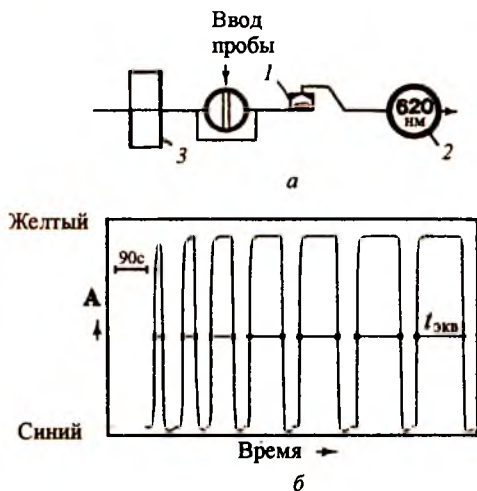


Рис. 16.16. Схема потокораспределительной системы для осуществления кислотно-основного титрования (а) и результаты определения (б):

1 — градиентная камера; 2 — фотометрический детектор; 3 — насос

метрический детектор, где измеряется светопоглощение при 620 нм. Когда инжeksiруется 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 ($t_{\text{экв}}$) (рис. 16.16) дает возможность определить концентрацию кислоты, так как верно следующее выражение: $\lg c_{H^0} = At_{\text{экв}} + B$, где c_{H^0} — концентрация кислоты. Значения констант 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.

В отличие от рассмотренных выше проточно-инжекционных методов титрование в потоке основано на измерении не высоты, а ширины пика. Рассмотрим работу потокораспределительной системы на примере кислотно-основного титрования (рис. 16.16). Раствор щелочи известной концентрации с добавкой кислотно-основного индикатора — бромтимолого синего — с помощью перистальтического насоса с постоянной скоростью поступает в систему. Титруемая кислота инжeksiруется в проточную систему и попадает в градиентную камеру для контролируемого разбавления потоком титранта, затем результирующий поток попадает в непрерывно работающий фото-

16.5. 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 выгода 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 *хеометрике* — «химической дисциплине, использующей математические и статистические методы для разработки или выбора оптимальных схем эксперимента и аналитического измерения, а также для получения максимального количества инфор-

мации из химических данных». Под это определение подпадают и многие классические вопросы аналитической химии, например, метрология и расчеты равновесий.

16.6. 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 осуществима, даже если она не предусмотрена конструкцией прибора. Непрерывный выходной сигнал измерительного блока (аналоговый сигнал) следует для этого преобразовать в дискретный цифровой код, отображающий значения сигнала через заданные промежутки времени. Реализующее эту процедуру устройство называется аналого-цифровым преобразователем, АЦП (обратное действие выполняет цифроаналоговый преобразователь, ЦАП). Полученный с помощью АЦП код уже можно передать компьютеру. Разумеется, необходимо согласовать число значащих цифр, генерируемых АЦП, с количеством разрядов в машинном слове, синхронизировать передачу и прием данных; предусмотреть контроль ошибок и т. п. Существует несколько стандартизованных соглашений о правилах обмена данными, протоколов (из них наиболее распространен интерфейс для связи 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.

16.7 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 аппаратные 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 увеличивает отношение сигнал/шум в $\sqrt{N}$ раз, где N — число повторных

аппроксимаций. 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).

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. 16.3).

Еще одна типичная задача, примыкающая к сглаживанию — *интерполяция*, проведение кривой через точки, зарегистрированные при недос-

таточном 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*.

Т а б л и ц а 16.3. Коэффициенты фильтра Савицкого—Голея c_i^L

($x_0^{\text{filtered}} = \sum_i c_i^L x_i / S$, где индекс $i = -k \dots k$ нумерует точки слева и справа от данной; «ширина» фильтра $L = 2k + 1$, норма $S = \sum_i c_i^L$; фильтр симметричен, $c_{-i}^L = c_i^L = c_{[i]}^L$)

$i \setminus L$	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

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-спектроскопия) 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 Кули-Тьюки. (Пример 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 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).

16.8. Интерпретация данных

Освобождение от помех и переводение 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:

$$y_p = b_{1p}x_1 + b_{2p}x_2 + \dots + b_{mp}x_m$$

Пусть измерения проведены в n точек, т. е. в каждой точке i ($i = 1, \dots, n$) зарегистрированы значения $y_{1i}, \dots, y_{pi}$ и $x_{1i}, \dots, x_{mi}$ (векторы-столбцы). Составим из этих столбцов матрицы Y (n строк, p столбцов) и X ($n \times m$). В матричном виде уравнения связи выглядят как

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XB},$$

где $B (m \times p)$ — матрица искоемых коэффициентов линейной зависимости. Поскольку точек обычно больше, чем переменных, $n > m$, система линейных уравнений переопределена. Перепишем ее как

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XB} + \mathbf{e},$$

где e — представляющая случайный шум матрица (размером $n \times p$, матрица остатков). Задача наименьших квадратов сводится к минимизации нормы матрицы 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).

Можно попытаться сначала выделить только те переменные, которые некоррелированы (ортогональны) и отбросить излишние, а уж потом применить стандартный аппарат МНК. Такой подход составляет суть так называемой регрессии на главных компонентах (PCR, principal component regression) и блочного метода наименьших квадратов (PLS, partial least squares). В первом случае матрицу X проектируют на подпространство ортогональных переменных T и из последних отбрасывают незначимые. Достигается это при помощи стандартных алгоритмов матричной алгебры, из которых наиболее важно сингулярное разложение (SVD, singular value decomposition). В матричном виде преобразование переменных выглядит как

$$\mathbf{T} = \mathbf{X}\mathbf{P}$$

(P — проектирующая матрица). Исходная система переписывается с новыми переменными:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{B} + \mathbf{e},$$

решение которой

$$B = (T^T T^{-1})^T Y$$

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.

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 спектроскопии.

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 интегри-

ровании систем дифференциальных уравнений для предсказания профилей оплодворения 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 (мощная информационно-поисковая система для ИК- и масс-спектроскопии уже довольно давно разработана и используется в Сибирском отделении РАН, г. Новосибирск). Заметим, что алгоритмы поиска информации в базах данных составляют самостоятельный раздел компьютерной науки и довольно непросты.

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. Особенно широко известны 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.

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 отнесение 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-спектрометрия.

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 (рис. 16.17).

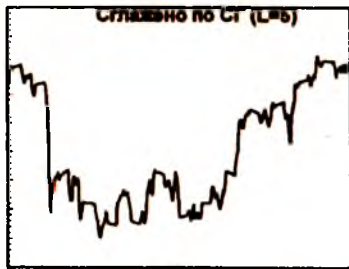
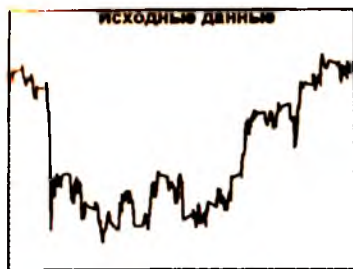


Рис. 16.17. Сглаживание спектральных линий при помощи фильтра Савицкого—Голея

Другой важный прием — *факторный анализ* — состоит в уменьшении размерности пространства признаков-факторов. Это достигается за счет перехода от исходных факторов 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. Смысл таких действий становится понятен, если учесть, что один и тот же структурный фрагмент часто проявляется в аналитическом сигнале (спектре) несколько раз, скажем, при разных отношениях m/Z . Таким образом, в сложном сигнале выделяются подструктуры, отвечающие различным фрагментам, а это существенно упрощает классификацию.

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 $N + 1$ вершин, «погруженная» в N -мерное пространство, где N — число переменных. Наглядный пример дает случай двух переменных; здесь симплекс — треугольник. Для оптимизации сначала выбирают три начальных точки, для которых измеряют отклик. Далее треугольник, построенный на этих точках, отражают относительно одной из сторон, чтобы «уйти» от вершины с наименьшим значением отклика. В точке с новыми координатами снова измеряется отклик и процесс повторяется. Таким образом треугольник движется до достижения сходимости — она наступает, когда очередное движение не даст значимого улучшения отклика. Реальный алгоритм несколько сложнее, например, в ходе оптимизации фигура может растягиваться или сжиматься. На рис. 16.18 показано движение симплекса, отражающее ход оптимизации состава карбонатно-щелочного элюента для ионохроматографического разделения хлорида и сульфата в присутствии аммония.

С точки зрения пользователя оба подхода сходны: компьютер (точнее, соответствующая программа) периодически предлагает провести

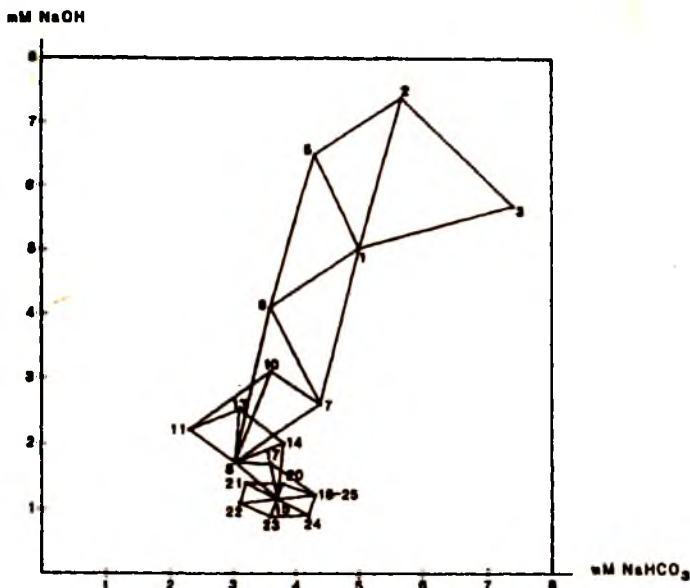


Рис. 16.18. Движение симплекса при оптимизации состава электролита для ионохроматического разделения хлорида и сульфата в присутствии аммония (M.L. Balconi, F. Sigon. Anal. Chim. Acta, 1986, 191, 299)

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 первые сообщения об использовании лабораторного робота, соединенного с микроЭВМ, для полностью автоматической оптимизации аналитических методов.

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 спектроскопии 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 действующих 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 определена. 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» и «Journal of Flow Injection Analysis». Много интересного найдется в общехимических изданиях, других учебниках и монографиях.

Вопросы

1. Необходимо построить градуировочный график для достаточно широкого диапазона определяемых концентраций. По тому, как располагаются экспериментальные точки, видно, что график должен быть криволинейным. В вашем распоряжении есть две стандартные программы, пригодные в такой ситуации. Одна проводит кривую, пользуясь МНК с аппроксимацией полиномом, в другой применяется сплайн-интерполяция. Какой вы воспользуетесь?
2. Почему при цифровом дифференцировании обычно сначала аппроксимируют исходную кривую каким-либо гладким контуром?
3. Для компьютерной идентификации органических соединений при помощи ИК- и масс-спектрологии 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 знаний преимуществ 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 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 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 эффективность 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

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 радиоактивационным методами 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 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 с высокой избирательностью, например атомно-эмиссионного или масс-спектрометрического.

Особым разделом аналитической химии является качественный фазовый анализ — разделение и идентификация отдельных фаз гетерогенной системы. 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 как гетерофазных систем. Для разработки рационального технологического процесса отделения ценных компонентов руды от пустой породы и дальнейшей переработки концентрата необходимо знать минеральный состав руды.

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, а также плотность. Например, после измельчения пробы зерна можно разделить по плотности, используя жидкости с подходящей плотностью, такие, как раствор K_2HgI_4 или $BaHgI_4$. Применяют флотационное 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 обуславливает 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 чугунах или сталях путем растворения их в разбавленных кислотах. После разделения отдельные фазы анализируют большей частью микрохимическим методом.

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 вводимыми легирующими добавками металлической и неметаллической 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.

В последнее время используют сложные композиционные материалы, например, металлы и сплавы с защитными покрытиями. Защитные покрытия металлической и неметаллической природы улучшают свойства металлов и сплавов, например повышают их сопротивляемость к действию агрессивных сред. Так, нанесением термодиффузионного покрытия Cr-Fe удастся защитить никелевые сплавы не только от высокотемпературного окисления, но и от сульфидно-оксидной коррозии. Фазовый состав, структура и толщина слоя определяют качество защитного покрытия.

Задачи анализа металлов и сплавов многообразны: определение примесей и легирующих добавок, определение газообразующих примесей,

фазовый и локальный анализ. 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 испарение или сублимация. Так, микропримеси (Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) в сурьме с пределом обнаружения 10^{-6} — $10^{-5}\%$ проводили 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 метилизобутилкетон; экстракт после выпаривания на графитовом коллекторе анализируют указанным методом. Для определения Se, La, Pt 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^{-1} — $10^{-2}\%$.

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, 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 комплексобразующем 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	Рентгенофлуоресцентный	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 электротехнике и электронике: кремний, германий, сера, селен, галлий, индий, мышьяк, сурьма, кадмий в элементном

виде и в виде соединений, в частности типа $A^{IV}B^V$ 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 народнохозяйственные 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 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, не удастся 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 определено. 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 $A^{IV}B^V$ 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 $m_{\min}$, необходимый для определения следов компонента А, составляет

$$m_{\min} = \frac{100}{G_A} n c_{\min, P} = \frac{100}{G_A} n c_n V,$$

где G_A — относительное содержание компонента А; n — число проб; $c_{\min, P}$ — предел обнаружения; c_n — нижняя граница определяемой концентрации; V — объем раствора. (Иногда требуется больший размер пробы или больший объем раствора, чем это следует из уравнения.)

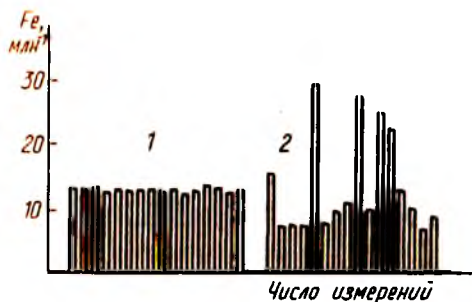


Рис. 17.1. Распределительная диаграмма результатов определения железа в чистом марганце из гомогенизированной пробы:

1 — массой 500 г; 2 — массой 10 г

ления 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. Большие значения 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.

Недостаточная разрешающая способность многих инструментальных методов анализа, влияние основных компонентов на аналитический сиг-

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 распре-

нал, негомогенность анализируемых твердых образцов, отсутствие стандартных образцов — все это требует использования предварительного, иногда многостадийного разделения и концентрирование 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.

Т а б л и ц а 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 ₂ O 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 ₃ OH	10 ⁻³ —10 ⁻⁴
Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V	Cr	CrO ₂ Cl 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-

органических растворителей (полярных кислородсодержащих и неполярных). Например, для анализа галогенидов щелочных металлов использовалась экстракционная система, включающая 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-оксихинолин+диэтилдитиокарбаминат	Атомно-эмиссионный	10 ⁻⁹ —10 ⁻⁷
Al, Bi, Co, Cu, Fe, Ga, Ni	Стекло B ₂ O ₃ · CaO	Тетрахлорид углерода+изоамиловый спирт; 8-оксихинолин	»	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁵
Au	In, NiCl ₂ , Al(NO ₃) ₃	Хлороформ, 8-меркаптохинолилат цинка	Спектрофотометрия	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁵
Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn	P ₂ O ₅	Тетрахлорид углерода+изоамиловый спирт; 8-оксихинолин+1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолон-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, по мнению Тёльга, 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 и 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, а также 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).

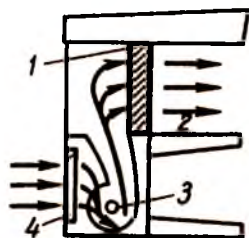


Рис. 17.2. Рабочее место, аэрируемое ламинарным потоком воздуха:
1 — высокопроизводительный аэрозольный фильтр; 2 — чистое рабочее место; 3 — вентилятор; 4 — предварительный фильтр

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 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, очень 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 экстракция, соосаждение, сорбция 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 формируются 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**

Определяе- мый элемент	Объект анализа	Метод концентрирования	Метод определения	Предел обнару- жения
Ag	Известняк, гра- нит, диорит, пег- матоидная поро- да	Экстракция; 0,05 М раствор дифенил- тиомочевины в хло- роформе	Атомно-абсорб- ционный с пла- менной и элект- ротермической атомизацией	0,1 мкг/мл
Ag, Au	Кварц, лимонит, разнообразные изверженные породы и текто- ниты	Экстракция: 0,1 М раствор ди- <i>n</i> -бутил- сульфид в толуоле (Au) и 0,05 М раст- вор дифенилтиомо- чевины в хлоро- форме (Ag)	Атомно- эмиссионный	0,01 г Ag, 0,05 г Au
Ir, Pd, Pt, Ru	Минералы, гор- ные породы	Экстракция: N,N'- гексаметилен-N'- фенилтиомочевина, хлороформ	Искровая масс- спектрометрия	$1,6 \cdot 10^{-6} \%$
Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	Минералы, це- мент	Сорбция на актив- ном угле комплек- сов с диэтилди- тиофосфатом	Атомно-аб- сорбционный	
Bi, Co, Ni	Геологические объекты	Сорбция на сорбен- те Chelex-100 (хелатообразующая группа иминодиук- сусной кислоты)	Рентгенофлюо- ресцентный	
Zr	Силикатные породы	Соосаждение с гидроксидом желе- за (III)	Атомно-эмис- сионный с ин- дуктивно свя- занной плазмой	0,32 мкг/г породы
Редкоземель- ные элемен- ты (14 эле- ментов)	Горные породы, минералы, ме- теориты, лун- ный грунт	Соосаждение с гидроксидом желе- за (III)	Нейтронно-ак- тивационный анализ	$10^{-7} - 10^{-5} \%$
Ag, Au	Сульфидные руды и продукты их переработки	Пробирная плавка	Атомно-аб- сорбционный	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.

Важнейшими задачами контроля за состоянием воздуха, воды и почв являются наблюдение, оценка и прогноз изменений их состава. От аналитика требуется дать достоверную информацию о составе объектов окружающей среды, прежде всего идентифицировать вредные неорганические и органические компоненты, установить их содержание, форму, в которой они присутствуют в воздухе, атмосферных осадках, почвах, водах суши и морей, донных отложениях. Накопление и обобщение аналитических данных в свою очередь позволяют, с учетом других необходимых сведений, например гидробиологических, создавать математические модели отдельных водных бассейнов или регионов.

Контроль чистоты атмосферы, химического состава почв, природных, сточных (не говоря уже о питьевых) вод осуществляется системой контрольных пунктов. Такой контроль позволяет, в принципе, не только зафиксировать степень загрязненности того или иного объекта, но и установить источник загрязнения и локализовать его, оценить эффективность используемого метода или мероприятия по очистке, ликвидации отходов, созданию безотходной технологии. Оценка качества атмосферного воздуха и вод проводится по предельно допустимым концентрациям (ПДК) компонентов. Предъявляются довольно жесткие требования к качеству воды и воздуха: содержание нормируемых компонентов колеблется в пределах 100—1000 мкг/л (для весьма токсичных 1—2 мкг/л) для воды и 1—100 мкг/м³ (и даже менее) для воздуха. Следовательно, возникает основная трудность при анализе этих объектов — определение 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 °C) 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. Иницирующая 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), возникают органические азотсодержащие соединения. Особое место среди них занимает пероксиацетилнитрат $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OONO}_2$ — соединение, впервые зарегистрированное в Лос-Анджелесе, а затем во многих местах. Оно отличается повышенной токсичностью и относительно устойчиво. Все азотсодержащие оксисоединения агрессивны и токсичны.

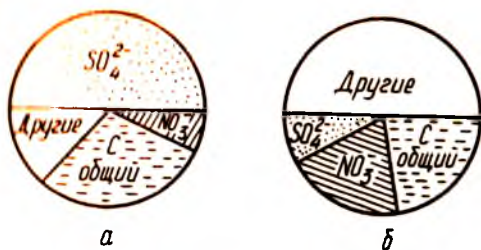


Рис. 17.3. Приближенный процентный состав по массе серо-, азот- и углеродсодержащих аэрозолей: а — высокодисперсная фракция; б — грубодисперсная фракция

Органические аэрозоли, так же как и неорганические, имеют естественное и антропогенное происхождение. Естественная дымка над лесами возникает при аэрозолеобразовании терпенов — веществ, выделяемых растениями, с участием озона и свободных радикалов. В промышленных районах состав аэрозолей определяется 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. В связи с этим при изучении закономерностей формирования аэрозолей на локальном уровне и их гигиенического влияния на живые организмы внимание уделяется практически всем элементам периодической системы. Существенно различаются по составу высокодисперсные и грубодисперсные фракции аэрозолей. Как правило, во фракции 0,3—1 мкм доля сульфатов намного 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 газоанализаторы. Содержание метана в воздухе шахт контролируют с помощью автоматических газоанализаторов. Выпускаются промышленностью приборы 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 применяются 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 от опасных жестких лучей Солнца.

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 зерновые сорбенты: кремнезем, активный уголь, полимерные сорбенты и др., а также на пленочные сорбенты, инертные носители или жидкие непод-

вижные 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 и 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 применяют поглотитель с пористой пластинкой, обеспечивающей большую поверхность контакта фаз.

При низких концентрациях вредных веществ в воздухе и недостаточной 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 неподвижный, 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 переводение 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. Распространена сорбция паров ртути из воздуха на посеребренных стеклянных шариках, золотой проволоке или пластине либо на носителе с нанесенным слоем золота; сорбция диметилртути — на 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 применяют криогенное концентрирование. Для охлаждения используют различные смеси и отдельные вещества, в частности жидкий воздух (-147°C), жидкий кислород (-183°C), жидкий азот (-196°C). В табл. 17.6 приведены некоторые примеры криогенного концентрирования токсичных веществ из воздуха.

Таблица 17.6. Условия криогенного концентрирования из воздуха некоторых химических соединений

Сорбент	Вещества	Температура концентрирования, $^{\circ}\text{C}$
Активные угли	Легколетучие углеводороды и хлорпроизводные	-120
Молекулярные сита	Оксид углерода	-185
Карбопак В	N-Нитрозосоединения	-78
Силохром С-80	Сероводород	-78
Порапак Q	Циановодородная кислота (из выхлопных газов)	-78
Хромосорб с силиконом	Органические соединения свинца	-183
Стекловолокно	Диоксид хлора	-80

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 различного 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 $10\,000$ — $15\,000\text{ м}^3$), что позволяет накопить достаточные для анализа количества веществ.

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 позволили получить информацию об аномальных распределениях

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, очень мало. 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 и др. (около 22 элементов)	Атомно-эмиссионный с индуктивно 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).

Т а б л и ц а 17.7. Детекторы для определения веществ в воздухе

Тип детектора	Класс соединений	Предел обнаружения, г
Ионизации пламени	Органические	10^{-10}
Электронного захвата	Галоген- и кислородсодержащие	10^{-13} — 10^{-12}
Пламенно-фотометрический	Соединения серы и фосфора	
Термоионный	Азот-, серо- и фосфоросодержащие	10^{-13} (азот) 10^{-15} (фосфор)
Фотоионизационный	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 и, 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 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 чаще 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 веществ, 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 цианид-ионов 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 комплексобразующие 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 индивидуально-го вещества и суммарного содержания различных групп органических веществ. Каждая задача решается различными способами. Основной путь развития первого направления — предварительное концентрирование, сопровождаемое разделением веществ по их динамическим и физическим свойствам, применение различных видов хроматографии (газожидкостной, тонкослойной и др.), конструирование 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.

Таблица 17.8. Методы анализа природных и сточных вод с предварительным концентрированием микроэлементов

Определяемые элементы	Объект анализа	Особенности пробоподготовки	Метод концентрирования	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-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой	0,03—4,8 мкг/л
As, Se	Вода, атмосферные осадки, ткани рыб	Добавляют $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и HCl	Испарение с последующей генерацией гидроксида	То же	0,02—0,03 мкг/мл
K	Буровые воды	Фильтрация	Экстракция калия диметилбензо-18-краун-6 в присутствии пиридина	Фотометрия	5 мкг/мл
Hg(II) , HgCl_2 , метил- и этилртуть	Сточные воды	Добавляют HNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Экстракция Hg(II) 0,1%-ным раствором дитионит-тиокарбамидата свинца в CCl_4 ; экстракция органических соединений ртути бензолом из раствора HCl в присутствии мочевины	Нейтронно-активационный анализ	

Определяемые элементы	Объект анализа	Особенности пробоподготовки	Метод концентрирования	Метод определения	Предел обнаружения
Sb(III), Sb(V), Se(IV), Se(VI)	Морские воды		Сорбция пирилиндитиокарбаминатов на силикагеле с привитой фазой Бондапак Порасил В	Атомно-абсорбционный метод с электротермической атомизацией	7—50 мкг/л
Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn	Морские воды		Сорбция на комплексобразующем сорбенте Chelex-100	Исповная 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 нагревают до кипения (50 мин)	Соосаждение с пирилиндитиокарбаминатом кадмия или кобальта	Рентгенофлуоресцентный	
Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), V(VI), Zn	Морские воды		Соосаждение с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом	Нейтронно-активационный анализ	5 нг — 0,3 мкг

И 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 сим-триазиновые гербициды), используют методы газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Амины определяют фотометрическим методом.

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 ионоселективного 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 десятными 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 занимают 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 техногенного происхождения, обусловленные 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 разнообраз-

ными 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, липиды, углеводы и азотсодержащие соединения: белки, полипептиды, аминокислоты, аминсахара, 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 гель-фильтрацией; 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 свежесозревшие фосфаты кальция и магния; при обработке 0,5 М раствором фторида аммония (pH 8,5) растворяются фосфаты алюминия (типа варисцита, вевелита и др.); при действии 0,1 М раствора NaOH в раствор переходят фосфат-ионы из минералов типа штрэнгита, дюффрениита 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 ионоселективные электроды. В почвенных растворах концентрацию щелочных и щелочноземельных элементов определяют методом фотометрии пламени; для определения большой группы элементов — 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 элементоорганические 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 экономических, 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 автоматические 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 углеводов, 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 гелепроникающая хроматография и ионообменная.

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 анализируемое 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, для контроля всхожести семян.

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.

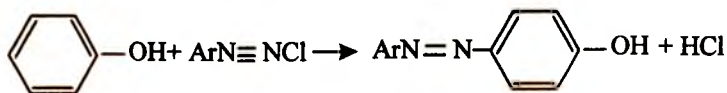
Среди других электрохимических методов анализа все большее значение приобретают вольтамперометрические методы анализа, в частности полярография. Полярографический анализ применяют для определения таких биологически активных веществ, как белки, аминокислоты, углеводы, витамины.

Многие биологические объекты, как правило, представляют собой комплекс соединений различной природы. Применение порознь аналитических методов не дает возможности полностью характеризовать состав и строение отдельных компонентов.

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 ферментов, крови, мочи, срезов ткани. Особое место в медицинской диагностике имеют иммуноферментные методы анализа.

В аналитической химии органических соединений широко применяют методы функционального анализа, или структурно-группового, цель которого — качественное и количественное 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 вновь 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 поглоще-

ния, 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).

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. 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 сухим 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.

Мокрые минерализации проводят и с применением ультразвука, что значительно ускоряет процесс растворения и снижает потери микроэлементов. 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

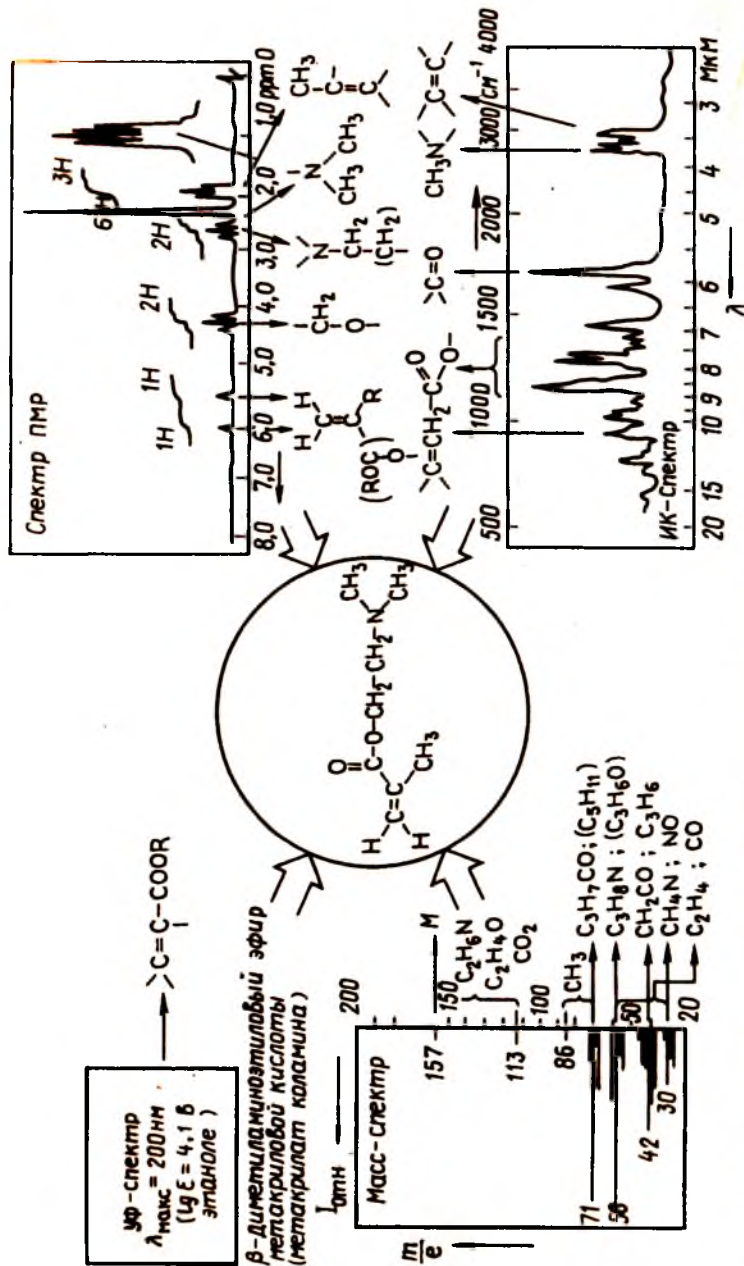


Рис. 17.4. Качественная и полуколичественная структурная информация, полученная комбинацией различных методов

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.

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 сульфата 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 протонами
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

**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 субли- мационной 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-аб- сорбционный метод с элект- ротермической атомизацией
Co, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn	Раститель- ные материалы	Озоляют при 430—450 °С в течение 16—18 ч. Растворяют в HCl. Экстракция: пироли- диндитиокарбаминат, хлоро- форм	Атомно- эмиссионный
Hg	Кровь и про- бы гомогенизи- рованных внут- ренних органов человека	Мокрая минерализация: H ₂ SO ₄ (конц.), HNO ₃ в при- сутствии KMnO ₄ . Экстрак- ция: дитизон, хлороформ	Спектрофото- метрия
Be, Hf, Nb, Ta, Zr	Растения	Сухая минерализация при 500 °С. Сорбция на пирогал- лоформальдегидной смоле	Атомно- эмиссионный
Cd, Co, Fe, Mo, V, Zn	Сыворотка крови, ткани животных	Мокрая автоклавная ми- нерализация. Сорбция на комплексообразующем сор- бенте с дитиокарбаминат- ными группами	Атомно- эмиссионный метод с индук- тивно связанной плазмой
Hg	Порошковое молоко, горох, картофель, тка- ни рыб	Мокрая автоклавная мине- рализация: смесь HCl (конц.), H ₂ SO ₄ , HNO ₃ в присутст- вии H ₂ O ₂ . Электролитиче- ское выделение	Атомно-флюо- ресцентный
As, Sb, Se	Биологичес- кие объекты	Минерализация и гидридо- образование	Атомно-эмис- сионный метод с индуктивно свя- занной плазмой

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).

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 основным характеристикам определяют качество воды? Перечислите методы их определения.
3. Укажите наиболее рациональные методы (по чувствительности, селективности, правильности и экспрессности) определения органических веществ в воздухе и воде.
4. Перечислите основные методы определения азота, фосфора в почвах. Какими методами определяют кислотность почв?
5. В сточных водах комбината стиральных и моющих средств проводят регулярный санитарно-токсикологический контроль содержания бора (от ПДК до 40 мг/л), калия и натрия (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 анализ?
6. Концентрат полиметаллической руды содержит сульфиды таллия(III), цинка, кадмия и свинца. Содержание компонентов в пересчете на металл: Tl — 0,2%, Zn — 20%, Cd — 5% и Pb — 30%. Какие методы их определения используют при указанных содержаниях?
7. Назовите методы идентификации пигментов хлорофилла, выделенных из листьев растений путем экстракции диэтиловым эфиром.
8. Содержание германия в рудах составляет 10^{-5} — $10^{-4}\%$, в концентратах — 10^{-3} — $10^{-1}\%$, в сточных водах горно-металлургических комбинатов — 10^{-7} — $10^{-5}\%$. Укажите возможные методы определения германия для экспрессного и арбитражного анализов и альтернативные методы для проверки правильности.

Литература

Основная

- Насильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. — М.: Высшая школа, 1989.
- Лийтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. — М.: Химия, 1979.
- Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. Т. 1, 2. — М.: Химия, 1990.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1979.
- Юинг Д. Инструментальные методы химического анализа. — М.: Мир, 1989.

Дополнительная

- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. — Л.: Химия, 1978.
- Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. — М.: Высшая школа, 1991.
- Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. — М.: Мир, 1997.
- Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. — М.: Мир, 1984.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтс 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.
- Руководство по аналитической химии. — М.: Мир, 1975.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. — М.: Мир, 1978.
- Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1987.

Глава 9

- Диксон М., Узбб Э. Ферменты. Т. 1. — М.: Мир, 1982.
- Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны 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.
- Индикаторы/Под ред. П. Бишоп. Т. 1 и 2. — М.: Мир, 1976.
- 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.
- Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. — М.: Мир, 1975.
- Титриметрические методы анализа неводных растворов/Под ред. В. Д. Безуглого. — М.: Химия, 1986.

Эшворт М. Р. Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. Методы прямого титрования. — М.: Химия, 1968.
Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. — М.: Химия, 1967.

Глава 10

Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии. — М.: Химия, 1983.
Корытга И. Ионы, электроды, мембраны. — М.: Мир, 1983.
Майрановский 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 ионоселективных электродов. — М.: Мир, 1986.

Глава 11

Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/Под ред. Д. Бриттса, М. П. Сиха. — М.: Мир, 1987.
Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. — М.: Мир, 1985.
Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. — М.: Химия, 1975.
Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. — М.: Химия, 1982.
Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. — М.: Высшая школа, 1989.
Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. — М.: Высшая школа, 1987.
Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия. — М.: Наука, 1985.
Зайдель А. Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Физические основы метода. — М.: Наука, 1980.
Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. — М.: Наука, 1984.
Июни Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. — Л.: Химия, 1981.
Корешман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. — М.: Химия, 1970.
Кузяков Ю. Я., Семенович К. А., Зоров Н. Б. Методы спектрального анализа. — М.: Изд-во МГУ, 1990.
Лосев Н. Ф., Смагунова А. И. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982.
Методы анализа поверхностей/Под ред. А. Зандерны. — М.: Мир, 1979.
Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1976.

- Рунин В. К., Тропинина В. В.** Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения//Журн. аналит. химии. Т. 51. № 1 С. 71.
- Спонтанная лазерная спектроскопия**/Под ред. Д. Клайджера. —М.: Мир, 1986.
- Спектроскопические методы определения следов элементов**/Под ред. Дж. Вайнфорднера. —М.: Мир, 1979.
- 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

- 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

- Вилков Л. В., Пентин Ю. А.** Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. —М.: Высшая школа, 1989.
- Кузнецов Р. А.** Активационный анализ. —М.: Атомиздат, 1974.
- Новые методы радиоаналитической химии**/Под ред. Г. Н. Билимович и М. Кирша. —М.: Энергия, 1982.

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., Стокуэлл П. Автоматический химический анализ. —М.: Мир, 1978.
- Форсайт Д., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. —М.: Мир, 1980.
- Шпигун Л. К., Золотов Ю. А. Проточно-инжекционный анализ. —М.: Знание, 1990.

Глава 17

- Джеффри П. Химические методы анализа горных пород. —М.: Мир, 1973.
- Кульчинский Л. А., Гороновский И. Т., Когоновский 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. Бельского. —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., Казнина 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.
- Сиггс 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.: Metallургия, 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 17
- Автоматизация 404
- Адсорбция 17
 - изотерма 19
 - ионов 18
 - механизм 18
 - молекулярная 18
- Азота определение 54
- Активатор 110
- Анализ автоматический 404
 - гравиметрический 5
 - изотопный 380
 - локальный 253
 - металлов и сплавов 450
 - многоэлементный 240
 - непрерывный проточный 409
 - объектов геологических 458
 - - окружающей среды 459
 - - органических, биологических 474
 - поверхности 266
 - проточно-инжекционный 411
 - радиоактивационный 376
 - рентгеноадсорбционный 257
 - рентгенофлуоресцентный 256
 - рентгеноэмиссионный 254
 - термический дифференциальный 390
 - фазовый 449
 - чистых веществ 452
 - элементный 474
- Антиген 113
- Антистоксовы линии 287
- Антитело 113
- Апофермент 110
- Бора определение 57
- Броматометрия 94
- Буфер спектрометрический 237
- Вероятность вынужденного испуска-
ния 201
 - перехода 201
 - поглощения 201
 - спонтанного испускания 201
- Весы двухчашечные 6
 - одночашечные 6
- Волны длина 199
 - частота 199
- Вольтамперометрия инверсионная 181
 - - адсорбционная 183
 - - анодная 182
 - - катодная 182
 - микроэлектроды 177
 - прямая 177
- Воспроизводимость 239, 248, 274
- Время жизни возбужденных состояний 202
- Гомологическая пара 239
- Дериватограф 392
- Детекторы фотографические 241
 - фотоэлектрические 241
 - электрохимические 419
- Диаграмма Яблонского 298
- Диапазон определяемых содержаний 238, 247
- Дилатометрия 396
- Дисперсия линейная 219
 - обратная линейной 219
 - угловая 219
- Дихроматометрия 93
- Закон аддитивности 269
 - Бугера—Ламберта—Бера 268
 - - отклонения 270
 - Вульфа—Брэгга 255

Закон Мозли 254

- Стокса—Ломмеля 301

- Фарадея 151

- Фика 164

- фотоэлемента 261

Зародыши критические 11

Изоморфизм 20

Ингибитор 110

Индикаторы 30

- кислотно-основные 47

- металлоиндикаторы 72

- окислительно-восстановительные 87

- смешанные 51

- специфические 87

Инклюзия 19

Иодометрия 94

Ионизация электронным ударом 253

Ионометрия 145

Источники атомизации 227

- дуга электрическая 229

- индуктивно связанная плазма 230, 242

- искра электрическая 230

- пламя 228

- электротермические 243

- возбуждения 230

- рентгеновская трубка 253

- электронная пушка 253

Катарометрия 396

Квантовый выход 303

Кинетические методы 101

- каталитические 105, 108

- некаталитические 105

- ферментативные 109

Колебания деформационные 285

- валентные 285

- молекул 282

Коллиматор 254

Коллоидные системы, коагуляция 14

- лиофильные 12

- лиофобные 11

- пептизация 14

- устойчивость 13

Компьютер 404

- программное обеспечение 408

Конверсия внутренняя 300

- интеркомбинационная 299

Кондуктометрия 190

- косвенная 194

- прямая 194

Константа автопротолиза 58

- Больцмана 227

- Михаэлиса 112

- равновесия 86

- устойчивости реальная 65

- условная 66

Кофактор 110

Коэффициент поглощения 269

- молярного 269

- мутности 316

- распределения 21

- селективности потенциометрический 134

Кривые поляризации 128

- термического анализа 390

- термогравиметрические 388

Кристаллофосфор 308

Критический край поглощения 250

Кулон 152

Кулонометр 152

Кулонометрия 151

Лампа безэлектродная разрядная 244

- с полым катодом 244

Линия спектральная 196

- уширение доплеровское 205

- естественное 204

- лоренцовское 205

- ширина 204

Люминесценция 297

Максимумы полярографические 169

Масс-спектрометрия 364

- способы ионизации 365

Мембрана кристаллическая 135

• жидкая 139

• стеклянная 137

Метод Аллена 303

• базовой линии 295

• Гей-Люссака 100

• Грана 147

- Кьельдаля 54

- Мора 98

- отдельных навесок 32

- пипетирования 32

- Поггендорфа 144

- стандарта внутреннего 239

- тангенсов 103

- Фаянса 99

- фиксированного времени 103

- - концентрации 104

- Фирордта 280

- Фольгарда 98

- фотометрического отклонения 338

Методы биологические 398

- биохимические 109

- иммунохимические 113

- ферментативные 110

Метрологические характеристики ме-
тода

- атомно-абсорбционного 247

- атомно-эмиссионного 238

- спектрофотометрического 273

Механизация анализа 406

Модулятор 245

Молярная доля 65, 67

Монохроматор 211

- дифракционная решетка 213

- кристалл-анализатор 254

- отражательная решетка 213

- призма 212

Натрий карбонат, определение 56

Нефелометрия 316

Нижняя граница определяемых содер-
жаний 273

Нуклеация гетерогенная 10

- гомогенная 10

Обертон 284

Окклюдия 19

Осадки аморфные 25

- загрязнение 16, 17

- кристаллические 23

- образование 8

- растворимость 9

- старение 15

Осаждение гомогенное 24

- осадителями неорганическими 25

- - органическими 26

- последующее 16

- совместное 16

Отгонка 38

Перенапряжение 129

Перманганатометрия 92

Плотность оптическая 269

Подвижность 191

Полоса пропускания 214

Поляризация кинетическая 129

- концентрационная 129

Полярограмма 160

- циклическая 170

Полярография 158

- дифференциальная импульсная 175

- импульсная 173

- классическая 160

- нормальная импульсная 174

- осциллографическая 171

- переменного-токовая 175

- - квадратно-волновая 177

- - синусоидальная 175

Помехи 208

- инструментальные 208

- спектральные 209, 231, 245

- физико-химические 234, 246

- фон 233

- химические 208

Порог коагуляции 14

Потенциал асимметрии 138

- диффузионный 122

- измерение 144
- равновесный 88, 125
- стандартный 87
- формальный 83
- электрокинетический 13
- Правило адсорбции 17
- зеркальной симметрии Левшина 301
- Панета—Фаянса—Хана 17
- Уолша 271
- Призма Литтрова 212
- Резерфорда—Бруннинга 212
- Принцип неопределенности Гейзенберга 204
- Пропускание 268
- дифференциальный способ измерения 276

- Разрешающая сила прибора 215
- Рассеяние комбинационное 286
- комптоновское 250
- релеевское 286, 315
- Тиндала 315
- Раствор контрольный 53
- пресыщенный 9
- стандартный 53, 90
- Реакция индикаторная 102
- Релаксация колебательная 300
- спин-решеточная 344
- спин-спиновая 345
- Робот лабораторный 406

- Самопоглощение 232
- Сверхрастворимость 9
- Светосила 215
- Селективность 240, 248, 276
- Сила осциллятора 201
- Скорость роста частиц 10
- Слой адсорбционный 12
- диффузный 13
- двойной электрический 13
- Соосаждение 17
- способы уменьшения 22
- Спектр атомный 202, 223
- диффузного отражения 330
- инфракрасный 285
- колебательный 285
- комбинационного рассеяния 285
- оптико-акустический 330
- поглощения 273
- рентгеновский 251
- электромагнитный 200
- электронный 258
- Спектрометры с селективной модуляцией 222
- - фильтрацией 216
- - абсорбционный 216
- - люминесцентный 219
- - эмиссионный 219
- Спектроскопия атомно-абсорбционная 241
- атомно-флуоресцентная 248
- атомно-эмиссионная 225
- диффузного отражения 318
- комбинационного рассеяния 282
- мёсбауэровская 383
- молекулярная 267
- оже-электронная 264
- оптико-акустическая 326
- термодиффузная 339
- термооптическая 333
- фотоакустическая 328
- химический сдвиг 384
- электронная 258
- Спектрофотометрия 267
- дифференциальная 276
- производная 279
- Старение осадка 15
- Стоксовы линии 287
- Субстрат 110

- Таутометрия 47
- Титрант 29
- кулонометрический 156
- Титрование 30
- амперометрическое 183
- в неводных средах 58

- вытеснительное 82
- заместителя 31
- кислотно-основное 40
- комплексонометрическое 61
- кондуктометрическое 194
- косвенное 82
- кривые билогарифмические 37
- - крутизна 38
- - линейные 39
- - монологарифмические 36
- - связь с диаграммой состояния 45
- - скачок 38
- кулонометрическое 155
- многоосновных кислот 43
- обратное 31, 80
- окислительно-восстановительное 82
- осадительное 96
- погрешности кислотно-основного 52
- - комплексонометрического 76
- - окислительно-восстановительного 89
- - осадительного 100
- потенциометрическое 146
- прямое 31, 78
- термометрическое 393
- Ток анодный 121
- диффузионный 163
- заряды (емкостный) 162
- катодный 121
- предельный 165
- фарадеевский 121
- эффективность 151
- Тормозное излучение 253
- Точка изозлектрическая 12
- стехиометричности 29
- титрования конечная 30
- эквивалентности 29
- Турбидиметрия 316
- Уравнение Ильковича 165
- Ломакина — Шайбе 232
- Никольского 133
- обратной полярографической волны 167

- Планка 199

Фактор гравиметрический 7
 Фермент 110
 Фиксанал 33
 Флуоресценция 300

- замедленная 303
- молекулярная 297
- тушение концентрационное 304
- - эффект внутреннего фильтра 304

Форма гравиметрическая 7

- осаждаемая 7

Формула Больцмана 200, 227
 Фосфоресценция 302
 Фотометрическая интерферометрия 339

- микроскопия 339
- радиометрия 339
- рефлектометрия 337

Функция аппаратная 209, 262

- Кубелки—Мунка 318

Фурье-спектрометр 290

Хромато-масс-спектрометрия 371
 Хемилюминесценция 314
 Химический сдвиг 263, 354

Цвиттер-ионы 63

Число волновое 199
 Чувствительность 238, 247

Шумы 220

Электрогравиметрия 195
 Электрод водородный 149

- газочувствительный 141
- индикаторный 123
- мембранный 132
- металлический 143
- насыщенный каломельный 124
- неполяризуемый 128
- поляризуемый 128
- ртутный капаящий 159

- сравнения 123
- стеклянный 137
- сурьмяный 149
- ферментный 142
- фторидселективный 136
- хингидронный 149
- хлоридсеребряный 124

Электроннозондовый рентгеноспек-
тральный микроанализ 255

Электронный парамагнитный резонанс
342, 346

Электропроводность 190

- удельная 193

Элемент Вестона 145

- гальванический 125

Энергоанализатор 262

Энтальпиметрия 395

Этилендиаминтетрауксусная кислота
(ЭДТА) 61

Эффект Доплера 205

-Зеемана 342

- Мёссбауэра 383

- Шпольского 309

- Штарка и Зеемана 205

Ядерный магнитный резонанс 342

Яркость 206

Ячейка без жидкостного соединения 122

- с жидкостным соединением 122

- электролитическая 125

- электрохимическая 120

Оглавление

Предисловие	3
Глава 9. Химические методы	5
9.1. Гравиметрические методы	5
9.1.1. Сущность метода	6
9.1.2. Образование осадка	8
9.1.3. Коллоидное состояние	11
9.1.4. Строение осадка	15
9.1.5. Загрязнение осадка	16
9.1.6. Условия получения осадка	23
9.1.7. Применение гравиметрических методов	25
9.1.8. Методы отгонки	28
9.2. Титриметрические методы	29
9.2.1. Сущность титриметрии	29
9.2.2. Стандартные растворы	33
9.2.3. Кривые титрования	34
9.2.4. Кисотно-основное титрование	40
9.2.5. Комплексометрия. Комплексонометрическое титрование	60
9.2.6. Окислительно-восстановительное титрование	82
9.2.7. Осадительное титрование	96
9.3. Кинетические методы анализа	102
9.4. Биохимические методы	109
Вопросы	116
Глава 10. Электрохимические методы	120
10.1. Общие вопросы	120
10.1.1. Электрохимическая ячейка и ее электрический эквивалент	120
10.1.2. Ячейка без жидкостного соединения и с жидкостным соединением. Диффузионный потенциал	122
10.1.3. Индикаторный электрод и электрод сравнения	123
10.1.4. Гальванический элемент и электролитическая ячейка	125
10.1.5. Равновесные электрохимические системы	125
10.1.6. Неравновесные электрохимические системы	127
10.1.7. Классификация электрохимических методов	131
10.2. Потенциометрия	132
10.2.1. Индикаторные электроды	132
10.2.2. Измерение потенциала	144
10.2.3. Ионометрия	145
10.2.4. Потенциометрическое титрование	147
10.3. Кулонометрия	151
10.3.1. Законы Фарадея. Варианты кулонометрии	151

10.3.2. Условия проведения прямых и косвенных кулонометрических измерений	151
10.3.3. Прямая кулонометрия	151
10.3.4. Кулонометрическое титрование	151
10.4. Вольтамперометрические методы	158
10.4.1. Общие вопросы	158
10.4.2. Классическая полярография	160
10.4.3. Способы улучшения соотношения емкостный ток — фарадеевский ток. Современные разновидности полярографии	170
10.4.4. Вольтамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала (осциллографическая полярография)	171
10.4.5. Импульсная полярография	173
10.4.6. Переменно-токовая полярография	175
10.4.7. Вольтамперометрия	177
10.4.8. Амперометрическое титрование	183
10.4.9. Применение вольтамперометрии для изучения и определения органических соединений	186
10.5. Другие электрохимические методы	190
10.5.1. Кондуктометрия	190
10.5.2. Электрогравиметрия	195
Вопросы	195
Глава 11. Спектроскопические методы	198
11.1. Общие положения	198
11.2. Классификация спектроскопических методов	203
11.3. Использование спектров в аналитической химии	207
11.4. Спектральные приборы	209
11.4.1. Общая классификация методов спектрометрии	210
11.5. Атомная спектроскопия	223
11.5.1. Общие положения	223
11.5.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия	225
11.5.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия	241
11.5.4. Атомно-флуоресцентная спектроскопия	248
11.5.5. Рентгеновская спектроскопия	250
11.5.6. Электронная спектроскопия	258
11.6. Молекулярная спектроскопия	267
11.6.1. Абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях	267
11.6.2. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния	282
11.6.3. Люминесцентная спектроскопия	297
11.6.4. Нефелометрия и турбидиметрия	315
11.6.5. Спектроскопия диффузного отражения	318
11.6.6. Калориметрические спектроскопические методы	323
11.7. Радиоспектроскопические методы	342
Вопросы	356

Глава 12. Масс-спектрометрические методы	364
12.1. Сущность метода	364
12.2. Анализ органических веществ	369
12.3. Элементный анализ	373
Вопросы	375
Глава 13. Методы анализа, основанные на радиоактивности	376
13.1. Радиоактивационный анализ	376
13.2. Методы изотопного разбавления	380
13.3. Методы, основанные на поглощении и рассеянии излучений, и чисто радиометрические методы	381
13.4. Мёсбауэровская спектроскопия	383
Вопросы	386
Глава 14. Термические методы	387
14.1. Термогравиметрия	387
14.2. Термический анализ	390
14.3. Термотитриметрия	393
14.4. Другие термические методы	395
Вопросы	397
Глава 15. Биологические методы анализа	398
Глава 16. Автоматизация и компьютеризация анализа	404
16.1. Различные подходы к автоматизации анализа	405
16.2. Лабораторные роботы	406
16.3. Автоматический анализ	408
16.4. Автоматизированный контроль технологических процессов	428
16.5. Компьютеризация анализа — общие вопросы	431
16.6. Управление и сбор данных	432
16.7. Первичная обработка данных	433
16.8. Интерпретация данных	437
Вопросы	446
Глава 17. Анализ конкретных объектов	447
17.1. Задачи и планирование анализа	447
17.2. Качественный и полуколичественный анализ	448
17.3. Металлы и сплавы	450
17.4. Высокочистые вещества	452
17.5. Геологические объекты	458
17.6. Объекты окружающей среды	459
17.7. Органические и биологические объекты	474
Вопросы	481
Литература	482
Предметный указатель	486

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,
Кузьменко Николай Егорович, Моросанова Елена Игоревна,
Плетнев Игорь Владимирович, Прохорова Галина Васильевна,
Рунов Валентин Константинович, Фадеева Валентина Ивановна,
Шеховцова Татьяна Николаевна**

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В 2 кн. Книга 2.

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Редактор *Т.С. Костян*
Художник *В.А. Дмитриев*
Художественный редактор *Ю.Э. Иванова*
Технический редактор *Л.А. Овчинникова*
Компьютерный набор и верстка *С.Ч. Соколовский*
Корректоры *В.А. Жилкина, Г.Н. Петрова*

ЛР № 010146 от 25.12.96. Изд. № X/E—200. Подписано в печать 26.01.99.
Формат 60x88¹/₁₆. Бум. газетн. Гарнитура «Пресс-Роман». Печать офсетная.
Объем 30,38 усл. печ. л. 30,38 усл. кр.-отт. 31,42 уч. -изд. л.
Тираж 8000 экз. **Заказ № 246**

Издательство «Высшая школа» 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., 29/14.

Отпечатано в ОАО «Оригинал», 101898, Москва, Центр, Хохловский пер. д. 7.

ISBN 5-06-003559-X



9785060035599

