



М
Х

И
И

И
М

И
И

Р
И

М. ОТТО

**Современные
методы
аналитической
ХИМИИ
(в 2-х томах)**

1 ТОМ

Перевод с немецкого
под редакцией А.В. Гармаша

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2003

М. Отто
Современные методы аналитической химии (в 2-х томах)
Том I.
Москва:
Техносфера, 2003. — 416с. ISBN 5-94836-014-8

Аналитическая химия, будучи наукой междисциплинарной, включает в себя множество разнообразных методов, использующих различные химические, физические, а в последнее время — и биологические явления.

Автор учебника сумел изложить разнообразные методы анализа — от классических до самых современных — с разных позиций, основанных на представлении об аналитическом процессе как процедуре извлечения информации из вещества. Книга, безусловно, будет полезной студентам университетов, изучающим химию, и специалистам-химикам.



© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469
Weinheim (Federal Republic of Germany)
© 2003, ЗАО «Техносфера»
перевод на русский язык,
оригинал макет, оформление

ISBN 5-94836-014-8
ISBN 3-527-29840-1 (нем.)

Содержание

Предисловие редактора перевода	7
Предисловие ко второму изданию	10
Предисловие	11
Глава 1.	
Основы аналитической химии	14
1.1. Предмет аналитической химии и ее общественная роль	14
1.2. Процесс анализа: пробоотбор, пробоподготовка, измерение, обработка результатов	22
1.3. Аналитические характеристики и статистические оценки: от точности до стоимости	34
1.4. Литература	43
Глава 2.	
Классические методы анализа	44
2.1. Химические реакции как основа процесса анализа	44
2.2. Использование кислотно-основных реакций в анализе	51
2.3. Применение реакций осаждения в гравиметрии, титриметрии и для маскирования	81
2.4. Реакции комплексообразования — не только для определения жесткости воды	94
2.5. Реакции окисления-восстановления в химических системах	109
2.6. Экстракция и ионный обмен: у колыбели хроматографии ..	121
2.7. Кинетические методы: количественная оценка протекания реакций во времени	139
2.8. Термические методы	146
2.9. Литература	150
Глава 3.	
Спектроскопические методы	151
3.1. Основы спектроскопии	151
3.2. Методы атомной спектроскопии	171
3.2.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия: поглощение света свободными атомами	180
3.2.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия: самый популярный многоэлементный метод анализа	195
3.2.3. Рентгеновская и электронная спектроскопия: возбуждение внутренних электронов	208



3.3. Методы оптической молекулярной спектроскопии.....	225
3.3.1. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния: молекула начинает колебаться	225
3.3.2. УФ-видимая спектроскопия: возбуждение валентных электронов молекулы.....	261
3.3.3. Флуоресцентная и фосфоресцентная спектроскопия: различие в продолжительности свечения.....	280
3.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ...	287
3.5. Масс-спектрометрия: идентификация молекулы по ее осколкам.....	308
3.6. Методы анализа, основанные на радиоактивности.....	330
3.7. Литература.....	339
Глава 4.	
Электрохимические методы.....	340
4.1. Основы электрохимических процессов.....	341
4.2. Кондуктометрия.....	353
4.3. Потенциометрия: измерение напряжения при отсутствии тока.....	357
4.4. Вольтамперометрия: обработка зависимостей силы тока от потенциала.....	374
4.5. Кулонометрия: применение закона Фарадея в анализе.....	401
4.6. Литература.....	405
Предметный указатель.....	406

Предисловие редактора перевода

В последние годы в области аналитической химии наблюдается столь бурный прогресс, что учебная литература уже с трудом поспевает за темпами ее развития. Постоянно возникают новые методы, зачастую основанные на достаточно сложных физических явлениях и высоких технологиях приборостроения. В этом море методов порой нелегко бывает сориентироваться даже специалисту, получившему высшее химическое образование лишь несколько лет назад. Остро ощущается необходимость издания своего рода «путеводителя» по различным методам химического анализа, учебного пособия, охватывающего всеядно как традиционные, так и современные методы и позволяющего читателю получить достаточно точное представление о современном состоянии дел, задачах и перспективах развития аналитической химии. Такие пособия — большая редкость даже во всемирном масштабе. На русском же языке подобная литература практически отсутствует.

Книга немецкого профессора Манниаса Отто «Современная аналитическая химия» как раз и является такого рода учебником. Она включает в себя два тома. В первом томе рассмотрены общие основы аналитической химии, химические, спектроскопические и электрохимические методы анализа — как вообще традиционные, так и вполне современные (например, ИК-спектроскопия в ближней области или двумерная спектроскопия ЯМР). Во втором томе читателю также ждет много интересного и полезного. В нем подробно рассмотрены различные варианты хромографических методов, ставших в настоящее время едва ли не самыми популярными методами химического анализа, современные методы математической обработки результатов химического анализа и, наконец, наиболее актуальные проблемы аналитической химии — автоматизация анализа, анализа материалов, биологических объектов и объектов окружающей среды.

Книга Манниаса Отто будет полезна всем, кто по роду своей деятельности так или иначе связан с проблемами химического анализа, контроля качества продукции, аналитического приборостроения, контроля и охраны окружающей среды, студентам, аспирантам и преподавателям химических вузов.

Предисловие ко второму изданию

Четыре года назад вышло первое издание моего учебника по аналитической химии. Я очень рад, что оно было встречено весьма позитивно. Особенно меня обрадовали мои многочисленные дополнения и интенсивные дискуссии по поводу написания. Я особенно благодарен за множество полезных замечаний Хельмуту Мюллеру (Мерзебург), Торстену Шмидту (Марбург) и Петре Кристек (Майнц).

В связи с обсуждением содержания книги у меня вскоре возникло желание переработать и дополнить ее текст. В результате этих усилий мне удалось в ходе успешного сотрудничества с издательством Wiley-VCH подготовить второе издание учебника.

Во многих университетах сейчас идет реформа преподавания химии. В частности, в Германии в качестве образца взята «вюрцбургская модель». Я также адаптировала второе издание учебника к содержанию «Основа курса аналитической химии» к этой модели. В первой главе изложены основы *аналитического процесса* и связанные с ним *фундаментальные понятия*. В ней же кратко обсуждены и некоторые специальные проблемы, например, связанные с контролем окружающей среды (см. также раздел 8.1). Необходимые сведения о методах *разделения и концентрирования* можно найти в разделах 2.6 (осаждение, экстракция, ионный обмен), 4.5 (электроосаждение), главе 5 (хроматографические и электрофоретические методы). К *методам определения*, изучаемым в основном курсе, относятся гравиметрия (раздел 2.3), титриметрия (разделы 2.2–2.5), электрохимические методы (глава 4), атомная спектроскопия (раздел 3.2), молекулярная оптическая спектроскопия (раздел 3.3), ЯМР-спектроскопия (раздел 3.4), масс-спектрометрия (раздел 3.5), методы, основанные на радиоактивности (раздел 3.6), а также ферментативные и иммунологические методы (раздел 3.3). В книге рассмотрены также основы химометрики (глава 6) и обеспечения качества результатов анализа (раздел 8.4).

С удовлетворением отмечаю, что по своему содержанию книга соответствует учебным планам всех вузов, преподающих инструментальные методы анализа. Таким образом, круг ее потенциальных читателей достаточно широк.

Хочу выразить надежду, что второе издание учебника найдет столь же живой отклик, что и первое.

декабрь 1999 г.

Маттиас Остро

Предисловие

Своим возникновением эта книга обязана необходимости ближе познакомиться студентов-химиков и вообще всех студентов, изучающих аналитическую химию, с современным состоянием дел в этой дисциплине. В ходе своих лекций, семинарских и практических занятий я в последнее время все чаще задавал себе вопрос: какой учебник, охватывающий все разделы аналитической химии, рекомендовать студентам? В моем распоряжении имелись, главным образом, либо учебники, посвященные обновкам аналитической химии, либо такие, которые описывают лишь инструментальные методы. В принципе по инструментальным методам есть хорошие американские учебники, однако мне бы не хотелось, чтобы студенты обучались по англоязычной литературе, но крайней мере, там, где преподавал я сам: в Лейпциге, Вене, Мюнхене и Фрайберге.

Еще один аргумент в пользу написания этого учебника — бурное развитие, которое аналитическая химия получила в последние десятилетия. Необходимо донести до учащегося действительно самое важное и актуальное, освободить курс от устаревшего балласта. Так, уже в скором будущем вряд ли хоть один студент столкнется с использованием фотопластинок в атомно-эмиссионном анализе. В то же время и век гениальной инженерии каждый студент должен иметь хотя бы некоторое представление о методах иммунного анализа.

Дополнительный импульс к написанию книги и мне придали желания углубленно изложить некоторые сквозные идеи аналитической химии. Так, я обнаружил, что в своем лекционном курсе многократно возвращался к равновесиям в растворе угольной кислоты. Впервые я упомянул о них в общей части курса при обсуждении кислотно-основного титрования, затем — в связи с определением карбонатной жесткости воды, далее — говоря о сенсифицированных электродах, потом — в лекции, посвященной аналитической химии окружающей среды (в связи с оценкой величины рН кислотных дождей) и т.д. Аналогично обстояло дело и с важным распределением Пернета или с обсуждением кинетических явлений (например, для объяснения размывания хроматографических пиков). Перечень подобных примеров (который легко может быть продолжен) ясно показывает, какого рода информациятакие проблемы призвана запечатлеть эта книга.

Учебник состоит из восьми глав. Первая глава вводит читателя в мир *основ аналитической химии*. Изложение общих принципов аналитического процесса и фундаментальных аналитических характеристик сопоставлено по возможности в самое начало для того, чтобы с их помощью в дальнейшем характеризовать конкретные методы анализа и области их приложения.

Вторая глава посвящена *классическим методам анализа*. В ней, с одной стороны, излагаются основные положения аналитической химии, связанные с протеканием химических реакций, а с другой – обсуждаются конкретные методы анализа, непосредственно основанные на химических превращениях. К ним относятся методы гравиметрии и титриметрии, в основе которых лежат химические равновесия различных типов (кислотно-основные, комплексообразования, окислительно-восстановительные, осаждение), а также методы, основанные на протекании реакций во времени (кинетические методы).

В третьей главе читатель знакомится со *спектроскопическими методами*. Общие основы спектроскопии изложены на примере оптических методов с использованием понятия электромагнитного спектра. Подробно обсуждаются методы атомной спектроскопии: атомно-абсорбционная, атомно-эмиссионная и рентгенофлуоресцентная. Затем следует раздел, посвященный методам оптической молекулярной спектроскопии – фотометрии в УФ-видимой области и люминесцентной спектроскопии. Не менее подробно обсуждаются и методы вращательной и колебательной спектроскопии в ИК области. Глава, посвященная спектроскопии, содержит также разделы, посвященные методам ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и масс-спектрометрии. Завершает главу знакомство с методами, основанными на явлениях радиоактивности.

Наряду с классическими, спектроскопическими и хроматографическими методами, одним из основных аналитической химии являются *электрохимические методы*, описанные в четвертой главе. На основе общих электрохимических принципов изложены методы кондуктометрии, потенциометрии, вольтамперометрии и кулонометрии. В этой же главе кратко обсуждаются вопросы электрохимического детектирования в хроматографии и принципы действия электрохимических датчиков (сенсоров).

Пятая глава посвящена *хроматографии*. Известно, что в настоящее время с помощью хроматографии выполняется около 60% всех анализов. В связи с этим хроматографические методы описаны в книге достаточно подробно. Специальные разделы посвящены газовой и

жидкостной хроматографии, в том числе плоскостной (бумажной и тонкослойной), а также таким современным методам, как сверхкритическая флюидная хроматография и капиллярный электрофорез.

Шестая глава посвящена компьютерным методам обработки аналитических данных и обеспечения качества результатов анализа, объединяемым под понятием *экометрики*.

Методы автоматизации анализа и контроля производственных процессов, а также использование химических датчиков составляют содержание седьмой главы *«Автоматизация анализа и производственных процессов»*.

В следующей, восьмой, главе рассмотрены некоторые специальные вопросы аналитической химии: контроль окружающей среды, химический анализ в материаловедении и биологии, обеспечение качества результатов анализа. *Приложения* содержит обширные массивы цифровых данных. Завершает книгу *предметный указатель*.

Основная задача книги — изложение теоретических основ и возможностей практического применения различных аналитических методов. Читатель должен получить представление об аналитической химии как о «химической информатике», о том, как решать ту или иную аналитическую задачу с помощью равнообразных методов, руководствуясь общими принципами химического анализа. Эта книга ни в коем случае не является практическим руководством. Для получения подробной информации методик анализа следует обращаться к соответствующим практическим руководствам, а также к официально утвержденным методикам.

Хотя эта книга в первую очередь предназначена в качестве учебника для университетов и других вузов, при ее написании я исходил из того, что она может быть использована и для *самостоятельного повышения квалификации* всеми исследователями, так или иначе связанными с химическим анализом.

Сейчас материалы к этой книге составляют файлы общим объемом двадцать мегабайт. Я прекрасно отдаю себе отчет в том, что они никогда не будут приведены в полностью завершённое состояние. Тем не менее я каждый день стараюсь их пополнять и исключать из них лишнее. Многое из того, что написано в книге, я уже изменил. Хотя я и значусь в качестве единственного автора книги и лично напечатал все ее 650 страниц, ее выходом в свет я во многом обязан своим коллегам-аналитикам, их замечаниям, разнообразным дискуссиям с ними. Несомненно, внесшим свой вклад в успех этой книги, я выражаю здесь свою благодарность.

Январь 1995 г.

Маттиас Отто

ГЛАВА I

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I.1. Предмет аналитической химии и ее общественная роль

История

Современная химия включает в себя химическую теорию, химический синтез, химическую технологию и аналитическую химию. Уже в самых ранних химических исследованиях виден аналитический аспект. В ходе переработки полурных ископаемых, получения лекарств, поисков «эликсира жизни» или попыток превратить неблагородные металлы в золото всецело необходимо было разделять, разлагать и, наконец, определять. В ходе общего развития химии развивалась и техника химико-аналитического эксперимента. Уже к XIX веку аналитическая химия сформировалась как вполне самостоятельная отрасль химии. Один из ее представителей, Я. Верцелиус (1779-1848), писал:

В ходе качественного анализа необходимо установить, какие из веществ, которые, как можно предположить, поддерживаются в образце, действительно в нем находятся, и одновременно доказать, что никаких других веществ в нем нет.

Уже в 1823 г. К. Пфафф издал «Пособие по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, экономистов и рудоплавателей». В 1894 г. В. Отвальд публикует книгу «Теоретические основы аналитической химии». В ней он впервые описывает многие явления аналитической химии с точки зрения физической химии — дисциплины, бурно развивавшейся в то время. Сейчас физико-химические основы составляют лишь один из разделов аналитической химии. Помимо них, для аналитической химии важное значение имеют основы неорганической химии, например, в связи с проблемами элементного анализа. Хроматографическое определение органических веществ было бы невозможно без использования

теоретических представлений органической химии. В связи с развитием в середине XX века высокоэффективных спектроскопических и хроматографических методов потребовалось использовать в аналитической химии многие идеи из области физики, измерительной техники, информатики, материаловедения, а в последнее время также биологии и генной инженерии.

Таким образом, аналитическая химия в настоящее время представляет собой междисциплинарную отрасль знаний. Она в значительной степени определяет общий прогресс в науке, технике, медицине. Она необходима для производства как сверхбольших интегральных схем, так и продуктов питания, лекарств и другой промышленной продукции. Методы химического анализа применяются в клинических испытаниях, для контроля качества питьевых, природных, сточных вод, для определения следов пестицидов или тяжелых металлов в почвах. В них пуждаются археологи и музейные работники, например, для установления подлинности произведений искусства или древних кладов.

Аналитик как «ученый-детектив»

Первоначально задачи аналитической химии ограничивались установлением *состава веществ* или главных компонентов в их смесях. Затем появились методы, позволяющие определять *следовые*, т.е. весьма незначительные, количества элементов или химических соединений. Круг задач аналитиков стал включать в себя и установление *структуры* молекул или твердых тел. Сейчас перед аналитической химией стоят также задачи *контроля производственных процессов* и состояния *окружающей среды*, разработка соответствующих систем анализа и химических датчиков.

Задачи аналитической химии можно сформулировать следующим образом:

Аналитическая химия занимается разработкой методов, аппаратура и общей стратегией исследования качественного и количественного состава веществ и отдельных химических компонентов, а также их пространственной структуры и изменения во времени.

Предмет исследования аналитика называется *образцом (пробой)*. Это может быть, к примеру, сточная вода, сталь или объект неизвестной химической природы.

Прежде чем приступить непосредственно к анализу образца, необходимо четко сформулировать *цели анализа*. Необходимо, в частности, ответить на следующие вопросы.

- **Что следует проанализировать?** Иными словами, что представляет собой *объект анализа*? В простейшем случае это может быть индивидуальное химическое соединение, строение которого необходимо установить. Однако, если речь идет о более сложном образце — промышленном материале, почве, воздухе, — необходимо прежде всего решить, как произвести *отбор пробы* и как обеспечить ее *представительность*.
- **Какую информацию следует получить в результате анализа?** Требуется ли установить состав образца в целом или строение его поверхности? Следует ли проводить полный анализ раствора или можно ограничиться измерением его значения pH?
- **Зачем производится анализ?** Предполагается ли на основе его результатов наложить штраф на промышленное предприятие или необходимо установить, превышена ли предельно допустимая концентрация диоксинов в окружающей среде? Или заказчик вообще не знает, для чего ему нужны будут результаты анализа?

Таким образом, аналитик не только разрабатывает методику и выполняет собственно анализ. Его участие необходимо в процессе *выставления конкретной задачи*, при *выборе* и *интерпретации* результатов. При выполнении анализа приходится идти на своего рода компромиссы, поскольку ни одна лаборатория не располагает полным набором всевозможного оборудования. Методические возможности аналитика неизбежно ограничены имеющимся оборудованием, опытом работы лаборатории и квалификацией персонала.

Сферы задач аналитической химии

Согласно определению, данному выше, рассмотрим основные классы задач, решаемых аналитиками. Если требуется установить состав образца, это означает, что необходимо определить содержащиеся в нем элементы либо химические соединения. В соответствии с этим различают *элементный анализ* и *вещественный анализ*. Для установления структуры молекул или твердых тел используют термин *структурный анализ*. Динамическое поведение веществ в хи-

де признающего действия процесса — предмет исследования *признающего процесса*.

Элементный и вещественный анализ

Состав образца можно исследовать как с точки зрения *природы*, так и *количество* содержащихся в нем химических компонентов.

Качественный анализ

Процесс установления состава образца с точки зрения **природы** содержащихся в нем компонентов называется *качественным анализом*. Результат качественного анализа — ответ «да/нет»: содержится рассматриваемое вещество либо элемент в пробе или не содержится. В классическом курсе неорганического качественного анализа дан ответ на этот вопрос используют схему разделения, завершающуюся обнаружением отдельных элементов с помощью соответствующих химических реакций. В настоящее время вопросы качественного анализа возникают прежде всего в связи с обнаружением следовых количеств веществ: примесей в полупроводниковых материалах, загрязнений в воздухе, лекарственных препаратов в биологических объектах или побочных продуктов в образцах химической продукции.

Основание для принятия решения о наличии компонента в образце — *величина сигнала* *своего сигнала*. В простейшем случае эффекты, связанные с наличием компонента, можно наблюдать визуально, например, появление черной окраски осадка сульфида при обнаружении меди действием сероводорода. Если окраска достаточно интенсивна, можно сделать вывод о том, что данный элемент в пробе присутствует. Мы как бы сравниваем окраску образца с какой-то подразумеваемой цветовой шкалой. Подобные шкалы действительно существуют и могут быть использованы в методах полуквантитативного и количественного анализа, в том числе инструментальных.

Таким образом, различие между качественным и количественным анализом достаточно условное. Можно трактовать качественный анализ как разновидность количественного, когда оценка величины сигнала производится *достаточно грубо*, приближенно.

Для надежного доказательства наличия или отсутствия компонента в пробе необходим *объективный критерий*. Таким может служить предел обнаружения компонента данным методом (раздел 1.3). *Предел обнаружения* — это наименьшее количество или

концентрация компонента, которое еще может быть обнаружено с помощью данной методики. А поскольку соответствующая концентрация может быть установлена только с помощью градуировки, то выходит, что для объективного решения вопроса о наличии или отсутствии компонента в пробе необходим количественный анализ.

Подчеркнем, что результат качественного анализа зависит от *возможностей выбранной методики*. Если, к примеру, в ходе систематического качественного анализа при действии сероводорода не наблюдается черного осадка, это не свидетельствует о том, что меди в образце нет вообще. Это означает лишь, что ее содержание ниже, чем предел обнаружения для данной методики. Для обнаружения (и определения) более низких содержаний можно использовать, например, методы атомной спектроскопии, описанные в разделе 3.2. Но и при использовании этих методов отрицательный результат по-прежнему свидетельствует не об абсолютном отсутствии меди, а лишь о невозможности ее обнаружить выбранным методом.

На практике применение той или иной методики качественного анализа зависит от конкретной задачи. При этом никогда не ставится вопрос о доказательстве *возможного* отсутствия некоторого элемента или соединения, а лишь о том, превышает ли его содержание ту или иную границу. В соответствии с этим и выбирают конкретную методику.

Количественный анализ

Задача количественного анализа — определить **количество** элемента или соединения. Вместо абсолютного количества нас может интересовать *концентрация* (при анализе растворов) или *массовая доля* (при анализе твердых проб).

В основе количественного анализа лежит *точное измерение величины аналитического сигнала*. В простейшем случае аналитическим сигналом может служить масса (в гравиметрическом методе) или интенсивность окраски. Но бывает, что измерению сигнала предшествует некая сложная процедура, например, возбуждение атомов элемента с помощью лазера.

Следует различать методы, основанные на измерении интенсивности сигнала в единственной измерительной позиции (например, измерение светопоглощения при одной длине волны), и методы, в которых используют несколько измерительных позиций (регистрация полного спектра поглощения в оптических методах анализа). Методы первой группы называют *одномерными*. Они пригодны лишь для однокомпонентного анализа. Методы, использующие несколько из

мерительных позиций, называются *двумерными*. Их можно использовать и для многокомпонентного анализа (рис. 1.1).

Как правило, *классические методы* такие, как гравиметрия и титриметрия (глава 2), являются одномерными. К двумерным методам относятся многие *инструментальные*: спектроскопические, хроматографические, электрохимические (главы 3-5). Данные, полученные с помощью двумерных методов, можно представить в виде кривой на плоскости. При этом одна (вертикальная) ось координат этой плоскости соответствует величине (*интенсивности*) аналитического сигнала. Вторая (горизонтальная) ось в спектроскопии соответствует *длине волны* (или *энергии фотона*), в хроматографии — *времени*, в электрохимических методах — *потенциалу* или *силе тока*.

Путем сочетания двумерных методов анализа можно получить *трех- и многомерные* методы (см. раздел 5.5).

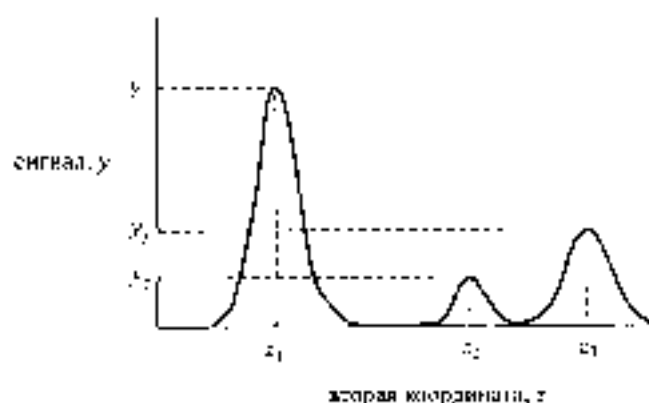


Рис. 1.1. Качественная и количественная информация, извлекаемая из результатов двумерного метода анализа.

Обычно кривые, полученные с помощью двумерных методов, содержат отдельные пики (хроматография, электрохимические методы) или *полосы* (спектроскопия) (рис. 1.1). *Положение* максимума пика или полосы дает качественную информацию о природе соответствующего элемента или соединения. Высота или площадь пика (полосы) несет количественную информацию и используется для определения содержания соответствующего компонента.

Структурный анализ

Задача структурного анализа — определение *пространственно-расположения* и *порядка связи* атомных фрагментов искомого уровня, составляющих вещество. При синтезе нового химическо-

го соединении представляет интерес установление структуры его отдельных молекул. При разработке новых материалов необходимо исследовать структуру *твердого тела*.

При исследовании молекул необходимо прежде всего установить их состав, выделить, из каких атомов или структурных фрагментов состоит молекула (получить качественную информацию). Далее необходимо установить конфигурацию и конформацию молекулы (количественный аспект структурного анализа). Под *конфигурацией* молекулы здесь понимается порядок, в котором в пространстве связаны между собой ее структурные фрагменты. Этот порядок позволяет, в частности, отличить один изомер от другого (рис. 1.2). Изомеры можно различить, например, с помощью метода ЯМР (раздел 3.4).

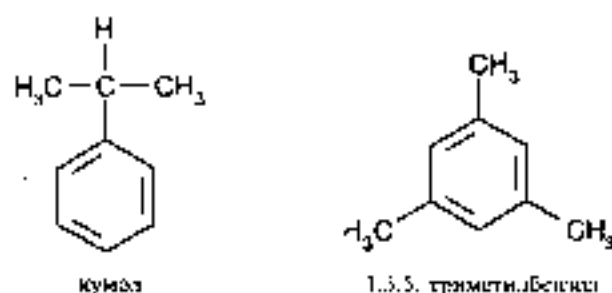


Рис. 1.2. Изомерные углеводороды общей формулы C_6H_8 .

Найденную конфигурацию следует уточнить, поскольку одни и те же структурные фрагменты, связываясь друг с другом в одном и том же порядке, могут образовать несколько разных молекул, которые невозможно превратить друг в друга без разрыва и нового замыкания химических связей. Такие молекулы мы называем *конформерами*, а структуру конкретного конформера — *конформацией* (рис. 1.3).

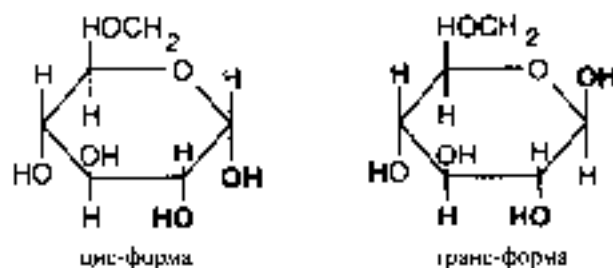


Рис. 1.3. Конформеры циклической формы глюкозы с различным расположением OH-групп.

Для точного установления пространственных координат отдельных структурных фрагментов молекулы служат методы *дифракции*

ректангольные лучей и засмектарные частлац. В данной книге эти методы не рассматриваются.

Распределительный анализ

До сих пор при обсуждении методов количественного анализа мы предполагали, что их задача — определение *среднего* содержания элемента или соединения в пробе. Иными словами, объектом анализа служила вся проба. Если же, например, необходимо выяснить, каким образом элемент добавки распределен в образце полупроводникового материала, то такие методы не годятся. В подобных случаях при анализе твердых тел необходимо использовать методы *распределительного анализа*. С их помощью можно исследовать распределение элемента по *поверхности* образца (рис. 1.4), по его глубине или, в целом, по *всему объему* твердой пробы (раздел 8.2).



Рис. 1.4. Неравномерное распределение элемента на поверхности материала.

Производственный анализ

В ходе производственного анализа необходимо постоянно контролировать макроскопические *показатели* вещества или *производственные процессы* в целом. Таким образом, в качестве независимой переменной выступает время: здесь проявляется *динамический* характер аналитической химии. В зависимости от характера процесса для одного анализа может потребоваться время от *менее чем минуты* до *нескольких часов*. Если это время достаточно велико, пробу можно отправлять в лабораторию и анализировать обычным образом. Специальные решения необходимы, если промежуток между двумя последовательными анализами (*временное разрешение*) не должен превышать *двух минут*. В этих случаях можно использовать, например, *автоматическую пробу* (на металлургических предприятиях). Измерения непосредственно в ходе процесса можно осуществлять с помощью *лазерных датчиков* (рис. 1.5), подробнее рассматриваемых в разделе 7.2.

Существуют разные классификации методов анализа, позволяющие позднее назвать суть аналитической химии. В данной книге мы будем основываться на характере *аналитического процесса* и

познакомимся со связанным с ним *методическим* арсеналом современных аналитических методов и вытекающими отсюда их возможными областями применения.

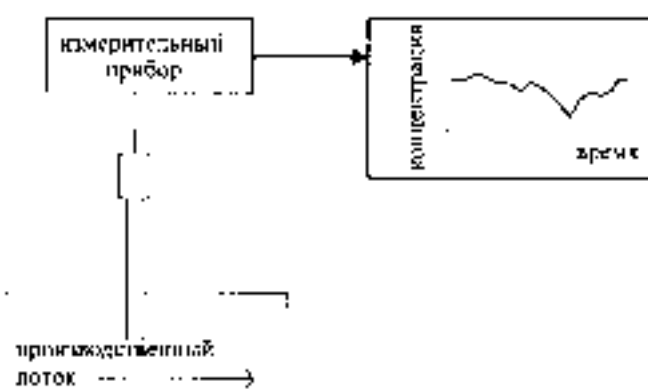


Рис. 1.5. Анализ проводимости лотка при помощи химического датчика

1.2. Процесс анализа: пробоотбор, пробоподготовка, измерение, обработка результатов

Как практически выглядит процесс решения аналитической задачи? Например, предприятие собирается инвестировать новое строительство и нуждается в заключении о качестве почвы. Задача аналитика — исследовать качество почвы в месте предполагаемого строительства. Совместно с заказчиком он должен решить, какие компоненты требуется определить в почве, какие общепризнанные, надежные методики анализа для этого следует применить, какие, возможно, в них следует внести изменения и в какой форме представить результаты.

Точная постановка аналитической задачи — необходимое условие того, что результаты анализа будут применимы с пользой для дела.

Затем начинается собственно аналитическая работа. Необходимо отобрать пробу почвы и подготовить ее для анализа. Подготовленную пробу следует проанализировать с помощью выбранной методики. В заключение следует обработать полученные результаты и представить их в отчете.

Стандартная схема *процесса* анализа начинается с преобразования задачи в форме, поставленной *потребителем*, в собственно анали-

техническую задачу. Затем следует на объекте исследования, в данном случае почвы, отобрать пробу. После этого следует стадия прободготовке и затем измерения. Завершает процесс анализа обработка результатов, их сведение воедино, представление в отчете и передача потребителю (рис. 1.6).

Следует различать принцип анализа, метод анализа и методику анализа.

Принцип анализа — это некоторое явление природы, которое может предоставить аналитику интересующую его информацию. Типичные примеры — взаимодействие электромагнитного излучения с веществом применительно к спектроскопии или внешнее взаимодействие нейтронов в хроматографии. При этом следует понимать, какой именно конкретный тип взаимодействия может дать требуемую информацию о данной пробе. Применительно к процессу анализа принцип анализа можно характеризовать согласно способу измерения.

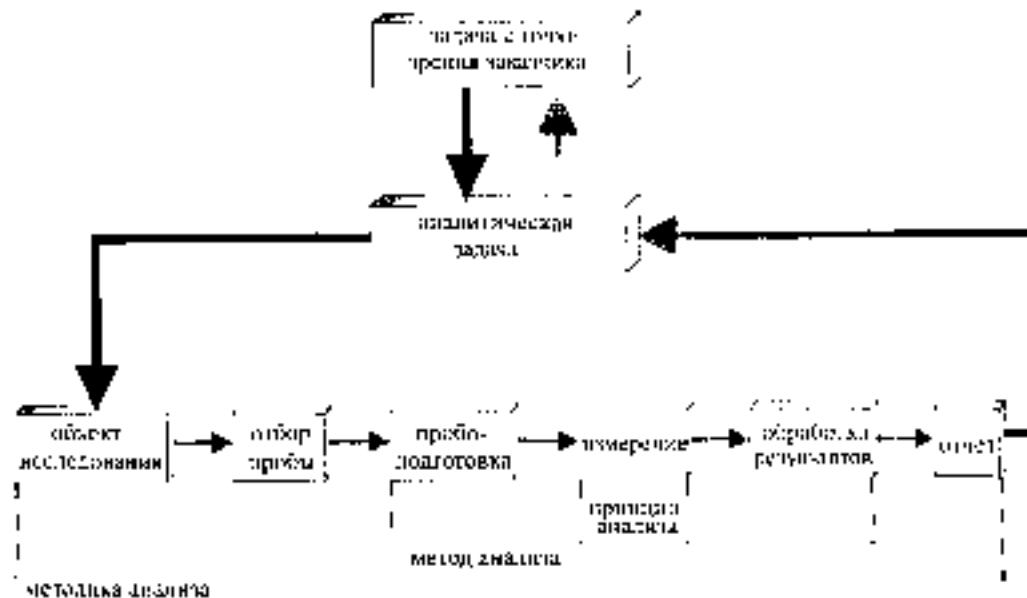


Рис. 1.6. Общая схема процесса анализа.

Метод анализа характеризует ход анализа с точки зрения его важнейших стадий в соответствии с тем или иным принципом анализа. В частности, метод анализа определяет характер и способ прободготовке и обработки результатов при анализе: определенности типа пробы и определения в ней того или иного компонента.

Методика анализа — это полное описание всего хода анализа. В ней в форме подробных прописей оговариваются все детали анализа, включая отбор пробы и представление результатов. Особенно

строгие требования предъявляются к описанию *стандартов* *методов* (раздел 8.4).

Рассмотрим подробнее важнейшие стадии процесса анализа: *отбор* пробы, *пробоподготовку*, *измерение* и *обработку* результатов.

Отбор пробы

Успех химического анализа в решающей мере зависит от качества отбора пробы. Мы рассмотрим главным образом отбор пробы для определения предельно допустимых компонентов в образце, например, свинца в листьях или глюкозы в крови. Проба должна удовлетворять ряду требований.

Во-первых, она должна быть **представительной** по отношению к объекту анализа. Это предполагает, что проба должна быть *гомогенной*, а если она не гомогенна, то ее следует гомогенизировать. В качестве примера можно сказать, что для анализа руды с размером зерен порядка 1 мм следует отобрать не менее 8 кг пробы, чтобы ее можно было сделать действительно гомогенной и представительной. Кроме того, пробу следует отбирать в нужное время и в нужном месте. *Время отбора* пробы может определяться временем года или суток, а при отборе биологических проб существенно зависит от биоритмов исследуемого пациента. *Место отбора пробы* может играть большую роль, например, при исследовании геологических материалов или растений (очень важно, какие части растений анализировать — листья, корни, цветы и т.д.).

Во-вторых, проба не должна содержать **никаких загрязнений** — ни из устройства пробной отборки, ни из материала контейнера, ни из воздуха, ни из консервирующего реактива.

В-третьих, вплоть до выполнения анализа проба должна быть **устойчивой**. Для этого не всегда приходится специально **консервировать**. Из нее не должны выделяться никакие вещества, и никакие вещества не должны проникать внутрь пробы. Следует также предотвращать протекание возможных химических (окисление, восстановление) или биохимических (с участием бактерий) реакций. Ход транспортировки и хранения пробы следует точно документировать.

В-четвертых, проба должна быть представлена в **количестве**, достаточном для анализа. При исследовании вод и минерального сырья отбор достаточного количества пробы не представляет проблем. Однако совершенно иначе обстоит дело, например, при анализе крови у младенца или изделия микроэлектроники.

Количество пробы, отбираемой для анализа, определяется погрешностями пробовозборки и требуемой точностью результатов (рис. 1.3). Чем выше погрешность пробовозборки и чем выше требования к точности, тем больше должна быть проба.

Разумеется, каждая проба должна быть *предварительно*, а все действия с ней – *аэробноокисляемые*. Путаница в этих вопросах может привести к крайне неприятным последствиям.

Отбор проб газов, жидкостей и твердых тел

Газы и жидкости изначально представляют собой однородные объекты. Поэтому отбор таких проб осуществлять намного проще, чем твердых тел, которые, как правило, гетерогенны.

Отбор проб жидкостей

Отбор жидкой пробы фактически сводится к помещению ее в закрытый сосуд из стекла, кварца или полипропилена. Чтобы избежать нежелательных фотохимических превращений, часто используют сосуды из темного стекла.

Жидкие пробы можно консервировать физическим способом, охлаждая их до $2 - 5^{\circ}\text{C}$ или замораживая до $-15 - -20^{\circ}\text{C}$. Для химической стабилизации проб воды их часто подкисляют до значения pH ниже 2 или добавляют специальные консервирующие реактивы, например, хлорид ртути для предотвращения биохимических процессов.

Отбор проб газов

При отборе проб воздуха и других газов следует исходить из того, требуется ли анализ самой *газовой фазы* или содержащихся в ней *аэрозольных веществ*, например, частиц пыли.

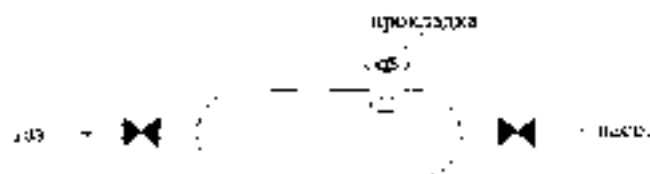


Рис. 1.7. Устройство для отбора проб газа.

Для непосредственного отбора пробы газа служит устройство, изображенное на рис. 1.7. Газ, подлежащий анализу, прокачивается насосом в течение определенного времени через сосуд, который после этого закрывают. Отбор проб из этого сосуда можно осуществ-

ствить через вентили или с помощью шприца через прокладку (из силиконовой резины).

Газы, *поглощаемые жидкостями*, можно удалять, пропуская их через каналы или пористой стеклянной фильтры (рис. 1.8). При использовании стеклянного фильтра достигается более полное поглощение газа вследствие меньшего размера пузырьков, образующихся в этом случае.



Рис. 1.8. Поглощение газов жидкостями.

Для отбора проб воздуха в полевых условиях используют *адсорбирующие патрончики* разнообразных конструкций (рис. 1.9). Газы или пары, содержащиеся в воздухе, адсорбируются на активной поверхности адсорбента. Для анализа их смывают подходящим растворителем. В частности, пары бензола можно эффективно адсорбировать на активированном угле.

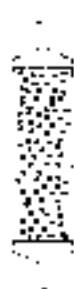


Рис. 1.9. Адсорбирующий патрончик.

Для сбора взвешенных частиц и аэрозолей можно использовать *фильтры* (рис. 1.10). В качестве материалов фильтры обычно используют тефлон или стекло. При этом собираются все частицы независимо от их размера. Для *фракционирования пробы* используют *каскадные фильтры* (или факторы). Ток воздуха проходит через каскадный фильтр, содержащий систему засадок с раз-

ным диаметром отверстия. Таким образом, частицы сортируются по их размеру. Для снятия частиц с фильтра используют кислотное разложение, вымывание или экстракцию, например, в аппарате Соколета.

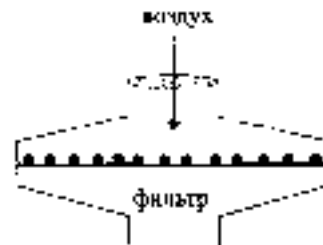


Рис. 1.10. Фильтр для отбора взвешенных частиц из воздуха.

Отбор твердых проб

Твердые тела лишь в редких случаях (например, стекло) являются однородными. Руды, горные породы, суспензии, шихты, таблетки или промышленные материалы всегда в большей или меньшей степени неоднородны. В общем случае, чем более *неоднороден* объект, тем *больше* должна быть отбираемая проба. Для гомогенизации пробы ее *размывают*, *растворяют* или *размалывают*, а также *сплавляют* в стеклообразную массу (см. далее, «Пробоподготовка»).

Очень часто погрешность пробовзвешивания превосходит погрешности всех последующих стадий анализа. Во обязательном порядке учитывать при оценке общей погрешности результатов анализа (см. «Распространение погрешностей», раздел 1.3).

Диапазоны количеств пробы и определяемого компонента

Динамический диапазон — это диапазон, в котором наблюдается функциональная зависимость между концентрацией (массой) и аналитическим сигналом.

В количественном анализе необходимый размер пробы зависит от диапазона определяемых содержаний компонента. Так, например, гравиметрическим методом можно определять миллиграммовые количества. Диапазон от наименьшего до наибольшего содержания, определяемого данным методом, называется *рабочим диапазоном*. Диапазон количества определяемого компонента, m_d , называемый *абсолютным*, и диапазон количества матрицы, m_M , в сумме составляют *диапазон количества пробы* F :

$$F = m_d + m_M \quad (1.1)$$

Масса пробы может заменяться от макроскопических величин до наногرامмов и менее (рис. 1.11). Проба может представлять собой как глыбу руды, так и микровключения в образце сплава.

Диапазон содержания компонента представляет собой отношение количества компонента к количеству пробы:

$$G = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad (1.2)$$

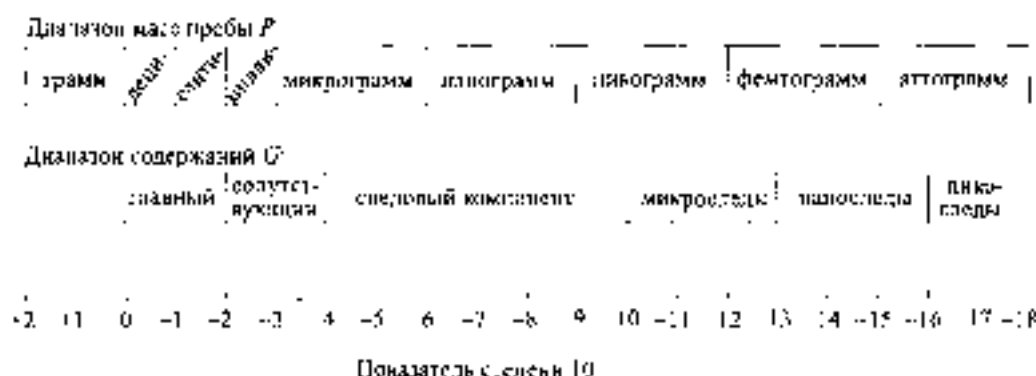


Рис. 1.11. Диапазон значений масс пробы и содержания компонента.

Как правило, содержание *макрокомпонентов* в твердом образце выражают в виде отношения г/г (кг/кг) или массовых процентов. Диапазон их содержания составляет от 0,01 до 1 г/г, т.е. от 1 до 100%. Содержание *сопутствующих компонентов* составляет порядка 0,0001–0,01 г/г (0,01–1%). Если содержание компонента ниже 0,01%, он называется *следовым*; в предельном случае это может быть единственный атом. Содержание следовых компонентов удобно выражать в следующих единицах:

- 1 ppm (англ. part per million, часть на миллион) = $\frac{1}{10^6}$, т.е. 10⁻⁴%.
- 1 ppb (англ. part per billion, часть на миллиард) = $\frac{1}{10^9}$, т.е. 10⁻⁷%.
- 1 ppt (англ. part per trillion, часть на триллион) = $\frac{1}{10^{12}}$, т.е. 10⁻¹⁰%.

Концентрации определяемого компонента выражают, согласно системе СИ, как массу (г/л, кг/л) или через количество вещества (моль/л, сокращенно М).

Пробоподготовка

Следующий этап процесса анализа состоит в подготовке пробы к измерению. Для этого используют *физические* приемы, а также перевод пробы в раствор путем ее *растворения*, *разложения*, *плавления*

или окислов. Часто определяемый компонент (*аналит*) приходится отделять от сопутствующих компонентов, *матрицы*. При определении следовых количеств столь же часто приходится прибегать к *концентрированию*.

Физические методы пробоподготовки

При пробоподготовке наиболее распространены следующие физические приемы: *удаление влаги*, *измельчение* и *обработка поверхности*.

Для **удаления влаги** на образце можно использовать простое *высушивание на воздухе*, например, высушивание слоя почвы толщиной 1–2 см. Высушивание на воздухе может, однако, занять несколько суток. Очень используют *высушивание* при 105°C (германский стандарт DIN 38414, часть 2). При этом может также происходить потеря массы вследствие удаления газов и испарения части пробы. Этого можно избежать, если проводить *вакуумное высушивание* и заморозенном состоянии, при температурах до –85°C. При этом проба распыляется и ее поверхность значительно увеличивается. Вследствие этого пробы, высушенные методом вакуумной сушилки, часто весьма гигроскопичны.¹

Для **измельчения** твердых проб служат *мельницы*, в которых проба превращается в порошок с определенным размером частиц (обычно менее 0,1 мм). Чтобы предотвратить загрязнения, детали мельниц изготавливают из твердого инертного материала — например, агата или корунда. Для отбора фракций порошкообразных материалов с определенным размером частиц используют *сито*.

Для непосредственного анализа твердых проб их *разделение на фракции* часто бывает столь же необходимо, как и обработка поверхности. Например, при анализе металлов их поверхность *шафруют* или *полируют*.

Растворение, разложение, плавление и элюирование

Эти способы пробоподготовки применяют для перевода твердой пробы в раствор, который часто бывает необходим для последующих аналитических операций, а также вымывания из образца определенных компонентов.

Для **растворения** твердых проб используют воду, кислоты (например, для растворения металлов и сплавов), щелочные растворы или органические растворители (см. практические руководства).

Элюирование (масс-спектрометрия) — характерный прием при анализе почв. Например, твердый образец массой 100 г смешивают

с 1 л воды, встряхивают в течение 24 ч, отделяют нерастворившуюся часть, а раствор анализируют.

Разложение (вскрытие) проб проводят при нормальном и повышенном давлении, а также используют «сухое» разложение (рис. 1.12). В *открытых системах* для разложения используют жидкие реагенты, обычно окислители или восстановители (см. практические руководства). Например, разложение проб почв и дошных отложений для определения в них металлов можно проводить путем кипячения с царской водкой с обратным холодильником. Поскольку *разлагающий реагент* берется в большом избытке, к его чистоте предъявляются повышенные требования.

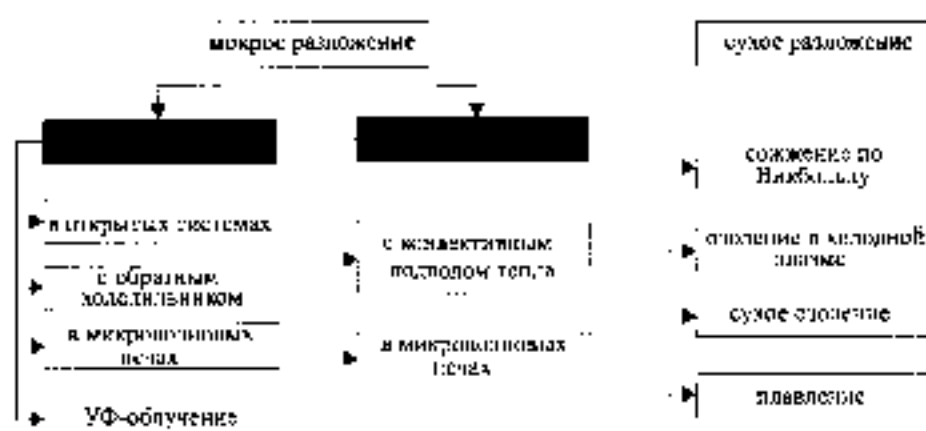


Рис. 1.12. Обзор методов разложения пробы.

Для разложения можно использовать *микроволновые печи*, излучающие обычно при 2,45 ГГц, или *УФ-излучение* ртутной лампы высокого давления. В последнем случае к пробе обычно добавляют небольшие количества пероксида водорода и кислоты.

Биологические материалы, продукты питания, пластмассы, угли, смазочные масла требуются разлагать в особо жестких условиях. Для этого используют *методы разложения при повышенном давлении*. В устройстве Кларна (рис. 1.13) твердая проба пребывает в течение нескольких часов в автоклаве в атмосфере азота под давлением 13 МПа при температуре до 320°С в контакте с концентрированной азотной кислотой. По окончании процесса и охлаждения пробы в кварцевом сосуде для разложения остается давление порядка 2 МПа. При сбавлении избыточного давления из сосуда удаляется азот, диоксид углерода, оксиды азота и остается прозрачный раствор, окрашенный в темно-зеленый цвет за счет остаточных количеств растворенных оксидов азота.

Разложение под давлением можно ускорить, если использовать микроволновые печи. Однако полного разложения при этом может оказаться ниже.

Помимо применения жидких реagensов, для разложения используют и «сухие» способы, например, сжигание пробы или ее плавление. Для элементного анализа органических веществ пробу можно сжигать в токе кислорода при 950°C (раздел 8.1). Органические вещества, экстрагируемые петтаном или гексаном, можно полностью сжечь в кислородно-водородном пламени методом Викальда. При анализе в холодной плазме пробу обрабатывают атомарным кислородом, образующимся в высокочастотном электромагнитном поле. В таком состоянии кислород является особенно сильным окислителем. При определении мышьяка, сурьмы, телура и селена в органических и биологических пробах можно использовать их способность образовывать летучие соединения.

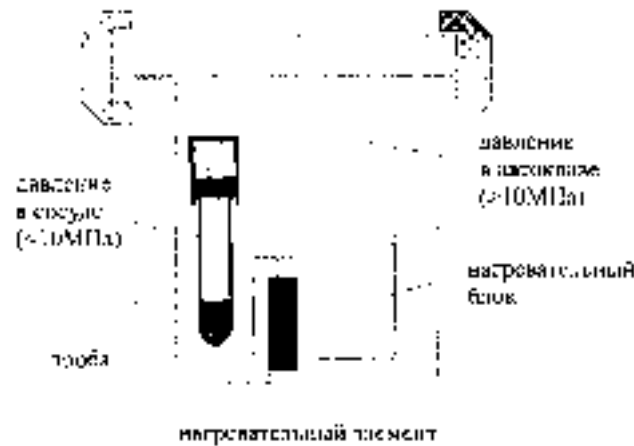


Рис. 1.13. Устройство Кюппа для разложения пробы под давлением.

Разделение и концентрирование

Как для отделения определяемого компонента от матрицы, так и для его концентрирования можно применять одни и те же способы. *Концентрирование* называется процесс, в результате которого возрастает концентрация компонента в растворе либо его доля по отношению к матрице по сравнению с исходной пробой.

Основы методов разделения и концентрирования будут рассмотрены ниже. Важнейшими методами разделения и концентрирования являются:

- отгонка летучих компонентов;

- осаждение или соосаждение компонента на коллекторе, например, гидроксиде железа при определении следов металлов (раздел 2.4);
- экстракция и ионный обмен (раздел 2.6);
- электролитическое выделение (раздел 4.5);
- колоночная хроматография и сорбция (раздел 5.3).

Разделение и концентрирование газовых проб можно осуществить непосредственно в ходе пробоотбора, используя *абсорбцию* жидкостью (рис. 1.8) или *адсорбцию* твердой фазой (рис. 1.9). Так, на темном — разновидности активированного угля — хорошо адсорбируются пары спиртов, сложных эфиров, кетонов и ароматических соединений.

Выделение летучих органических веществ из газовых растворов можно осуществить с помощью следующего приема. Раствор пробы кипятят на водяной бане и продувают потоком газа-носителя (гелий), поступающим на адсорбционную колонку. После термической десорбции адсорбированные компоненты определяют методом газовой хроматографии (раздел 5.2).

Возможно определить летучие вещества и непосредственно в паровой фазе. Сосуд с анализируемым раствором частично закрывают. Через некоторое время между определяемым компонентом, находящимся в растворе, и его парами устанавливается равновесие. С помощью соответствующей градуировки можно установить зависимость между содержанием паров в газовой фазе и концентрацией вещества в растворе. В этом методе определяемый компонент и матрица разделяются сами собой. Такой способ пробоподготовки используют, например, при определении летучих углеводородов в выдых или содержание алкоголя в крови.

Удаление матрицы

Различные методы разделения и концентрирования селективно возможно применить и для удаления **матрицы** образца. На практике наиболее распространен *сорбционный* метод. Жидкую (или переведенную в раствор) пробу пропускают через стеклянную или пластмассовую колонку, заполненную соответствующим сорбентом: при этом компоненты пробы сорбируются. Мешающие компоненты матрицы затем удаляют путем *промывания* колонки подходящим элюентом. Затем другим элюентом вымывают на колонку определяемый компонент (см. раздел 5.3).

Измерение

Для получения аналитической информации соответствующим образом подготовленную пробу необходимо подвергнуть измерительному процессу в соответствии с принципом, положенным в основу выбранного метода. Все принципы анализа базируются либо на протекании химических реакций, либо на физических взаимодействиях.

В методах, основанных на **химических реакциях**, сам факт протекания реакции (и наблюдаемый при этом эффект, например, возникновение окраски) используют для целей *качественного* анализа. Если измерить количество вещества, вступившего в реакцию (в титриметрии, гравиметрии), либо скорость реакции (в кинетических методах), то можно извлечь и *количественную информацию*. Химические реакции лежат в основе классических и электрохимических методов анализа, обсуждаемых, соответственно, в главе 2 и разделах 4.4–4.5. Основы идеи этих методов получили новое развитие в биохимических и иммуных методах анализа (раздел 8.3).

Принципы анализа, основанные на **физических взаимодействиях**, реализуются в спектроскопических (глава 3), некоторых электрохимических (разделы 4.2 и 4.3) и хроматографических (глава 5) методах. Подобные методы анализа часто называют *инструментальными*. Отметим, что без применения необходимой аппаратуры невозможна *автоматизация* анализа (раздел 7.1) — даже с использованием методов, основанных на протекании химических реакций.

Обработка и представление данных

Важной частью процесса анализа является обработка измеренных величин сигналов и преобразование их в *аналитическую информацию* — каскадную природу и количества вещества, его химической структуры или пространственного распределения в образце. Благодаря непосредственному сопряжению аналитической и вычислительной техники значительную часть этой работы теперь выполняет компьютер. Тем более необходимой становится проверка *правильности* результатов анализа и их *оценка* статистическими методами, выполняемая химиком-аналитиком. Основы наиболее важных из таких методов рассмотрены в разделе 1.3 и более углубленно в разделе 6.1. посвященном хемометрике.

Наконец, результаты анализа, включая их оценку, следует представить в виде отчета и обсудить в соответствии с сутью поставленной задачи. Все возрастающее значение правильности результатов

анализа (хотя бы по причине высокой ответственности принимаемых на их основе решений) делает чрезвычайно актуальной проблему обеспечения качества результатов анализа на максимально высоком уровне. В конце книги имеется раздел 3.4, рассматривающий требования к процедурам проверки и стандартизации методов анализа.

1.3. Аналитические характеристики и статистические оценки: от точности до стоимости

При обсуждении качества анализа (особенно *маломощных*) аналитик оперирует целым рядом величин и понятий. К ним относятся те, которые можно оценить в результате градуировки и статистической обработки данных: *чувствительность, точность, воспроизводимость, правильность*, а также *предел обнаружения* и *граница определяемых содержаний*. Характеристикой, определяющей возможности определения компонента в присутствии посторонних веществ, служит *селективность (избирательность)*, а экономическими показателями — *затраты ресурсов, стоимость и время анализа*.

Градуировка и ее роль в процессе анализа

Для определения содержания компонента на основе результатов измерений необходимо в процессе анализа хотя бы один раз выполнить градуировку. Цель *градуировки* — описание связи между величиной (интенсивностью) аналитического сигнала и массой, относительным содержанием либо концентрацией определяемого компонента с помощью *градуировочной функции* — как правило, прямой линейной (рис. 1.14).

Мы будем выражать градуировочную функцию в виде следующего уравнения:

$$y = b_0 + b_1x, \quad (1.3)$$

Свободный член b_0 (отрезок, отсекаемый градуировочной прямой на оси ординат), представляет собой сигнал фона. *Сигнал фона* — это величина аналитического сигнала, соответствующая нулевой концентрации определяемого компонента. Следует иметь в виду, что при обработке градуировочных данных численными методами сигнал фона, вообще говоря, всегда отличен от нуля. Если сигнал фона можно экспериментально измерить, то его можно вычитать из всех сигналов и представить уравнение градуировки в

виде $y = b_1x$. Для оценки значимости сигнала фона, рассчитанного математическими методами, следует применить соответствующие статистические тесты (раздел 6.1).

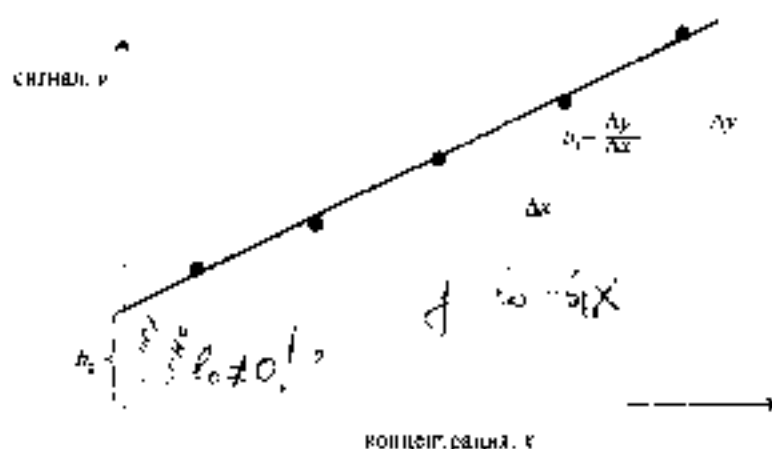


Рис. 1.14. Линейная градуировочная функция, построенная по пяти значениям концентраций x и соответствующим величинам сигнала y .

Тангенс угла наклона градуировочной прямой, b_1 , называют **коэффициентом чувствительности**. В случае *искривленной* градуировочной функции значения коэффициента чувствительности в разных ее точках разные. В этом случае обычно используют значение, соответствующее середине диапазона определяемых концентраций.

Отметим, что термин «чувствительность обнаружения» не следует использовать, поскольку он не имеет однозначного толкования.

Среди методов анализа различают абсолютные и относительные. К **абсолютным методам** относятся те, в которых концентрацию определяют при помощи фундаментальных физических постоянных и законов, таких, как молярные массы и соотношения стехиометрии в гравиметрии и титриметрии (разделы 2.2–2.5), постоянная Фарадея и законы электролиза в кулонометрии (раздел 4.5). Абсолютные методы не нуждаются в градуировке (в самом крайнем случае градуировку можно выполнить один раз). В **относительных методах** параметры градуировочной функции (коэффициент чувствительности и сигнал фона) следует каждый раз заново определять экспериментально. Методы, основанные на физических явлениях, как правило, являются относительными и требуют градуировки.

Для нахождения неизвестной концентрации по измеренному значению аналитического сигнала y_d необходимо решить уравнение (1.3) относительно концентрации x_d . В результате получим **ана-**

литическую функцию:

$$x_A = \frac{y_A - b_0}{b_1} \quad (1.4)$$

Применение метода добавок для учета матричных эффектов

Особым способом градуировки является метод добавок. Применение этого метода призвано исключить влияние матрицы на результаты анализа, например, при анализе плазмы крови. В этом случае градуировочную функцию строят не отдельно от образца, используя серию специально приготовленных растворов различной концентрации, а непосредственно *добавляя* известные количества определяемого компонента к отдельным порциям раствора образца. На результатах измерения растворов образца без добавок и с различными добавками находят неизвестную концентрацию компонента в образце, как показано на рис. 1.15



Рис. 1.16. Градуировка по методу добавок, в пробу добавлены четыре раствора определяемого компонента известной концентрации.

Из рис. 1.15 можно убедиться, что метод добавок позволяет проводить определение и в случае изменения *коэффициента чувствительности*, обусловленного влиянием матрицы. Однако величина *сигнала фона* в помехе метода добавок не может быть найдена. При использовании метода добавок она должна быть точно известна.

Внутренний и внешний стандарт

Для учета влияния различных внешних условий на результаты анализа следует измерять аналитический сигнал по отношению к сигналу некоторого стандарта. Если сигнал компонента, служащего стандартом, измерен отдельно от образца, такой стандарт называется *внешним*. Если же он вносится непосредственно в пробу либо в

качестве стандарта используют один из компонентов самой пробы, он называется *внутренним стандартом*.

Метод внутреннего стандарта можно использовать и для проверки методики, если, к примеру, необходимо проконтролировать весь ход анализа от пробоподготовки до обработки результатов. В этом случае внутренний стандарт вносится в каждую пробу до начала выполнения анализа.

Специальные требования, предъявляемые к внутренним и внешним стандартам, будут рассмотрены при обсуждении отдельных методов анализа.

Статистическая обработка результатов

Результат анализа, не обработанный статистически, имеет малую ценность. Почему? Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующую, вполне жизненную, ситуацию.

В образце сточной воды трижды определено содержание фенола с помощью стандартной методики (германский стандарт DIN 38 409 Н 16). Найденное среднее значение составляет 0,51 г/л. *Предельно допустимая концентрация* фенолов в сточных водах в странах ЕС составляет 0,5 г/л. Можно ли утверждать, что эта концентрация превышена? Без применения статистических тестов на этот вопрос ответить невозможно, поскольку величина 0,51 г/л есть среднее значение, и то же время необходимо учесть и степень разброса данных относительно этого среднего.

В этом разделе будут рассмотрены лишь основы статистических методов обработки и оценки данных. Конкретные статистические тесты, т.е. алгоритмы проверки (необходимые, в частности, для ответа на вопрос, поставленный выше), обсуждаются в разделе 6.1.

Точность результатов анализа: воспроизводимость и правильность

При выполнении любого аналитического измерения — как, например, при определении фенола в сточной воде — могут возникнуть погрешности двух видов. В одном случае результаты измерений при их повторении случайным образом разбросаны друг относительно друга. Такая погрешность называется *случайной*. Величину случайной погрешности результатов анализа характеризует понятие *воспроизводимость* (рис. 1.16). В другом случае результаты анализа отклоняются от истинного значения на постоянную величину. Такая погрешность называется *систематической*, ее характеризует понятие *правильность*.

Воспроизводимость результатов анализа можно оценить, выполнив независимую серию повторных измерений (параллельных определений) одной и той же пробы и рассчитав величину стандартного отклонения результатов относительно среднего.



Рис. 1.16. Случайные погрешности измерения сигнала y и систематическое отклонение среднего значения \bar{y} от истинного значения y_0 .

Среднее значение обобщенно характеризует результат измерения, т.е. положение точки на некоторой числовой оси (применительно к измерению сигнала это будет ось ординат, y). Среднее из n параллельных определений равно

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (1.5)$$

Стандартное отклонение s есть мера разброса значений измеряемой величины относительно среднего:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} = s_y \quad (1.6)$$

Стандартное отклонение можно выразить и в относительной форме, разделив его на среднее значение. *Относительное стандартное отклонение* s_r вычисляется как

$$s_r = \frac{s_y}{\bar{y}} \quad (1.7)$$

Его можно выразить и в процентах: $s_r (\%) = s_r \cdot 100$.

Все величины (среднее, стандартные отклонения), рассчитанные по формулам (1.5)–(1.7), относятся к величине сигнала y . Для точности в уравнении (1.6) следовало бы написать s_y .

Чтобы охарактеризовать воспроизводимость приблизительно в концентрации x , надо использовать соответствующую величину s_x . Её можно рассчитать, используя градуировочную зависимость:

$$s_x = \frac{s_y}{b}. \quad (1.8)$$

Величину s_x называют *стандартным отклонением методики*.

Общая погрешность процесса анализа определяется не только погрешностями измерения соответствующим образом подготовленной пробы, но и погрешностями пробоотбора, пробоподготовки и обработки данных. Некоторую погрешность может внести даже процесс считывания результатов со шкалы измерительного прибора или оцифровка измеряемой величины. Для оценки общей погрешности служит *также распространяемая погрешность*. При наличии нескольких суммирующихся независимых друг от друга источников погрешностей для оценки общей погрешности следует сложить квадраты стандартных отклонений — *дисперсии* — отдельных составляющих. Для оценки погрешности произведения или частного следует сложить квадраты относительных случайных погрешностей.

Пусть общая погрешность результатов анализа s^2 состоит из погрешности пробоотбора s_p^2 и погрешности измерения $s_{\text{из}}^2$. При этом было отобрано m проб и каждая была проанализирована n раз. В этом случае

$$s^2 = \frac{s_p^2}{m} + \frac{s_{\text{из}}^2}{n \cdot m}. \quad (1.9)$$

Множество отдельных источников погрешностей надо особенно тщательно учитывать для *многостадийных* методик анализа, т.е. таких, где проба от отбора до измерения сигнала проходит через множество операций: разложение, концентрирование, разделение компонентов (см. раздел 1.2).

Под истинным значением следует понимать значение, известное с высокой точностью и потому принимаемое в качестве истинного

Воспроизводимость — это лишь одна из составляющих точности результатов анализа. Может так случиться, что достаточно хорошие воспроизводимые результаты тем не менее не соответствуют действительности: найденная концентрация компонента значительно отличается от его истинного содержания в образце. Подобное

систематическое отклонение измеренной величины от истинной характеризуется понятием **правильности**. Общая погрешность одного единичного результата анализа, e_i , складывается из случайной и систематической составляющей:

$$e_i = \underbrace{(x_i - x)}_{\text{случайная погрешность}} + \underbrace{(x - x_{\text{ист}})}_{\text{систематическая погрешность}}. \quad (1.10)$$

Для характеристики правильности используют *процентную меру правильности* (англ. accuracy). Она представляет собой выражение в процентах отношения найденной концентрации (среднего значения) к истинному значению концентрации компонента в пробе и для одного анализа рассчитывается как

$$\text{accuracy (\%)} = \frac{\bar{x}}{x_{\text{ист}}} \cdot 100, \quad (1.11)$$

Для характеристики правильности методики в целом служит *функция правильности* (раздел 8.1).

Откуда нам может быть известно об истинном содержании компонента в анализируемой пробе? *Истинное значение* можно получить путем анализа образца множеством различных, независимых друг от друга, методов либо при помощи стандартных образцов, для которых значение содержания официально удостоверено. Анализ образца независимыми методами обычно проводят в форме *межлабораторного* (кругового) *аккредитования*. Для этого образцы рассылают в разные лаборатории и там анализируют. Истинное значение находят в результате анализа и оценки массива полученных данных. Содержание компонентов в *стандартном образце* находят подобным же образом; кроме того, состав стандартных образцов тщательно контролируют уже на стадии их приготовления (раздел 8.1).

Доверительный интервал результата анализа

При представлении результатов анализа требуется указать и оценку их неопределенности. Неопределенность результатов выражают в форме *доверительного интервала*. Для *абсолютных методов* — таких, как титриметрия, доверительный интервал рассчитывают из стандартного отклонения s и числа параллельных определений n при помощи специального статистического коэффициента

коэффициента Стьюдента t для выбранной доверительной вероятности P и числа степеней свободы f :

$$\Delta x = \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Важная характеристика!} \\ \text{коэффициент} \end{array} \right. \quad (1.12)$$

Для результатов анализа *одной* пробы $f = n - 1$. Оценку величины стандартного отклонения s , как правило, находят из той же самой серии параллельных результатов либо определяют отдельно. Значения коэффициентов Стьюдента t берут из таблиц (см. раздел 6.1).

Для *ответственных методов* при расчете доверительного интервала необходимо учитывать и погрешность, вносимую градуировочной функцией.

$$\Delta x = s \cdot t(P, f) \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b_1^2 \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Важная характеристика!} \\ \text{для откликов} \end{array} \right. \quad (1.13)$$

Здесь \bar{y} — среднее значение сигнала для n параллельных анализов пробы, а y — среднее значение сигналов для всех m точек градуировочного графика.

Результат анализа представляется в форме среднего значения из серии параллельных определений с рассчитанным доверительным интервалом:

$$x \pm \Delta x. \quad (1.14)$$

Предел обнаружения — минимальная концентрация, которая может быть обнаружена

В разделе 1.1 мы уже видели, что возможности обнаружения вещества с помощью любой аналитической методики ограничены. Знание величины *предела обнаружения* особенно важно при анализе *следовых количеств*.

Аналитический сигнал $y_{\text{лиг}}$, соответствующий пределу обнаружения, складывается из величины сигнала фона $y_{\text{ф}}$ и стандартного отклонения сигнала фона $s_{\text{ф}}$ как

$$y_{\text{лиг}} = y_{\text{ф}} + 3s_{\text{ф}}. \quad (1.15)$$

С помощью градуировочной функции можно выразить предел обнаружения непосредственно в единицах концентрации:

$$x_{\text{лиг}} = \frac{y_{\text{лиг}} - b_0}{b_1}. \quad (1.16)$$

Таким образом, предел обнаружения тем ниже, чем выше коэффициент чувствительности b_1 и чем меньше случайная погрешность методики.

Селективность: насколько хорошо методика может различать отдельные компоненты

Понятие *селективности* характеризует, насколько посторонние компоненты пробы мешают определению данного компонента. При помощи *такаковой селективной методики* компонент можно определить в пробе любого состава. Подобные методики называются *специфичными* по отношению к данному компоненту.

В случае *неполностью селективных методик* имеет место наложение анализируемых сигналов отдельных компонентов. Для получения правильных результатов требуется выделять мешающие компоненты или вносить необходимые поправки расчетным путем (см. раздел 6.4). Полностью селективные (специфичные по отношению к определенному компоненту) методики встречаются крайне редко. На практике оказывается достаточным, чтобы концентрация мешающего компонента была достаточно мала и не вызывала (в пределах погрешности измерения) искажений аналитического сигнала.

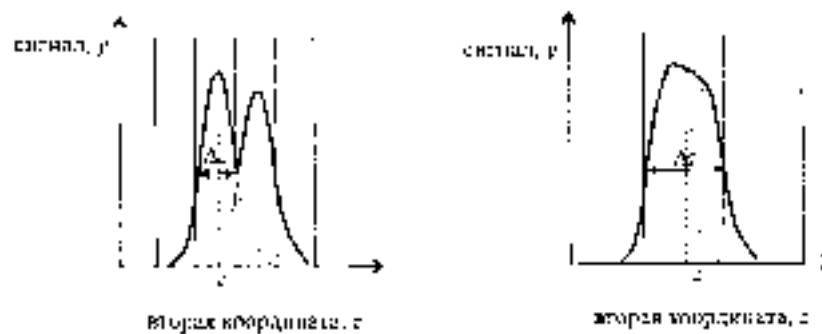


Рис. 1.17. Двумерные методы анализа с различным значением разрешающей способности N

В качестве количественной характеристики селективности в разных методах применяют разные величины. К ним относятся *коэффициент селективности* в потенциометрии (раздел 4.3) или *разрешение* в хроматографии (раздел 5.1). Для наиболее общего описания степени разрешения двух аналитических сигналов используют величину, называемую *разрешающей способностью*. Два пика считаются различимыми, если они отстоят друг от друга на величину, равную их полуширине (т.е. ширине на половине высоты) Δx . Разрешающая способность определяется как отношение положения пика 2

к его полуширине Δz :

$$N = \frac{z}{\Delta z}. \quad (1.17)$$

Эта величина может изменяться в зависимости от положения пика z .

Экономические характеристики: затраты, время, стоимость

Процесс анализа необходимо оценивать и с экономической точки зрения. Всемерное сокращение *затрат* и *времени* анализа является непреломной задачей при разработке методик. В этом большую помощь может оказать механизация и автоматизация анализа (см. раздел 7.1).

Стоимость анализа включает в себя, например, производственные расходы по приобретению, установке и эксплуатации необходимого оборудования, затраты на покупку стандартных образцов и специальной литературы, оплату труда сотрудников соответствующей квалификации.

1.4. Литература

- K.Doerffel, R.Geyer und H.Müller, Analytikum, 9. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart, 1994.
- K.Doerffel, Statistische Methoden in der analytischen Chemie, 5. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- R.Kellner, J.-M.Mermet, M.Otto and H.M.Widmer (Eds.), Analytical chemistry, VCH, Weinheim, 1995.
- D.A.Skoog, D.M.West and F.J.Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 6. Auflage, Saunders College Publishing, Fort Worth, USA, 1993.

ГЛАВА 2

КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

После того, как мы в первой главе познакомимся с общими основами аналитической химии, рассмотрим классические методы анализа. Определение «классических» не следует понимать как «устаревшие». В связи с тенденцией к инструментализации аналитической химии для ряда методов, рассматриваемых ниже, область применения в будущем, возможно, действительно будет сокращаться. Но, несмотря на это, большинство основополагающих принципов классических методов сохраняют свое значение и в сфере «высокотехнологических» технологий. Тот, кто понимает суть процессов диссоциации и восстановления химических веществ в водных растворах, легко адаптирует эти знания, например, к подобным же процессам диссоциации и восстановления, протекающим в плазме в условиях атомно-абсорбционного анализа.

Более того. В некоторых весьма актуальных областях, например, при анализе объектов окружающей среды сейчас наблюдается возврат к классическим методам. Например, для определения суммы экстралируемых органических веществ в почвах требуется мало-селективный метод. Самым простым способом решения этой задачи оказалось вытравливание галогенид-ионов раствором нитрата серебра

2.1. Химические реакции как основа процесса анализа

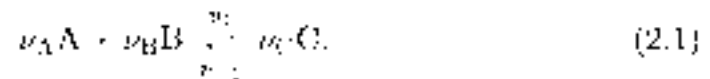
Основа классических методов анализа — применение химических реакций для определения вещества. В аналитических целях можно использовать *состояние динамического равновесия* и величины, его характеризующие. Можно также использовать и *продолжительность реакции* во времени. Для понимания обоих этих аспектов следует вспомнить основные закономерности, связанные с химическим равновесием и химической кинетикой и подробно изучаемые в курсе физической химии

Химическое равновесие

Ни одна химическая реакция не протекает до конца. В ходе реакции устанавливается постоянное равновесие, при котором в системе в тех или иных количествах присутствуют все участвующие в реакции вещества. Это справедливо и для *гомогенных* систем, состоящих из единственной фазы, и для *гетерогенных* систем, включающих несколько фаз. Напомним, что *фаза* — это часть системы, обладающая во всех точках одинаковыми физическими свойствами: показателем преломления, вязкостью и др. В гетерогенных системах в результате реакции некоторые фазы могут совсем исчезнуть, например, при растворении металла в кислоте.

Закон действующих масс

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию



Здесь A, B, C — реагирующие вещества,
 ν_A, ν_B, ν_C — соответствующие стехиометрические коэффициенты,
 v_1, v_{-1} — скорости прямой и обратной реакции.

Скорость химической реакции есть мера изменения концентрации частиц во времени. Упрощенно связь между концентрациями и скоростью можно представить следующим образом (см. также раздел 2.7):

$$v_1 = k_1 [A][B], \quad (2.2)$$

$$v_{-1} = k_{-1} [C], \quad (2.3)$$

где k_1, k_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакции,
 $[A], [B], [C]$ — концентрации соответствующих частиц.

При достижении равновесия скорости прямой и обратной реакции становятся равными. Хотя при этом внешне может показаться, что система находится в покое, однако в действительности она находится в состоянии динамического равновесия. Приравнивая скорости прямой и обратной реакции

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C], \quad (2.4)$$

получаем выражение **закона действующих масс**, открытого Гульдбергом и Вааге:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A][B]}$$

Для произвольных стехиометрических коэффициентов следует записать

$$K_c = \frac{[C]^{v_C}}{[A]^{v_A}[B]^{v_B}} \quad (2.5)$$

Здесь вместо активностей реагирующих частиц использованы их концентрации. Соответствующая константа равновесия K_c называется *концентрационной*. Константа равновесия — величина размерная. В данном примере: при $\nu_A = \nu_B = \nu_C = 1$ ее размерность л/моль.

Термодинамическая константа равновесия, K^+ , определяется сходным образом через активности реагирующих частиц. Для реакции, описываемой уравнением (2.1), при $\nu_A = \nu_B = \nu_C = 1$ ее выражение имеет вид

$$K^+ = \frac{a_C}{a_A a_B} \quad (2.6)$$

Активности следует использовать, например, при рассмотрении равновесий в пентетрикометрии (раздел 4.3). Активность частицы и ее концентрация c связаны посредством коэффициента активности f :

$$a = fc \quad (2.7)$$

Если коэффициент активности равен единице, активность равна концентрации.

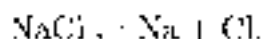
Основные типы химических реакций и равновесий

Химические равновесия играют большую роль не только в классических, но и в спектроскопических, электрохимических и хроматографических методах анализа. Принципиально различают *гомогенные* и *гетерогенные* реакции.

Гомогенные реакции в газовой фазе

Для аналитика реакции в газовой фазе представляют интерес тем, что они протекают при определении веществ в паровом (в газовой хроматографии) и газообразном (в пламени или плазме в

методах атомной спектроскопии) состояниях. Например, термическую диссоциацию хлорида натрия на атомы Na и Cl, которая имеет место в случае пламенного атомно-абсорбционного определения натрия, можно охарактеризовать следующим равновесием:

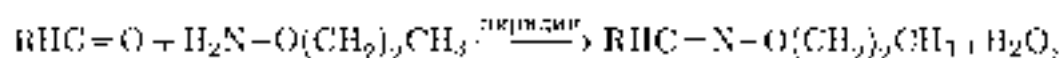


Константа этого равновесия записывается в соответствии с выражением закона действующих масс с использованием парциальных давлений компонентов p_i :

$$K_D = \frac{p_{\text{Na}} p_{\text{Cl}}}{p_{\text{NaCl}}}.$$

Гомогенные реакции в растворах

В растворах (кроме водных, о которых ниже) аналитик может столкнуться с гомогенными реакциями, например, при проведении деривативации органических соединений с целью их последующего газохроматографического или масс-спектрометрического определения. Так, альдегиды перед их определением методом газовой хроматографии превращают в O-алкилоксимы действием O-алкилгидроксиламина:



где R — остаток молекулы.

Для этой реакции выражение закона действующих масс имеет вид:

$$K = \frac{[\text{RHC}=\text{N}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RHC}=\text{O}][\text{H}_2\text{N}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]}.$$

Обратите внимание, что в этой реакции вода играет роль реагента, а не растворителя.

Гомогенные реакции в водных растворах

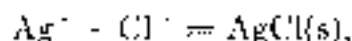
Для аналитической химии наиболее важны гомогенные реакции, протекающие в водных растворах. В некоторых особых случаях, реакции, характерные для водных растворов, могут протекать и в неводных, например, при определении общего содержания амидных групп в лекарственных препаратах.

В последующих разделах, посвященных отдельным классическим методам, мы подробно рассмотрим важнейшие типы реакций в водных растворах, а именно: кислотно-основные (раздел 2.2), комплек-

сообразования (раздел 2.4) и гомогенные окислительно-восстановительные реакции (раздел 2.5).

Гетерогенные реакции

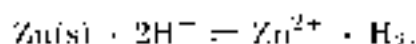
К гетерогенным реакциям относятся в первую очередь реакции растворения и образования осадков. Итог таких реакций — состояние равновесия между *ионичным* в растворе (например, ионами серебра и хлорид-ионами) и *твердой фазой* (осадком AgCl):



(символ (s) — англ. solid — обозначает твердую фазу). Поскольку активность и концентрацию вещества в твердой фазе можно принять равными единице, выражение закона действующих масс в этом случае принимает особую форму, называемую произведением растворимости:

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Равновесия между жидкой и твердой фазами наблюдаются и в электрохимических процессах. При этом в равновесии могут участвовать и газы. Рассмотрим процесс растворения цинка в кислоте:



Выражение закона действующих масс в этом случае имеет вид

$$K_{с.р} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}.$$

Равновесия между двумя жидкими фазами описывают процессы распределения вещества между двумя взаимно ограниченно растворимыми фазами. Закон действующих масс здесь принимает вид закона распределения Нернста, описанного в разделе 2.6.

$$K = \frac{C_1}{C_2} \cdot \mu^{\pm z}$$

Электролиты

Большинство реакций в водных растворах, применяемых в анализе, являются реакциями между *ионами*. Вещества, существующие в растворе в виде ионов и потому способные проводить электрический ток, называются *электролитами*.

Истинные электролиты состоят из ионов и в твердом (а также расплавленном) состоянии, как, например, большинство солей.

Нонэлектролиты — это соединения, образующие ионы только в растворах, например, кислоты или органические основания.

Диссоциацию электролита, состоящего из катиона K^+ и аниона A^- , в соответствии с законом действующих масс можно описать следующим образом:



$$K_e = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}. \quad (2.9)$$

Характерное свойство растворов электролитов — их электропроводность. Теоретические основы и экспериментальные методы измерения электропроводности рассматриваются в разделе 4.2.

Процесса электролитической диссоциации не ограничиваются водными растворами. Мы рассмотрим и методы анализа в неводных средах, в частности, для титриметрического определения лекарственных веществ.

Слабые электролиты

Слабыми называются электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью. Их степень диссоциации зависит от концентрации: чем выше концентрация слабого электролита в растворе, тем ниже его степень диссоциации. Типичными примерами слабых электролитов могут служить органические кислоты, например, уксусная или лимонная, органические основания, как аммиак, а также некоторые соли — FeF_3 , $HgCl_2$.

Степень диссоциации α равна отношению концентрации ионов определенного сорта, образовавшихся в результате диссоциации электролита, к его общей концентрации c_0 . Для 1-зарядного электролита KA

$$\text{степень диссоциации } \alpha = \frac{[K^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0}, \quad (2.10)$$

где $c_0 = [KA] + [A^-]$ или $c_0 = [KA] + [K^+]$.

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$ и при прочих равных условиях тем меньше, чем электролит слабее.

Объединив закон действующих масс с теорией электролитической диссоциации Аррениуса, Оствальд вывел соотношение, известное ныне как *закон разбавления Оствальда*:

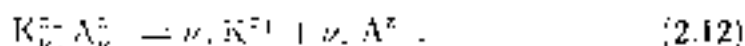
$$K_e = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (2.11)$$

Степень диссоциации электролита можно определить экспериментально путем измерения электропроводности (см. раздел 4.2).

Сильные электролиты

Отличительный признак сильных электролитов — полная диссоциация в растворах, даже при высоких концентрациях. Их степень диссоциации достигает предельной величины: $\alpha \approx 1$.

Для электролита произвольного состава, диссоциирующего на ν_+ катионов заряда $z_+ > 0$ и ν_- анионов заряда $z_- < 0$, можно записать:



Концентрации катиона c_+ и аниона c_- связаны между собой следующим образом:

$$c_+ = \nu_+ c_0, \quad c_- = \nu_- c_0.$$

Пользуясь условием электронеutrальности раствора, можно определить понятие *электрической валентности* электролита z_e , равной

$$z_+ \nu_+ = |z_- \nu_-| = z_e \quad (2.13)$$

Примеры электролитов различной электрохимической валентности приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Примеры электролитов различного состава.

Электролит	z_e	Обозначение
NaCl	1	1-1-зарядный
Na ₂ SO ₄	2	1-2-зарядный
NiSO ₄	2	2-2-зарядный
FeCl ₃	3	3-1-зарядный
La ₃ Fe(CN) ₆	3	3-3-зарядный

Качественный и количественный анализ

Химические реакции можно использовать и для качественного, и для количественного анализа. Классическая (*сероводородная*) схема качественного анализа представляет собой *процесс разделения* с целью идентификации неорганических ионов. Эту схему сейчас изучают в курсе неорганической химии — для получения фундаментальных знаний и свойств веществ, практического ознакомления

с неорганическими реакциями и полнотой о групповой селективности результатов, а для отработки простейших навыков техники химического эксперимента. Описания классической схемы разделения ионов можно найти в практических руководствах.

В современной аналитической практике элементы сероводородной схемы можно встретить, например, в методиках определения H_2S в воздухе с использованием индикаторных трубок, содержащих соединения меди или свинца. В этом разделе использованные химические реакции в анализе будут рассмотрены исключительно на примере методов количественного анализа. При этом мы не ограничимся методами определения лишь неорганических веществ, но и познакомимся с возможностями определения органических соединений, например, фенолов.

2.2. Использование кислотно-основных реакций в анализе

Кислотно-основная теория Бренстеда

Первая теория, описывающая реакции между кислотами и основаниями, была создана Аррениусом и Оствальдом. В соответствии с ней кислотами назывались водорододержажщие соединения, образующие в водных растворах ионы H^+ , а основаниями — гидроксидодержажщие соединения, образующие ионы OH^- . Для кислот характерны CO_2 или окисловиды вроде NH_3 , но содержащих в своем составе соответствующих ионов, приходилось объявлять их кислотные и основными свойствами с привлечением дополнительных представлений. Кроме того, эта теория была неприменима к неводным растворам.

В результате дальнейшего развития представления о кислотах и основаниях появились теории Бренстеда, Урановица, Пирсона и Льюиса (см. учебники по неорганической химии). Среди них наиболее пригодной для количественного описания кислотно-основных процессов в условиях химического анализа оказалась теория Бренстеда (1923).

Согласно теории Бренстеда кислоты и основания определяются следующим образом.

Кислоты — это молекулы или ионы, способные отдавать ионы H^+ (протоны). Таким образом, кислоты — это *доноры протонов*.

Основания — это молекулы или ионы, способные принимать протоны. Основания — это *акцепторы протонов*.

Типичные примеры кислот и оснований Бренстеда приведены в табл. 2.2. В растворах свободный протон не существует, присоединяясь к молекуле растворителя (в воде при этом образуется ион гидроксония H_3O^+).

Особая группа веществ может выступать как донорами, так и акцепторами протонов. Они проявляют *амфотерные* свойства и называются *амфолитами*. Амфолитом является вода, претерпевающая диссоциацию в соответствии с уравнением

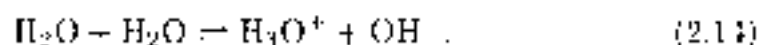


Таблица 2.2. Примеры кислот и оснований согласно теории Бренстеда

Тип	Пример
Незаряженные кислоты	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Кислоты-катионы	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
Кислоты-анионы	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
Незаряженные основания	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
Основания-катионы	$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $= [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^-$
Основания-анионы	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$
Кислоты в неводных растворах	$\text{HCl} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+$
Кислоты в газовой фазе	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

Другими примерами амфолитов могут служить частично депротонированные кислоты — HSO_4^- , H_2PO_4^- , аквагидрохсокомплексы металлов наподобие $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^{2+}$, а также аминокислоты, имеющие большое значение в клиническом анализе; впоследствии их кислотно-основные свойства будут рассмотрены более подробно. Выступает ли амфолит в роли кислоты или основания — это зависит от его партнера по химической реакции.

Описание протолитических равновесий

Как видно, теория Бренстеда сильно облегчает описание кислотно-основных свойств веществ в любых растворителях. Понятие о силе кислоты или основания имеет смысл только применительно к определенному растворителю. Поскольку большинство аналитически важных реакций протекает в воде, рассмотрим сначала кислотно-основные реакции в водных растворах.

Автопротолиз воды

Согласно уравнению (2.14), вода сама по себе образует ионы гидроксоний и гидроксид. Можно доказать экспериментально, путем измерения электропроводности (см. раздел 4.2, табл. 4.3), что вода является электролитом.

Если к уравнению автопротолиза воды применить закон действующих масс, то получим выражение, называемое **ионным произведением воды**. Ионное произведение воды, записанное через активности ионов, представляет собой термодинамическую константу равновесия:

$$K_W^+ = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (2.15)$$

Если вспомнить определения величин рН и рОН, то легко получить выражение для ионного произведения воды в логарифмической форме:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_W \quad (2.16)$$

где

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2.17)$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} \quad (2.18)$$

Для очень разбавленных растворов можно использовать ионное произведение воды в форме концентрационной константы:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (2.19)$$

Как и любая константа равновесия, величина K_W зависит от температуры. В табл. 2.3 приведены значения K_W для различных температур. При температурах 18, 22 и 100°C значение рН чистой воды составляет, соответственно, 7,07, 7,00 и 6,07.

Таблица 2.3. Зависимость термодинамического ионного произведения воды от температуры.

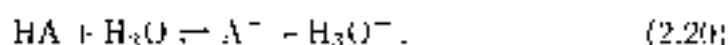
$T, ^\circ\text{C}$	$K_W^+, \text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$	$\text{p}K_W$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	14,45
18	$0,74 \cdot 10^{-14}$	14,13
22	$1,60 \cdot 10^{-14}$	14,00
50	$5,60 \cdot 10^{-14}$	13,25
100	$74 \cdot 10^{-14}$	12,13

В водных растворах диапазон значений pH составляет от 0 до 14, а соответствующий диапазон значений pOH — от 14 до 0. Среда в водных растворах определяется следующими соотношениями:

кислая среда: $\text{pH} < 7$,
 нейтральная среда: $\text{pH} = 7$,
 щелочная среда: $\text{pH} > 7$.

Сила кислот и оснований

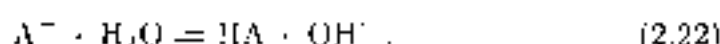
Для количественного описания силы кислот и оснований используем закон действующих масс (см. уравнение (2.5)). В общем случае, когда кислота HA находится в равновесии с соответствующим основанием A^- , можно написать:



Константа этого равновесия называется *константой кислотности*:

$$K_S = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (2.21)$$

Для основания A^-



Аналогично, константа этого равновесия называется *константой основности*:

$$K_B = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (2.23)$$

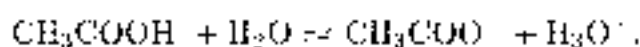
Произведение этих констант равно ионному произведению воды:

$$K_S K_B = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}][\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (2.24)$$

В логарифмической форме:

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_w \quad (2.25)$$

Рассмотрим эти соотношения на конкретном примере *уксусной кислоты*. Равновесие ее протонической диссоциации описывается уравнением



Значение pK_s уксусной кислоты составляет 4,75. Из уравнения (2.25) можно рассчитать константу основности ацетат-иона

$$pK_B(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - 4,75 = 9,25.$$

Константы кислотности и основности приводятся в таблицах. В приложении в табл. П.1 содержится константы для наиболее важных кислот и оснований. Для многоосновных кислот и оснований приведены константы для каждой ступени диссоциации. Конкретные примеры будут рассмотрены при вычислении значений pH.

В зависимости от своей силы кислоты и основания можно весьма условно разделить на следующие группы:

очень сильные кислоты (очень слабые основания)	$pK_s < pK_s(\text{H}_3\text{O}^+) = -1,74,$
умеренно сильные кислоты (слабые основания)	$-1,74 < pK_s < 4,5,$
умеренно слабые кислоты (умеренно слабые основания)	$4,5 < pK_s < 9,0,$
слабые кислоты (умеренно сильные основания)	$9,0 < pK_s < 15,74,$
очень слабые кислоты (очень сильные основания)	$pK_s > pK_s(\text{H}_2\text{O}) = 15,74.$

Очень сильные кислоты, такие, как хлорная ($pK_s \approx -10$) или хлористоводородная ($pK_s \approx -6$) в водных растворах практически полностью превращаются в более слабую кислоту H_3O^+ ($pK_s = -1,74$). Растворы очень сильных кислот одинаковой концентрации проявляют одинаковые кислотные свойства независимо от величины pK_s . Чтобы разделить очень сильные кислоты по их силе, необходимо использовать растворитель с более слабо, чем у воды, выраженными основными свойствами, например, ледяную уксусную кислоту (см. ниже «Реакции в неводных растворителях»).

Подобный увеличивающийся эффект вода проявляет и по отношению к очень сильным основаниям. Такие ионы, как O^{2-} , H^- или NH_2^- , в воде полностью превращаются в ион OH^- .

Степень диссоциации кислот и оснований

Для кислоты (основания), находящейся в растворе в виде ионов, представляется собой степень ее кислотной (соответственно, основной) диссоциации. Для ее расчета применим к кислотам и основаниям уравнение для степени диссоциации электролита (2.20). В со-

степень диссоциации кислоты HA составит

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_0} = \frac{c_0 - [HA]}{c_0}, \quad (2.26)$$

где $c_0 = [HA] + [A^-]$.

Используя закон разбавления Оствальда (2.11), можно для достаточно слабых кислот, для которых $\alpha \ll 1$, получить следующее приближенное выражение:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}. \quad (2.27)$$

Например, для 0,01 М водного раствора уксусной кислоты степень диссоциации составит

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 0,042.$$

Лишь 4,2% уксусной кислоты в этих условиях находится в диссоциированном состоянии (в форме ацетат-ионов), тогда как основная ее доля — 95,8% — в виде недиссоциированных молекул. Для оснований степень диссоциации рассчитывается аналогично. В аналитической практике никогда не следует забывать, что многие соли хлорид железа (III), хлорид аммония, ацетат натрия, карбонат натрия и др. — в водных растворах претерпевают кислотно-основную диссоциацию.

Расчеты величин pH

Рассмотрим по отдельности способы расчета pH для одно- и многоосновных кислот и оснований и амфолитов.

Диссоциация кислот

Пусть произвольная кислота HA диссоциирует в соответствии с уравнениями (2.20). Для расчета pH ее раствора в общем случае следует применить такие соотношения:

$$\text{Закон действующих масс: } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}, \quad (2.21)$$

$$\text{Ионное произведение воды: } K_w = [H_3O^+][OH^-], \quad (2.19)$$

Закон сохранения массы

$$\text{(уравнение материального баланса): } c_0 = [HA] + [A^-], \quad (2.28)$$

Закон сохранения заряда

$$\text{(уравнение электронейтральности): } [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (2.20)$$

Ионы OH^- повышается в растворе в результате автопротолиза воды. Поскольку раствор кислый, этим явлением можно пренебречь (положив $[\text{OH}^-] \approx 0$), и уравнение электронейтральности (2.29) упрощается:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-].$$

Подставляя это соотношение в выражение закона действующих масс (2.21), получим:

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (2.30)$$

Преобразовав это выражение в квадратное уравнение относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (сокращенно $[\text{H}^+]$) и решив его, получим:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s c_0}. \quad (2.31)$$

По этому уравнению следует вычислять pH в растворах умеренно сильных кислот. Для очень сильных, а также слабых и умеренно слабых кислот его можно дополнительно упростить:

очень сильные кислоты ($\text{p}K_s < -1$):

$$[\text{H}^+] = c_0; \quad \text{pH} = -\lg c_0. \quad (2.32)$$

Концентрация протонов в растворе очень сильной кислоты равна общей концентрации кислоты, а значение pH — ее отрицательному десятичному логарифму.

слабые кислоты ($[\text{H}^+] \ll c_0$):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_s c_0}; \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \lg c_0). \quad (2.33)$$

Для слабых кислот величина pH, кроме концентрации, зависит также от величины константы кислотной диссоциации.

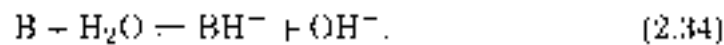
Для примера рассчитаем pH в $1 \cdot 10^{-3}$ M растворе уксусной кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,75 - \lg 1 \cdot 10^{-3}) = 3,88.$$

Величина pH оказалась выше, чем была бы для сильной кислоты такой же концентрации (3,00), поскольку уксусная кислота диссоциирует не полностью.

Диссоциация оснований

Расчеты рН в растворах оснований выполняется аналогично. Диссоциация основания в общем случае описывается уравнением



Для оснований, как и для кислот, можно записать выражения законов действующих масс, сохранения массы и сохранения заряда. В этом случае они имеют следующий вид:

$$\text{Закон действующих масс } K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (2.35)$$

$$\text{Закон сохранения массы (уравнение материального баланса): } c_B = [B] + [BH^+]. \quad (2.36)$$

$$\text{Закон сохранения заряда (уравнение электронейтральности): } [H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]. \quad (2.37)$$

Здесь также можно пренебречь автопротолизом воды \cdot в данном случае концентрацией $[H_3O^+]$ и упростить уравнение электронейтральности (2.37):

$$[BH^+] = [OH^-]. \quad (2.38)$$

Кроме того, для слабых и умеренно слабых оснований концентрация $[OH^-]$ значительно ниже, чем c_0 . Отсюда можно получить выражение, аналогичное (2.33):

слабые основания:

$$[OH^-] = \sqrt{K_B c_0}; \quad \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \lg c_0). \quad (2.39)$$

Для очень сильных, полностью диссоциирующих оснований $[B] \approx 0$. С учетом этого из уравнений (2.36) и (2.38) находим:

очень сильные основания ($\text{p}K_B < -1$):

$$[OH^-] = c_0; \quad \text{pH} = 14 + \lg c_0. \quad (2.40)$$

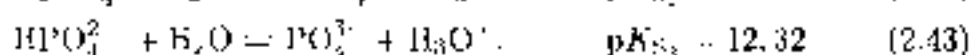
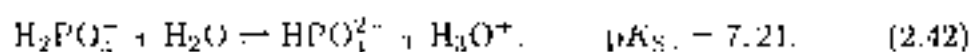
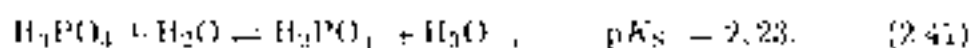
Вычислим величину рН 0.01 М водного раствора аммиака по уравнению (2.39):

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(4.75 - \lg 1 \cdot 10^{-2}) = 10.63.$$

Для сильного основания той же концентрации значение pH составляет $\text{pH} = 12,00$.

Диссоциация многоосновных кислот

В случае многоосновных кислот следует рассматривать отдельные степени их диссоциации и значения соответствующих констант. Возьмем для примера диссоциацию фосфорной кислоты:



и те константы кислотности:

$$K_{S_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}, \quad K_{S_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

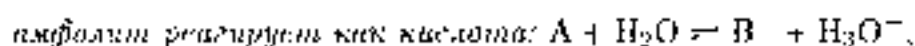
$$K_{S_3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Если для многоосновных кислот (оснований) последовательные константы кислотности (основности) различаются не менее чем на 2 единицы $\text{p}K$, то их можно рассматривать как одноосновные и учитывать диссоциацию только по соответствующей степени.

Если же константы диссоциации достаточно близки между собой, необходимо учитывать несколько кислотно-основных равновесий одновременно. Для двухосновных кислот в этом случае в расчеты можно внести некоторые упрощения. В случае многоосновных кислот для совместного расчета множества кислотно-основных равновесий существуют специальные компьютерные программы, основанные на итерационных алгоритмах.

Диссоциация амфолитов

Кислотно-основные свойства амфолитов играют большую роль в процессах *электробиогенного разложения* (раздел 5.4). В общем случае в растворах амфолита А существуют два равновесия — с участием основания B^- и кислоты S^+ :



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{A}]}, \quad (2.44)$$

амфолит реагирует как основание: $A + H_2O \rightleftharpoons S^- + OH^-$.

$$K_B = \frac{[OH^-][S^-]}{[A]}. \quad (2.45)$$

Выражения для законов сохранения массы и заряда выглядят в этом случае следующим образом:

уравнение материального баланса: $c_0 = [A] + [B^-] + [S^-], \quad (2.46)$

уравнение электронейтральности: $[H_3O^+] + [S^-] = [OH^-] + [B^-], \quad (2.47)$

Если значения констант K_S и K_B не очень велики, можно приближенно принять равновесную концентрацию формы А равной общей концентрации амфолита: $c_0 \approx [A]$. Подстановка этой величины в уравнения (2.44)–(2.47) и решение полученной системы совместно с уравнением ионного произведения воды (2.24) приводит к выражению

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W(K_S c_0 + K_W)}{K_{B2} c_0 - K_W}}. \quad (2.48)$$

В зависимости от величин констант кислотности и основности амфолита его раствор будет иметь различную реакцию среды:

$K_S = K_B$	+	среда нейтральная, $pH = 7$;
$K_S > K_B$	+	среда кислая, $pH < 7$;
$K_S < K_B$	-+	среда щелочная, $pH > 7$.

Очень важной характеристикой амфолита является значение pH , при котором концентрации его кислотной и основной форм равны:

$$[S^-] = [B^-].$$

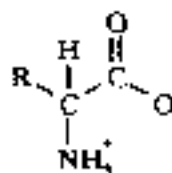
Это значение pH называется *изоэлектрической точкой*. Оно может быть рассчитано как

$$pH_{iso} = \frac{1}{2}(pK_W + pK_S + pK_B). \quad (2.49)$$

Если вместо значения pK_B использовать значение pK'_S формы S^- , равное $pK_W + pK_B$, то изоэлектрическую точку можно найти как среднее арифметическое двух последовательных констант кислотности:

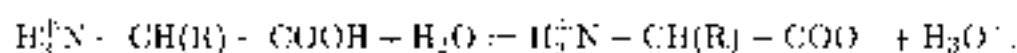
$$pH_{iso} = \frac{1}{2}(pK_S + pK'_S). \quad (2.50)$$

Важность расчетов pH в растворах амфолитов проиллюстрируем на примере кислотно-основных свойств α -аминокислот — структурных единиц, из которых построены белки. α -Аминокислоты существуют преимущественно в виде цвиттер-ионов — частиц, несущих одновременно и положительный, и отрицательный заряд.

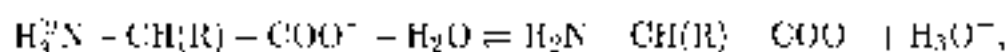


R — остаток молекулы

Амфолитная природа α -аминокислот проявляется в наличии как кислотной функции аммонийной группы ($-\text{NH}_3^+$) так и основной функции карбоксилатной группы ($-\text{COO}^-$). Их можно описать с помощью следующих равновесий:



$$K_{S_1} = \frac{[\text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}]}$$



$$K_{S_2} = \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COO}^-]}$$

Значения *изоэлектрических точек* некоторых аминокислот приведены в табл. 2.4. При значении pH, равном pH_{iso} , наблюдается минимальная величина подвижности молекулы амфолита в электрическом поле. Различия в величинах pH_{iso} , как бы мало оно ни было, можно использовать для электрофоретического разделения аминокислот (раздел 5.4).

Таблица 2.4. Значения изоэлектрических точек некоторых α -аминокислот.

α -Аминокислота	R	$\text{p}K_{S_1}$	$\text{p}K_{S_2}$	pH_{iso}
глицин	H	2,34	9,60	5,97
аланин	CH_3	2,34	9,69	6,02
валит	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	2,32	9,67	5,99

Зависимость равновесных концентраций от pH

Многие аналитические реакции протекают в водных растворах с участием только одной определенной равновесной формы кислоты или основания. Так, осадок сульфида выпадает только тогда, когда в растворе имеется достаточная концентрация лишь одной, полностью диссоциированной формы сероводорода — S^{2-} . Комплексообразование ионов металлов также протекает с участием лишь одной определенной формы лиганда.

Существуют различные средства как графические, так и вычислительные (компьютерные алгоритмы), позволяющие находить равновесные концентрации всех форм кислоты или основания при заданном значении pH. Для графического решения этой задачи используют *логарифмические диаграммы*, предложенные Хэтгом. Они представляют собой зависимости логарифма концентрации той или иной формы кислоты или основания от pH (рис. 2.1 и рис. 2.2). Построение таких диаграмм рассмотрим на примере слабой одноосновной кислоты S, находящейся в равновесии со своей основной формой B:



Из выражения для константы кислотности K_a и уравнения материального баланса можно получить следующие зависимости равновесных концентраций обеих форм от pH:

$$[B] = c_0 \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{c_0}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} = \frac{c_0}{1 + 10^{pH - pK_a}}, \quad (2.52)$$

$$[S] = c_0 \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{c_0}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}} = \frac{c_0}{1 + 10^{pK_a - pH}}. \quad (2.53)$$

Прологарифмируем эти зависимости.

pH-зависимость для *основной формы*:

$$\lg[B] = \lg c_0 - \lg(1 + 10^{pH - pK_a}); \quad (2.54)$$

pH-зависимость для *кислотной формы*:

$$\lg[S] = \lg c_0 - \lg(1 + 10^{pK_a - pH}). \quad (2.55)$$

Для системы уксусная кислота — ацетат-ион графики этих зависимостей приведены на рис. 2.1. На кривых, изображенных на этом рисунке, можно выделить следующие участки.

При $\text{pH} < \text{p}K_s$ в уравнении (2.54) $10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \gg 1$, поэтому

$$\lg[B] = \lg c_0 - (\text{p}K_s - \text{pH}) \quad \frac{d \lg[B]}{d \text{pH}} = +1.$$

При этом же условии в уравнении (2.55) $10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \ll 1$, следовательно,

$$\lg[S] = \lg c_0 \quad \frac{d \lg[S]}{d \text{pH}} = 0.$$

В этой области pH на кривой для основной формы наблюдается прямолинейный участок, идущий параллельно зависимости $\lg[\text{OH}^-]$ от pH, а кривая для кислотной формы идет параллельно оси pH (рис. 2.1).

При $\text{pH} > \text{p}K_s$ в уравнении (2.54) $10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \ll 1$, поэтому

$$\lg[B] = \lg c_0 \quad \frac{d \lg[B]}{d \text{pH}} = 0.$$

В уравнении (2.55) $10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \gg 1$, следовательно,

$$\lg[S] = \lg c_0 - (\text{pH} - \text{p}K_s) \quad \frac{d \lg[S]}{d \text{pH}} = -1$$

При pH более высоких, чем $\text{p}K_s$, кривая для основной формы асимптотически приближается к горизонтальной прямой, а кривая для кислотной формы идет параллельно зависимости для концентрации $[\text{H}^+]$ -ионов (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Логарифмическая диаграмма для кислотно-основной пара уксусная кислота - ацетат-ион ($\text{p}K_s = 4.75$) при общей концентрации $c_0 = 0.01 \text{ M}$.

В точке пересечения кривых для кислотной и основной форм $\text{pH} = \text{p}K_s$, а концентрация обеих форм можно найти из уравнений

(2.52) и (2.53):

$$[B] = [S] - \frac{c_0}{2} \quad \text{или} \quad \lg [B] = \lg [S] - \lg c_0 - 0,30.$$

На рис. 2.2 приведен пример логарифмической диаграммы для *двухосновной* (ортофосфорной) кислоты. Ее построение основано на использовании уравнений (2.41)–(2.43) и не отличается от описанного выше. Для кислот, у которых последовательные значения pK_a различаются менее чем на 2 единицы, необходимо учитывать одновременное протекание нескольких кислотно-основных процессов. Для этого разработаны специальные компьютерные вычислительные алгоритмы.

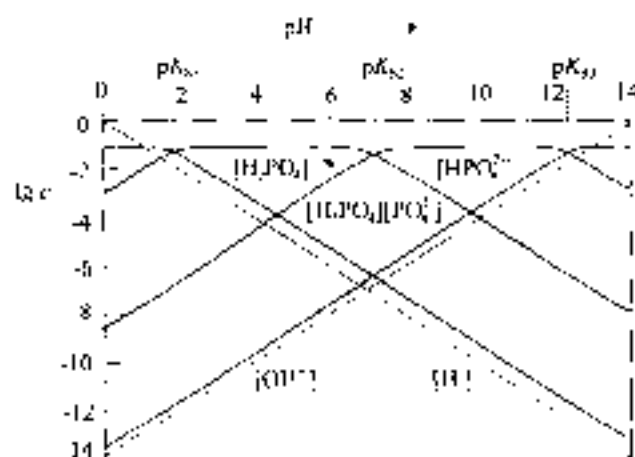


Рис. 2.2. Логарифмическая диаграмма для двухосновной кислоты ($H_2PO_4^-$), общей концентрации $c_0 = 0,1 \text{ M}$

Кислотно-основные буферы

Кислотно-основным буфером называется *замкнутая система, со значительной (приблизительно) постоянной значением pH* при добавлении к ней кислот или оснований. Примером природной буферной системы может служить кровь. Значение pH крови, равное 7,4, поддерживается благодаря наличию в ней смеси $(CO_2 \cdot H_2O)/HCO_3^-$ и амфотерных белков плазмы. В химическом анализе используют буферные системы, способные поддерживать постоянство pH в ходе анализа. На использовании буферных систем основано и правило изменения pH (формирование градиента pH) в заданных пределах при хроматографическом разделении.

Кислотно-основные буферы представляют собой смесь компонентов кислотно-основной пары в близких концентрациях.

Кислотно-основная пара может состоять из слабой кислоты и ее аниона, например, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4^{2-}$, или слабой основания и его сопряженной кислоты-катиона — например, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

Расчет pH буферных растворов

Заменив в выражении константы кислотной диссоциации (2.21) равновесные концентрации частиц общими концентратми кислотной c_S и основной c_B формы, получим уравнение Хендерсона — Хассельблума для расчета pH буферного раствора:

$$[\text{H}^+] = K_S \frac{c_S}{c_B}; \quad \text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{c_S}{c_B}. \quad (2.56)$$

Действие буферной системы проще всего понять путем проведения мысленного эксперимента (с использованием уравнения (2.56)) по добавлению к буферному раствору кислоты или основания и его разбавлению.

Рассмотрим ацетатный буферный раствор, состоящий из 0,1 М уксусной кислоты (HAc) и 0,1 М ацетата натрия (Ac^-). Для уксусной кислоты $\text{p}K_S = 4,75$.

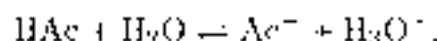
- Исходное значение pH буферного раствора составляет:

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75.$$

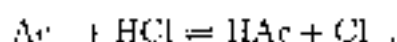
Для буферных систем, состоящих из эквимольных концентраций кислотной и основной формы, значение pH равно значению $\text{p}K_S$ кислотной формы.

- Добавим $1 \cdot 10^{-2}$ М HCl: если добавить $1 \cdot 10^{-2}$ М хлористоводородной кислоты к чистой воде, не обладающей буферными свойствами, величина pH составит 2,00. В ацетатном же буферном растворе при этом будут протекать такие реакции:

- кислотная диссоциация уксусной кислоты:



- взаимодействие ацетат-анион с хлористоводородной кислотой

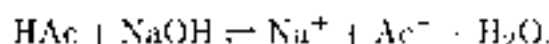


В результате величина pH составит

$$\text{pH} = \text{p}K_S = \lg \frac{c_{\text{S}} + c_{\text{HCl}}}{c_{\text{B}} - c_{\text{HCl}}} = 4,75 = \lg \frac{0,11}{0,09} \quad (66)$$

По сравнению с исходным значением величина pH уменьшилась всего на 0,09 единиц.

- *Добавление $1 \cdot 10^{-2}$ M NaOH:*
при добавлении NaOH к ацетатному буферному раствору он будет реагировать с уксусной кислотой:



Расчет pH в этом случае выполняется аналогично:

$$\text{pH} = \text{p}K_S = \lg \frac{c_{\text{S}} + c_{\text{NaOH}}}{c_{\text{B}} + c_{\text{NaOH}}} = 4,75 = \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84.$$

Здесь величина pH также изменилась всего на 0,09 единиц. В отсутствие же буфера значение pH было бы равно 12!

- *Разбавление буферного раствора в 100 раз:*

$$\text{pH} = 4,75 = \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,75.$$

При разбавлении величина pH буферного раствора не изменяется. Однако его буферная емкость, т.е. способность противостоять действию некоторого количества кислоты или основания, при этом снижается. Проведя вычисления, аналогичные приведенным выше, нетрудно убедиться, что раствор с концентрациями компонентов, равными 0,001 M, уже не способен поддерживать даже приблизительно постоянное значение pH при добавлении 0,01 M кислоты. Рассмотрим понятие буферной емкости более подробно.

Буферная емкость

Буферная емкость есть мера способности буферного раствора поглощать сильную кислоту и основания без существенного изменения pH.

Буферная емкость зависит от концентраций компонентов буферной смеси. Буферную емкость β определяют как отношение концентрации добавленного к буферному раствору сильного основания к

изменению pH раствора:

$$\beta = \frac{dc_{\text{н}}}{dpH} \quad (2.57)$$

Если графически представить зависимость концентрации добавленного основания от величины pH, получится кривая, обратная кривой титрования (рис. 2.3). Наклон этой кривой соответствует буферной емкости системы (уравнение (2.57)) при соответствующих условиях.

При добавлении к буферному раствору кислоты буферная емкость выражается как производная со знаком минус:

$$\beta = - \frac{dc_{\text{к}}}{dpH} \quad (2.58)$$

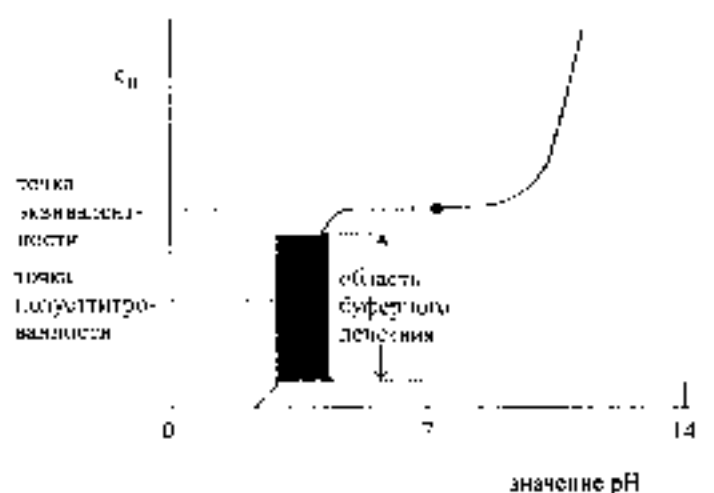


Рис. 2.3. Схематическое представление изменения pH буферного раствора при увеличении концентрации добавленного основания $c_{\text{н}}$ как меры буферной емкости

Для вычисления буферной емкости при определенном значении pH следует использовать уравнение (2.56). Для удобства дифференцирования перепишем его следующим образом:

$$pH = pK_{\text{с}} + \lg \frac{[B]}{[S] + [B]}.$$

где $c_0 = [S] + [B]$. В результате дифференцирования получим:

$$\frac{dpH}{dc_{\text{н}}} = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2.3[B]} - \frac{1}{2.3(c_0 - [B])} = \frac{c_0}{2.3[B][S]}$$

После подстановки c_0 и преобразований получаем выражение:

$$\beta = 2,3 \frac{[S][B]}{[S] + [B]} \quad (2.59)$$

Если, используя уравнения (2.52) и (2.53), представить буферную емкость как функцию от общей концентрации буфера и pH, то получится следующее приближенное выражение:

$$\beta = 2,3 \frac{[H^+][c_0 K_s]}{([H^+] + K_s)^2} \quad (2.60)$$

Зависимость буферной емкости от pH для системы уксусная кислота – ацетат-ион приведена на рис. 2.1.

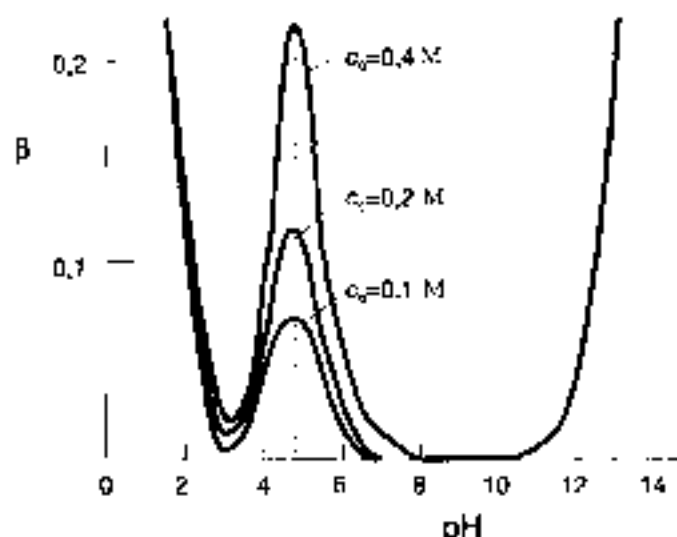


Рис. 2.4 Кривые буферной емкости для ацетатных буферных растворов различной концентрации.

Из рис. 2.4 можно сделать следующие выводы:

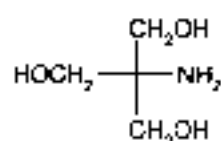
- Максимальная буферная емкость достигается при значении pH равном pK_s . Для ацетатной буферной смеси это значение равно 4,75.
- Буферные растворы проявляют буферные свойства лишь при значениях pH вблизи точки максимальной буферной емкости. Практически эту область можно считать лежащей в диапазоне

$$pH = pK_s \pm 1.$$

- При разбавлении буферных растворов значение pH не изменяется, но буферная емкость уменьшается.

Применение буферных систем в анализе

На практике в химическом анализе буферные системы могут использоваться как *стандарты* для измерения pH. Такие стандартные буферы готовят по точным навескам составляющих их компонентов. Примерами могут служить стандартные буферные растворы на основе фталевой кислоты и гидрофосфата калия или дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия (табл. 2.5). Они используются, например, для калибровки pH-метров.



Для поддержания pH в нейтральной области удобен триг-буфер на основе трис(гексаметил)-аминометана ($pK_a = 8,075$)

Кроме того, буферы необходимы для поддержания как можно более постоянным значения pH при добавлении к раствору сильной кислоты или основания. Для этой цели часто используют многопротонные кислоты (лимонную, фосфорную) или их смеси. Из диаграммы распределения лимонной кислоты (рис. 2.5) видно, что нейтральные буферные растворы проявляют максимальную буферную емкость вблизи значений pH 2,94, 4,14 и 5,82, равных соответствующим величинам pK_a лимонной кислоты.

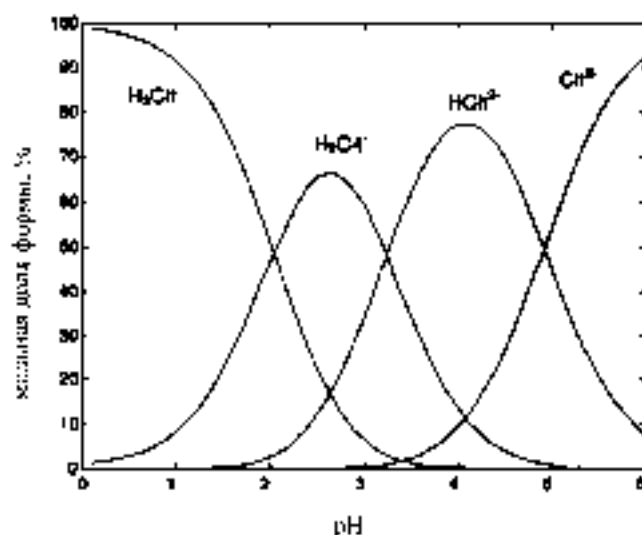


Рис. 2.5. Распределительная диаграмма для лимонной кислоты, применяемой в качестве буфера в области pH 2-6.

Таблица 2.5. Примеры буферных систем

pH (максимальный буферный эффект (область буферного действия))	Компоненты буфера
4.01	фосфорная кислота, гидрофосфат калия
4.75	уксусная кислота, ацетат натрия
6.86	KH_2PO_4 , Na_2HPO_4
9.18	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}_7$, HClO
9.25	NH_4Cl , NH_3
от 2 до 6	лимонная кислота (соль цитрат Серженку)
от 2,2 до 7	лимонная кислота, гидрофосфат калия

Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование применяют для определения концентрации кислот и оснований. Для этого к анализируемому раствору кислоты (основания) добавляют раствор реагента, называемого титрантом — основания (кислоты) известной концентрации до тех пор, пока определяемое вещество и титрант не окажутся в эквивалентных друг другу количествах. Этот момент, называемый *точкой эквивалентности*, можно зафиксировать по изменению окраски индикатора или потенциометрическим методом (раздел 4.3). Для лучшего понимания теории и практического применения кислотно-основного титрования полезно ознакомиться с кривыми титрования.

Ход кривой титрования

Кривой кислотно-основного титрования называется зависимость pH раствора от объема добавленного титранта или его концентрации. Чтобы облегчить сопоставление различных кривых титрования, количество титранта лучше всего характеризовать безразмерной величиной, которая называется *степенью титрования* τ и определяется как

$$\tau = \frac{c'}{c_0}, \quad (2.61)$$

где c' — концентрация добавленного титранта (кислоты или основания),

c_0 — концентрация титранта в точке эквивалентности.

Титрование сильных кислот и оснований. Рассмотрим сначала титрование сильной кислоты, например, HCl, раствором сильного основания, например, NaOH.

- В начале титрования ($\tau < 0$) значение pH определяется только концентрацией кислоты:

$$[H^+] = c_0; \quad \text{pH} = -\lg c_0.$$

На рис. 2.6 (а) представлены кривые титрования 0,1 и 0,01 М растворов кислот. В начальной точке значения pH равны, соответственно, 1 и 2.

- В точке эквивалентности, при $\tau = 1$, среда нейтральная. Величина pH определяется процессом автопротолиза воды и может быть рассчитана из величины полного произведения:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_W = 7,0 \quad (\text{при } 22^\circ\text{C}).$$

- В области до точки эквивалентности ($0 < \tau < 1$) концентрация протонов рассчитывается следующим образом:

$$[H^+] = c_0 - c', \quad \text{pH} = -\lg c_0 + \lg(1 - \tau)$$

(поскольку $c' = \tau c_0$).

- При избытке титранта ($\tau > 1$) величина pH определяется только избыточной концентрацией щелочи:

$$[\text{OH}^-] = c' - c_0; \quad \text{pH} = -\text{p}K_W + \lg c_0 + \lg(\tau - 1).$$

Вблизи точки эквивалентности на кривой титрования наблюдается скачок pH. Его величина зависит от концентраций титруемой кислоты и титранта. Чем выше эти концентрации, тем больше скачок (см. рис. 2.6 (а)).

На рис. 2.6 (б) представлены аналогичные кривые титрования сильного основания сильной кислотой. Здесь в начальной точке величина pH определяется концентрацией титруемого основания. В точке эквивалентности значение pH также определяется процессом автопротолиза воды и равно 7. После точки эквивалентности значения pH вновь определяются избытком титранта — в данном случае кислоты.

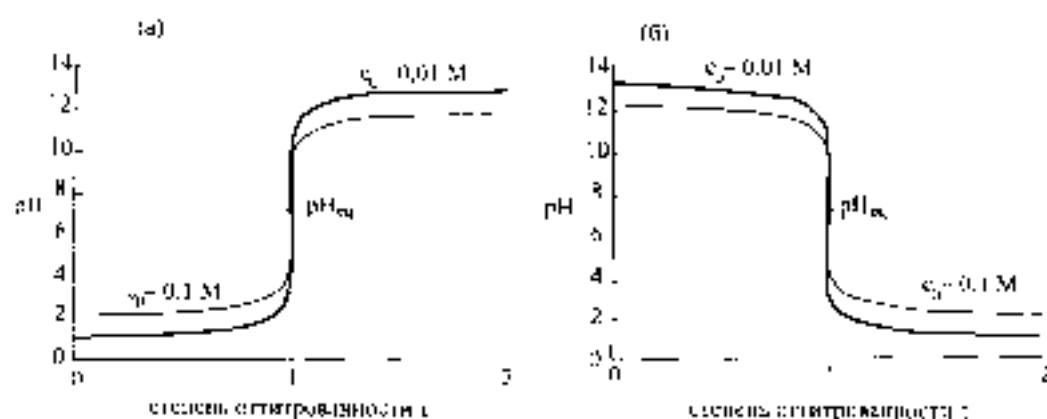


Рис. 2.6. (а) Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием (0.01 М). (б) титрование сильного основания сильной кислотой (0.01 М).

Титрование слабых кислот и оснований. В качестве примера рассмотрим кривую титрования уксусной кислоты, являющейся умеренно слабой, раствором сильного основания NaOH (рис. 2.7). На этой кривой можно выделить следующие характерные точки и участки.

Рис. 2.7. Кривая титрования 0.01 М уксусной кислоты раствором 0.01 М NaOH

- В начале титрования ($\tau = 0$) в системе присутствует только уксусная кислота. Значение pH рассчитывается по соответствующей формуле (2.33) для водного раствора слабой кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg c_0).$$

В данном случае (0.01 М раствор) величина pH составляет 3.38.

- В точке эквивалентности система представляет собой чистый раствор ацетата натрия, образовавшегося из уксусной кисло-

ты. Величина pH рассчитывается по уравнению (2.39) для реакции слабого основания:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{a}} + \lg c_0).$$

В рассматриваемом случае (рис. 2.7) pH равно 8,38.

- В области до точки эквивалентности ($0 < \tau < 1$) раствор представляет собой буфер. Величина его pH рассчитывается по уравнению (2.56):

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{[\text{HAc}^+]}{[\text{Ac}^-]}.$$

Если в первом приближении пренебречь кислотной и основной диссоциацией HAc и Ac⁻, соответственно, и принять $[\text{Ac}^-] = c'$, то

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_0}{c'}.$$

(поскольку $c_0 = [\text{HAc}^+] + [\text{Ac}^-]$, $[\text{HAc}^+] = c_0 - c'$).

В точке полуэквивалентности ($\tau = 0,5$) значение pH равно $\text{p}K_{\text{a}}$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_0 - 0,5c_0}{0,5c_0} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg 1 = \text{p}K_{\text{a}}.$$

В этой точке достигается *максимальное значение буферной емкости*.

- Ход кривой при $\tau > 1$ в точности совпадает с таковым для кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.

При рассмотрении кривой титрования на рис. 2.7 важно отметить, что теперь точка эквивалентности лежит не в нейтральной, а в *щелочной* области. Это важно знать для выбора индикатора.

Все описанные выше явления, касающиеся кривых титрования *слабых кислот сильными основаниями, справедливы и для кривых титрования слабых оснований сильными кислотами*. В качестве примера на рис. 2.8 приведена кривая титрования раствора аммиака раствором хлористоводородной кислоты. Соответствующие расчеты pH приведены в табл. 2.6. Точка эквивалентности в этом случае лежит в *кислой* области.

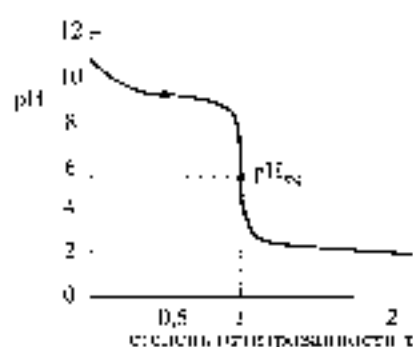


Рис. 2.8. Кривая титрования 0,01 М раствора аммиака 0,01 М раствором HCl.

Титрование многоосновных кислот. Кислотно-основная диссоциация многоосновных кислот была рассмотрена ранее на примере ортофосфорной кислоты (уравнения (2.11)–(2.13)). Кривая титрования 0,1 М раствора H_3PO_4 раствором едкого натра приведена на рис. 2.9. При достаточном различии в последовательных значениях pK_a многоосновная кислота ведет себя как смесь соответствующих *одноосновных кислот*.

Таблица 2.6. Значения pH в некоторых точках кривой титрования слабого основания аммиака (0,01 М) сильной кислотой HCl (0,01 М).

Степень оттитрованности	Формула для расчета pH	Значение pH
$\tau = 0$	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg c_0)$	10,53
$\tau = 0,5$	$\text{pH} = pK_{a1} = pK_b$	9,25
$\tau = 1,0$	$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + \lg c_0)$	5,63
$\tau > 1$	$\text{pH} = -\lg[(\tau - 1)c_0]$	-

Первая точка эквивалентности на рис. 2.9 соответствует оттитровыванию фосфорной кислоты до H_2PO_4^- . При добавлении удвоенного количества NaOH достигается вторая точка эквивалентности, соответствующая оттитровыванию до HPO_4^{2-} . Третья точка эквивалентности находится в сильнокислотной области: практического значения она не имеет. В точках с $\tau = 0,5$ и $1,5$ значения pH равны соответствующим величинам pK_a (ср. рис. 2.2). Величины pH в точках эквивалентности равны

$$\text{pH}_{\text{eq}_1} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}), \quad \text{pH}_{\text{eq}_2} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}).$$

На рис. 2.9 приведены также области pH изменения окраски индикаторов. Для индикации первой точки эквивалентности (в кислой

области) применяют индикатор бромкрезоловый зеленый, а второй точки — тимолфталеин. Принципы действия кислотно-основных индикаторов рассмотрен в следующем разделе.

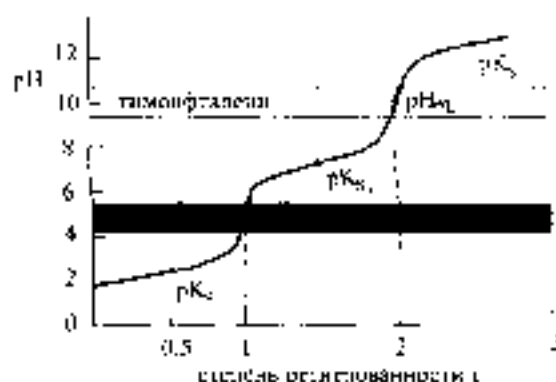


Рис. 2.9. Кривая титрования 0,1 М H_3PO_4 раствором 0,01 М NaOH .

Кислотно-основные индикаторы

Кислотно-основные индикаторы — это красители, изменяющие свою окраску в зависимости от величины pH. Причина зависимости окраски индикаторов от pH в том, что они существуют в двух формах — кислотной и основной.

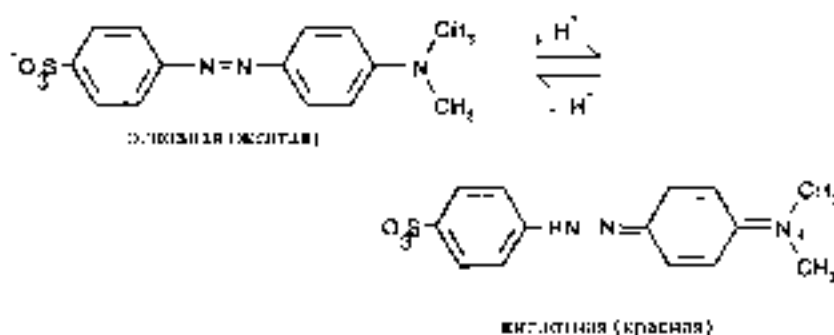
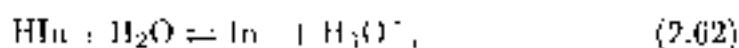


Рис. 2.10. Кислотная и основная формы метилена и параоксила.

На рис. 2.10 изображены формулы кислотной и основной форм индикатора метилового параоксила. В общем случае между кислотной HIn и основной In^- формами индикатора существует кислотно-основное равновесие:



$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad (2.63)$$

Отрицательный десятичный логарифм константы кислотности индикатора K_i называется *показателем окраски* p_i . Из этой величины в формулы для расчета pH буферного раствора (2.56) можно получить выражение, характеризующее преобладающую форму индикатора в растворе:

$$\text{pH} - p_i = \lg \frac{[\text{In}]}{[\text{In}^-]}, \quad (2.64)$$

Из этого следует, что:

- при $\text{pH} < p_i$ преобладает кислотная форма HIn (красная в случае метилового оранжевого, рис. 2.10);
- при $\text{pH} > p_i$ преобладает основная форма In^- (желтая в случае метилового оранжевого).

Различают индикаторы одноцветные, у которых одна из форм окрашена, а другая — бесцветна (например, фенолфталеин, рис. 2.11), и двухцветные, у которых окрашены обе формы (как у метилового оранжевого).

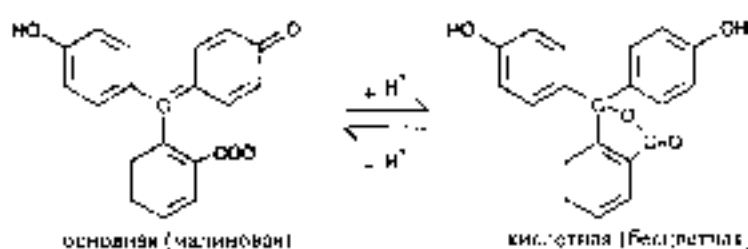


Рис. 2.11. Кислотная и основная формы трифенилметанового красителя фенолфталеина

Двухцветные индикаторы

Человеческий глаз способен различить переход окраски, когда соотношение концентраций окрашенных форм индикатора изменится от 1 : 10 до 10 : 1. Применительно к *двухцветным индикаторам* это означает, что

при $\text{pH} = p_i - 1$ (когда $\frac{[\text{In}]}{[\text{In}^-]} = 10$) наблюдается только окраска кислотной формы,

а при $\text{pH} = p_i + 1$ — только основной. Таким образом, интервал перехода окраски индикатора составляет

$$\text{pH} = p_i \pm 1. \quad (2.65)$$

Поскольку окраска флуор индикатора может иметь разную интенсивность, и по-разному воспринимается глазом, уравнение (2.65) приближенно. На практике интервал перехода окраски индикатора часто оказывается несимметричным.

Одноцветные индикаторы

В случае *одноцветных индикаторов* восприятие перехода окраски более сложное. Допустим, что бесцветна кислотная форма индикатора (как в случае фенолфталеина). Если обозначить общую концентрацию индикатора как $c_{с.л}$, то можно записать:

$$pH = p_i - \lg \frac{c_{с.л}}{[H^+]} \cdot \frac{[In^-]}{[In]} \quad (2.66)$$

(поскольку $c_{с.л} = [HIn] + [In^-]$)

В момент появления окраски концентрация бесцветной, кислотной, формы намного выше, чем окрашенной, основной, и $c_{с.л} \gg [In^-]$. При этом выражение (2.66) упрощается:

$$pH = p_i - \lg c_{с.л} + \lg [In^-] \quad (2.67)$$

Таким образом, интервал перехода окраски одноцветного индикатора зависит от его концентрации. Чем она выше, тем ниже pH появления окраски. При практическом использовании одноцветных индикаторов следует точно выдерживать его рекомендуемое количество.

Выбор индикатора

В табл. П.2 и табл. П.3 приложения приведены наиболее распространенные кислотно-основные индикаторы и их интервалы перехода окраски. Наряду с простыми индикаторами используют и их специально подобранные смеси (смешанные индикаторы). Обычно в нейтральной среде они имеют серую окраску.

При выборе индикаторов можно руководствоваться следующими практическими правилами.

При титровании *сильных кислот* (*оснований*) *сильными основами* (*кислотами*) можно использовать любые индикаторы, изменяющие окраску в интервале pH от 4 до 10.

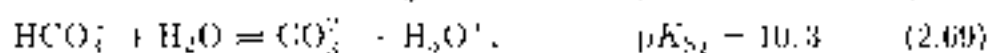
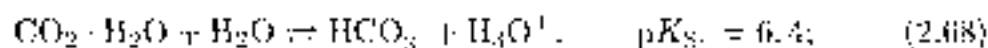
При титровании *слабых кислот* *сильными основаниями* необходимо использовать индикаторы, изменяющие окраску в *щелочной* среде.

При титровании *слабых оснований сильными кислотами* индикатор должен изменять окраску в *кислой* среде.

Более точный выбор индикатора производится на основании значения pH в точке эквивалентности (см. рис. 2.9).

Мешающее влияние диоксида углерода

Следует учитывать, что вода может содержать растворенный CO_2 , проявляющий в водном растворе свойства слабой кислоты:



Наличие растворенного CO_2 создает проблемы в случаях, если титрование закаливают в щелочной среде. При титровании слабого основания сильной кислотой результаты оказываются заниженными, поскольку часть титруемого основания связывается угольной кислотой.

При титровании кислоты основанием результаты получаются завышенными, так как при этом титруется также гидрокарбонат-ион. Погрешность возникает и в том случае, если диоксид углерода содержится в *стандартном растворе титранта-основания* (как правило, $NaOH$). В этом случае его титр снижается, поскольку часть щелочи переходит в ион CO_3^{2-} .

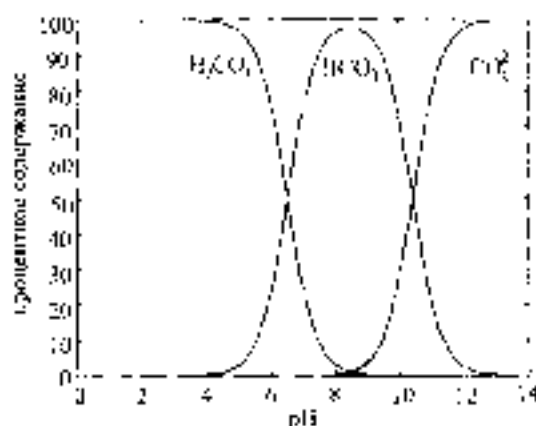
Чтобы избежать помех со стороны растворенного CO_2 , воду для приготовления растворов для титрования следует предварительно прокипятить. Всегда, когда это возможно, следует использовать индикатор, изменяющий окраску в кислой среде.

Примеры практического применения

Многочисленные практические аспекты кислотно-основного титрования включает в себя, в частности, вопросы, связанные с *приготовлением стандартных растворов* и их *стандартизацией* (точного определения концентрации) путем титрования подходящего химического вещества. Об этом можно прочитать в практических руководствах.

Титрование сильных и умеренно сильных кислот (оснований) растворами сильных оснований (соответственно кислот) обычно не вызывает практических затруднений (см. кривые титрования на рис. 2.6–2.9). Раствором $NaOH$ можно легко оттитровать такие кислоты, как HCl , $HClO_4$, H_2SO_4 или H_3PO_4 (до первой ступени). Так

же легко можно оттитровать растворы NaOH, KOH или NH_3 раствором HCl.



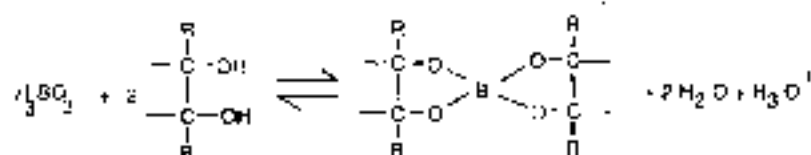
Распределение между этими формами равновесных форм угольной кислоты рассчитывают по уравнениям (2.68) и (2.69).

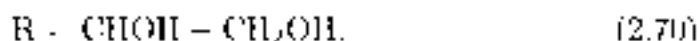
Определение суммарного содержания кислот или оснований — необходимая процедура при оценке качества вод (германский стандарт DIN 38 409/H7 по потреблению водными кислот и щелочей). Переход кислоты либо щелочи определяет титруемая проба воды растворами HCl и NaOH с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином, соответственно. Если в воде содержатся только сильные электролиты, наблюдается отчетливый переход окраски. При наличии же слабых электролитов (таких, как угольные кислоты) переход окраски размыт. В этих случаях необходимо титровать воду до строго определенного значения pH — 4,3 в кислой и 8,2 в щелочной среде.

При титровании очень слабых кислот или оснований изменение pH вблизи точки эквивалентности весьма незначительно. В таких случаях применяют специальные приборы, в которых мы позволим себе на примерах определения борной кислоты и иона аммония.

Определение борной кислоты

Борная кислота является очень слабой одноосновой кислотой с $\text{p}K_{\text{a}} = 9,3$. Прямое титрование столь слабых кислот невозможно. Однако борную кислоту можно превратить в кислоту средней силы путем комплексообразования с многоатомными спиртами, например, мандиолом:

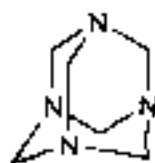
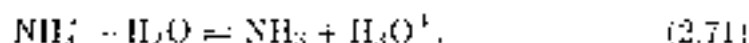




При титровании борной кислоты в присутствии маннита раствором NaOH в качестве индикатора используют фенолфталеин.

Определение иона аммония

Значения pK_s иона NH_4^+ составляет 9,25 (табл. П.3 приложения):



карбамид

Для увеличения силы иона аммония как кислоты титрование проводят в присутствии избытка формальдегида, смещаяемого равновесие (2.71) вправо за счет взаимодействия с аммиаком по реакции



При этом образуется гексаметилентетрамин (уротропин) — вещество, в ходе титрования действующее как буфер.

Титрование в неводных растворителях

Теория Бренстела применима и к растворам в неводных протонсодержащих растворителях, способных к кислотно-основным взаимодействиям. Путем измерения электропроводности можно показать, что такие *амфипротонные* растворители претерпевают автопротолиз подобно воде. В общем случае реакцию автопротолиза растворителя LH можно записать как



Ионы LH_2^+ и L^- , возникающие в результате автопротолиза, называются соответственно *аммоний* и *амид*. Константы автопротолиза K_{LH} для некоторых растворителей приведены в табл. 2.7.

При титровании в неводных растворителях может подавляться наблюдающийся в водных растворах нивелирующий эффект выравнивание кислотно-основных свойств сильных кислот (оснований). В неводных же растворах сила этих кислот может оказаться *различной*. Так, кислоты, в воде ведущие себя как сильные (и, следовательно, неразличимые по кислотно-основным свойствам), в ле

для уксусной кислоты имеют следующие значения pK_s :

HClO_4	$pK_s = 4,87$
H_2SO_4	$pK_s = 7,24$
HCl	$pK_s = 8,55$

Таблица 2.7. Константы автопротолиза $K_{\text{д.п}}$ некоторых амфипротных растворителей.

$2\text{LH} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{L}^-$	Температура, °C	$K_{\text{д.п.}}, \text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$
$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	-33	10^{-12}
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	25	10^{-17}
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	22	10^{-14}
$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	25	10^{-13}
$2\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_2^+ + \text{HCOO}^-$	25	10^{-6}

По отношению же к основным инвертирующий эффект проявляется как раз для слабой уксусной кислоты. Этот эффект можно использовать для титрования тех слабых оснований, которые в водном растворе напрямую оттитровать невозможно. В ледяной же уксусной кислоте они становятся сильными и могут быть оттитрованы, например, раствором HClO_4 . Конечную точку титрования в этих случаях устанавливают также с помощью соответствующих окрасившихся индикаторов либо потенциометрически.

Очень слабые кислоты, такие, как уротливая или фенолы, можно оттитровать в среде диметилформамида или диметилсульфоксида. Титрантом в этом случае может служить раствор чистого KOH в этаноле.

В фармацевтическом анализе при определении органических веществ, мало растворимых в воде, часто приходится вести титрование в смешанных средах таких, как вода-метанол. При переходе от водных к смешанным средам значения pH уменьшаются, что можно учесть с помощью эмпирических поправок.

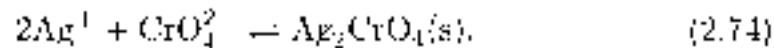
2.3. Применение реакций осаждения в гравиметрии, титриметрии и для маскирования

Реакции осаждения с давних пор использовали в анализе для качественного обнаружения неорганических ионов. В количественном

анализе реакции осаждения используются в *равновесии и осадительном титровании*. Сначала мы рассмотрим теоретические основы реакций осаждения.

Описание равновесий осаждения

В результате реакции осаждения достигается состояние равновесия между малорастворимым соединением и составляющими его ионами в растворе. Выпадение осадка хромата серебра из водного раствора можно описать следующим уравнением:



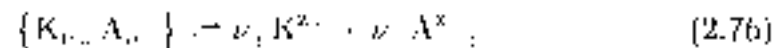
Важнейшей характеристикой малорастворимого соединения является произведение растворимости — константа приведенного выше равновесия:

$$K_{\text{r}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \quad (2.75)$$

(приведено выражение концентрационной константы).

Концентрационное и термодинамическое произведение растворимости

В общем случае равновесие образования осадка можно записать как



где ν_+ , ν_- — стехиометрические коэффициенты при катионе K^{z_+} и анионе A^{z_-} ;

z_+ , z_- — заряды катиона и аниона.

Если выражение закона действующих масс записать с использованием активностей ионов, т.е. произведений их концентраций на коэффициенты активности, то получим *термодинамическое произведение растворимости*:

$$K_{\text{r}}^{\ominus} = a_{\text{K}}^{\nu_+} a_{\text{A}}^{\nu_-} = f_{\text{K}}^{\nu_+} f_{\text{A}}^{\nu_-} [\text{K}^{z_+}]^{\nu_+} [\text{A}^{z_-}]^{\nu_-}, \quad (2.77)$$

где a_{K} , a_{A} — активности катиона и аниона;

f_{K} , f_{A} — коэффициенты активности катиона и аниона.

Чтобы вместо активностей ионов использовать их концентрации, должны либо быть известны коэффициенты активности, либо существовать условия, при которых коэффициенты активности

можно приближенно принять равными единице:

$$\dots \dots \dots f_{\pm} \approx 1.$$

Эти условия соблюдаются в достаточно разбавленных растворах, например, в чистых растворах весьма мало растворимых электролитов. В этом случае можно вместо термодинамического неопределенно использовать **концентрационное произведение растворимости** K_L :

$$K_L = [K^{x+}]^{\nu} [A^{\nu-}]^{\nu} . \quad (2.78)$$

В аналитической практике такие растворы встречаются редко. Обычно в анализируемых растворах присутствуют посторонние ионы, увеличивающие ионную силу и уменьшающие коэффициенты активности. По определению, **ионной силой** называется величина, равная

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 . \quad (2.79)$$

где n — число различных типов ионов, присутствующих в растворе;

c_i — концентрация иона i -го сорта и

z_i — заряд иона i -го сорта.

Например, в 0,01М растворе Na_2SO_4 ионная сила равна 0,03 моль/л, поскольку

$$I = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,03 \text{ моль/л}.$$

Связь между ионной силой раствора и средним коэффициентом активности иона характеризует уравнение Деbye-Гельмгольца:

$$\lg f_{\pm} = - A z_{\pm} \sqrt{I} . \quad (2.80)$$

Здесь A — константа. Детальное обсуждение физической модели, лежащей в основе этого уравнения, можно найти в учебниках по физической химии. Аналитику важно понимать, что произведение растворимости сохраняет постоянное значение только при **определенной ионной силе**. Поэтому методика анализа должна быть построена таким образом, чтобы исключить погрешности, связанные с возможным изменением ионной силы в ходе ее выполнения.

Произведения растворимости некоторых sparingly soluble и анализу малорастворимых соединений приведены в табл. 2.8 и табл. П.4 приложения.

Таблица 2.8. Произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений

Соединение	K_L	pK_L
$BaSO_4$	$1,09 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$	9,96
$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$	9,75
PbS	$3,4 \cdot 10^{-28} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$	27,5
Ag_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-12} \text{ моль}^3 \text{ л}^{-3}$	11,7
CdS	$\approx 10^{-28} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$	26

Концентрация в насыщенном растворе и растворимость

Малорастворимое соединение начинает выпадать в осадок в случае, если произведение концентраций составляющих его ионов превышает произведение растворимости. Выпадение происходит до тех пор, пока концентрация вещества не станет равной концентрации в его насыщенном растворе $c_{\text{на}}$. Она называется *растворимостью*. В свою очередь, при контакте с водой происходит растворение малорастворимого соединения до тех пор, пока его концентрация в растворе не станет равна его растворимости.

Различные концентрации катиона и аниона малорастворимого соединения связаны с его растворимостью следующим образом:

$$[K^{A+}] = \nu_+ c_{\text{на}}, \quad [A^{-}] = \nu_- c_{\text{на}}.$$

Подставив эти соотношения в выражение произведения растворимости, получим:

$$K_L = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} c_{\text{на}}^{\nu_+ + \nu_-}. \quad (2.81)$$

Отсюда можно рассчитать растворимость:

$$c_{\text{на}} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\frac{K_L}{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}}}.$$

Для примера рассчитаем растворимость в чистой воде хлорида и хромата серебра.

Растворимость $AgCl$:

$$K_L = [Ag^+][Cl^-], \quad c_{\text{на}} = [Ag^+] = [Cl^-].$$

$$c_{\text{на}} = \sqrt{K_L} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Растворимость Ag_2CrO_4 :

$$K_L = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}], \quad c_{\text{ан}} = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = [\text{CrO}_4^{2-}],$$

$$c_{\text{ос}} = \sqrt{\frac{K_L}{4}} = 7,94 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Растворимость хромата серебра равна концентрации ионов CrO_4^{2-} в его насыщенном растворе. Концентрация ионов Ag^+ в таком растворе вдвое выше, т.е. $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Степень осаждения

Показателем выпадения осадка характеризует *степень осаждения* α относительное количество вещества, выпавшего в осадок, к исходному его количеству в растворе. Последнее можно рассчитать как произведение исходной концентрации вещества на объем раствора, и количество вещества, выпавшего в осадок. По формуле:

$$\alpha = \frac{c_0 V_0 - c' V'}{c_0 V_0} = 1 - \frac{c' V'}{c_0 V_0}, \quad (2.82)$$

где $c_0 V_0$ — исходное количество вещества в растворе,
 $c' V'$ — количество вещества, оставшегося в растворе после осаждения.

Пример. Какова степень осаждения серебра из 0,1 М раствора AgNO_3 после добавления к нему равного объема 0,1 М раствора HCl ?

Концентрацию серебра, оставшегося в растворе, найдем из произведения растворимости:

$$c' = c_{\text{ос}} = \sqrt{K_L} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Учитывая двукратное разбавление раствора в процессе осаждения ($V'/V_0 = 2/1$), получаем:

$$\alpha = 1 - \frac{1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 2}{0,1 \cdot 1} = 0,9997.$$

Процент осаждения серебра составляет 99,97%

Факторы, влияющие на равновесие осадок-раствор

До сих пор мы упоминали лишь о том, что положение равновесия осадок-раствор может измениться вследствие изменения концентрации ионов. Однако в аналитической практике часто встречаются случаи, когда положение этого равновесия изменяется также под влиянием ионов, участвующих либо непосредственно в нем, либо в других равновесиях таких, как комплексообразование. Соответственно, различают эффекты, вызываемые *одновременными ионами и посторонними ионами*.

Влияние одноименного иона

Растворимость малорастворимого соединения понижается в присутствии избытка иона, входящего в его состав. Мы видели, что в этом водном растворе Ag_2CrO_4 концентрация иона $[\text{CrO}_4^{2-}]$ составляет $7,94 \cdot 10^{-5}$ М. Посмотрим, как она изменится в результате добавления ионов Ag^+ в концентрации 0,1 М. Из произведения растворимости хромата серебра

$$K_L = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \quad (2.83)$$

находим:

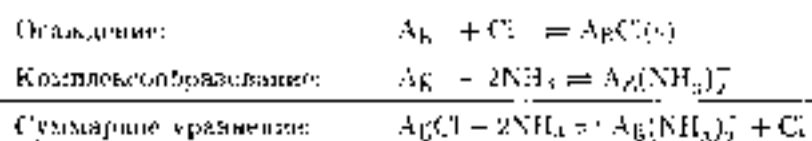
$$c_{\text{CrO}_4^{2-}} = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_L}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{0,1^2} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

При расчете мы пренебрегли той частью ионов Ag^+ , которая перешла в раствор из осадка.

Влияние посторонних ионов

Посторонние ионы, присутствующие в растворе, не только изменяют его ионную силу, но и могут участвовать в побочных равновесиях, в частности, комплексообразования и кислотно-основных.

Влияние комплексообразования на растворимость. Лиганды, присутствующие в растворе, могут связывать катионы осадка в комплексы и тем самым увеличивать его растворимость. Это явление известно еще из курса качественного анализа, где оно используется для растворения серебра из осадка хлоридов металлов под действием аммиака.

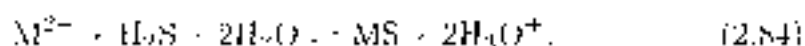


Количественное описание этого процесса будет рассмотрено в разделе 2.4, посвященном комплексобразованию.

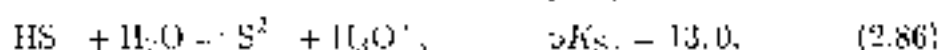
Влияние кислотно-основных равновесий на растворимость. Влияние кислотно-основных процессов на растворимость осадков может заключаться в протонировании аниона или взаимодействии катиона металла с гидроксид-ионами. Рассмотрим достаточно сложный пример влияния кислотно-основных равновесий на растворимость таких осадков, как *сульфиды* двухзарядных катионов M^{2+} , например, Cu^{2+} или Pb^{2+} . Образование этих сульфидов используется на практике при определении сероводорода в воздухе с помощью индикаторных трубок Дрегера.

При взаимодействии сероводорода с катионом металла протекают следующие взаимосвязанные процессы:

Общие уравнения реакций:



Отдельные реакции:



Им соответствуют константы равновесий:

Произведение растворимости:

$$K_L = [M^{2+}][S^{2-}] \quad (2.88)$$

Константы кислотности сероводорода:

$$K_{S_1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (2.89)$$

$$K_{S_2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (2.90)$$

Выражение для растворимости в этом случае имеет следующий вид:

$$s_M = [M^{2+}] + [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (2.91)$$

Если выразить равновесные концентрации $[HS^-]$ и $[H_2S]$ через

$[S^{2-}]$ из уравнений (2.89) и (2.90) и подставить их в (2.91), получим:

$$c_{S_2} = [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{S_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{S_1} K_{S_2}} \right). \quad (2.92)$$

С использованием уравнения произведения растворимости (2.88) получим следующее выражение для растворимости сульфида металла:

$$c_{S_2} = \sqrt{K_L \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{S_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{S_1} K_{S_2}} \right)}. \quad (2.93)$$

Мы видим, что если, как и рассматриваемом случае, ион осадка (сульфид-ион) способен протонироваться, то растворимость зависит уже не только от величины *продукта растворимости* K_L , но и *значения pH* раствора. Чем выше концентрация протонов в растворе, т.е. чем ниже величина pH, тем выше растворимость, тем меньше полнота осаждения. Этот вывод можно сделать и при помощи непосредственного рассмотрения зависимости равновесной концентрации свободного иона S^{2-} от pH. На рис. 2.12 изображена зависимость доли отдельных форм сероводорода от pH в диапазоне pH от 0 до 14. Видно, что с увеличением pH относительная концентрация иона S^{2-} , необходимого для осаждения, уменьшается, что снижает степень осаждения.

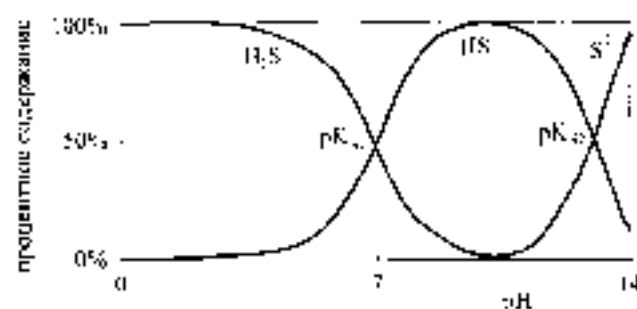


Рис. 2.12. Диаграмма распределения отдельных форм сероводорода в водном растворе.

Влияние pH на процесс осаждения сульфидов ионов металлов иллюстрирует также рис. 2.13. Будем считать осаждение полным, если остаточная концентрация иона металла в растворе не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ М. Как видно из рис. 2.13, для достижения полноты осаждения сульфидов меди, кадмия, железа и марганца необходимы значения pH, приведенные на следующей стр.

CuS ($pK_L \approx 14$) — осаждается при любых pH;
 CdS ($pK_L \approx 22$) — при pH ≥ 0 ;
 FeS ($pK_L \approx 18$) — при pH $> 4,5$;
 MnS ($pK_L \approx 15$) — при pH ≥ 6 .

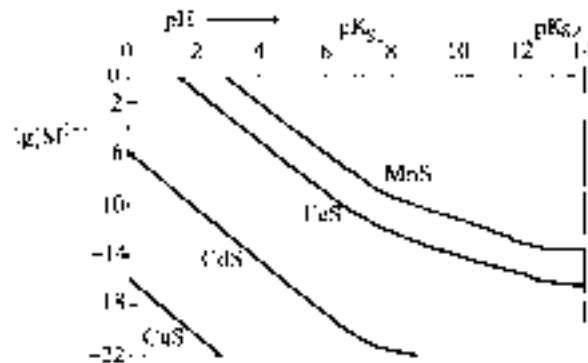
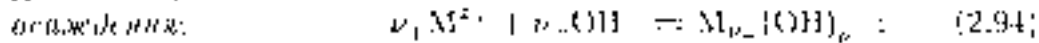


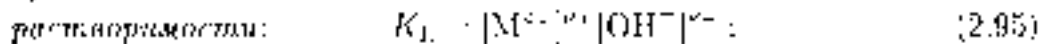
Рис. 2.13. Логарифмическая диаграмма — зависимость концентрации ионов металлов различных зон от pH.

Для расчета растворимости гидроксидов металлов в зависимости от pH можно использовать следующие выражения:

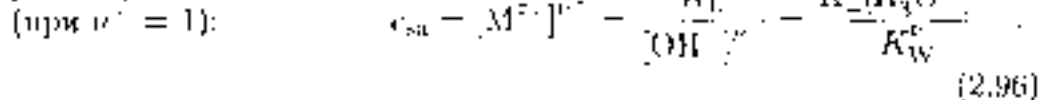
упрощенные реакции



произведение



растворимость



Из уравнения (2.96) можно, в частности, заключить, что при pH 10 гидроксид алюминия ($pK_L = 32,7$) выпадет полностью (его растворимость в этих условиях составляет $2 \cdot 10^{-21}$ М), а гидроксид магния ($pK_L = 10,74$) — далеко не полностью (его растворимость равна $1,82 \cdot 10^{-3}$ М).

Практическое применение

Разделение катионов металлов

Схема разделения классического качественного анализа основана на групповой селективности реагентов-осадителей по отношению к химически сходным ионам металлов. В табл. 2.9 схематически представлен ход разделения ионов сероводородным методом. Сначала отделяют катионы первой группы, *группы азотсероводородной* к-

катионы, образующие малорастворимые хлориды с pK_1 от 17,88 для Hg_2Cl_2 до 4,77 для $PbCl_2$ (см. табл. П.4 приложения). Затем осаждают катионы *группы периодной группы*, имеющие значения pK_1 сульфидов выше 25, в сильноокислой среде. Катионы, для сульфидов которых pK_1 меньше 25, составляют *группу сульфида аммония*, их осаждают в аммиачной среде. Предварительно действием аммиачно-аммиачного буферного раствора осаждают малорастворимые гидроксиды трехзарядных катионов *группы аммония*. Для этих гидроксидов значения pK_1 выше 30. В последнюю очередь осаждают малорастворимые карбонаты катионов щелочноземельных металлов, входящих в *группу карбоната щелочная*. При этом магний остается в растворе вместе с кальцием и натрием. Для этих катионов группового реагента нет.

Таблица 2.9. Сероводородная схема разделения катионов металлов.

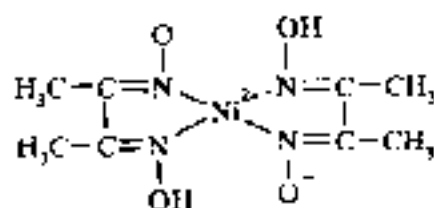
Катион	+HCl	-H ₂ S	+NH ₃	+(NH ₄) ₂ S	+(NH ₄) ₂ CO ₃	-
Ag ⁺	AgCl					
Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ Cl ₂					
Pb ²⁺	PbCl ₂					
Hg ²⁺		HgS				
Cu ²⁺		CuS				
Cd ²⁺		CdS				
Bi ³⁺		Bi ₂ S ₃				
As ³⁺		As ₂ S ₃				
Sb ³⁺		Sb ₂ S ₃				
Sn ²⁺		SnS				
Fe ³⁺			Fe(OH) ₃			
Cr ³⁺			Cr(OH) ₃			
Al ³⁺			Al(OH) ₃			
Yb ²⁺				MnS		
Zn ²⁺				ZnS		
Co ²⁺				CoS		
Ni ²⁺				NiS		
Ba ²⁺					BaCO ₃	
Sr ²⁺					SrCO ₃	
Ca ²⁺					CaCO ₃	
Na ⁺						Na ⁺
K ⁺						K ⁺
Mg ²⁺						Mg ²⁺

Гравиметрический метод анализа

Гравиметрия – классический метод анализа, в ходе которого определяемое вещество выделяется из раствора в виде микрокристаллического осадка. Затем осадок подвергается необходимой обработке и высушивается, и из полученного значения массы находят содержание определяемого компонента.

Для гравиметрического анализа необходимо, чтобы осаждение было количественным (степень осаждения не менее 99,9%). Следует избегать загрязнения осадка посторонними веществами ввиду их совместного осаждения, адсорбции или окисления. Необходимо, чтобы осадок можно было легко отфильтровать и перевести в гравиметрическую форму стехиометрического состава.

Если осадок перед извешиванием прокаливают (как, например, гидроксиды металлов – $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$), то его отфильтровывают через бумажные фильтры. Для отделения кристаллических осадков – BaSO_4 или фосфатов – можно в этом случае использовать и фарфоровые фильтрующие тигли. Если же осадок не прокаливают, а высушивают (многие хелатные комплексы, сульфиды), то его отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель. Возможности гравиметрического определения некоторых элементов иллюстрирует табл. 2.10.



Комплекс никеля с диметилглиоксимом

Таблица 2.10. Примеры гравиметрического определения элементов

Элемент	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
Pb	PbSO_4	PbSO_4
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	SnO_2
Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3
Cr	BaCrO_4	BaCrO_4
Zn	ZnS	ZnO
Ni	$\text{Ni}(\text{диметилглиоксим})_2$	$\text{Ni}(\text{диметилглиоксим})_2$

Гравиметрический метод очень трудоемок. В настоящее время его применяют лишь в тех случаях, когда требуется с высокой точностью определять содержание основного компонента, например, при

с распределении концентрации стандартных растворов различных элементов.

Осадительное титрование

В титриметрии реакции осаждения играют очень важную роль, в частности, в анализе объектов окружающей среды при определении содержания адсорбируемых (АОХ) и экстрагируемых (ЭОХ) органических галогенов. Для этого используют метод, основанный на титровании растворами соединений серебра и известный как *аргентометрия*. Поскольку среди всех видов осадительного титрования аргентометрия — важнейший, мы рассмотрим основы метода на этом примере.

Ход кривой титрования

Рассмотрим кривую титрования 0,01 М раствора Cl^- 0,1 М раствором AgNO_3 (рис. 2.14). Для ее построения необходимо выполнить следующие расчеты.

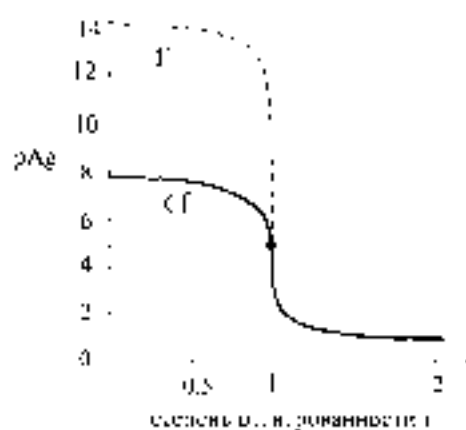


Рис. 2.14. Кривая титрования 0,01 М раствором Cl^- и 0,1 М раствором Ag^+

- В начальной точке кривой значение $p\text{Ag}$ (то есть величина $-\lg[\text{Ag}^+]$) не определено, поскольку ионы серебра в растворе отсутствуют. После добавления первой же капли титранта в титруемый раствор устанавливается равновесие осадок-раствор. Используя выражение произведения растворимости (2.78), можно рассчитать равновесные концентрации ионов Cl^- и Ag^+ в области $0 < \tau < 1$:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_L}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_L}{c_0(1-\tau)}, \quad (2.97)$$

почти всю $[\text{Cl}^-] = c_0 - c' = c_0 - \tau c_0 = c_0(1 - \tau)$. В нашем случае величина $p\text{Ag}$ вблизи начальной точки (т. е. при $\tau \rightarrow 0$) составляет

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_1}{c_0} = \frac{1,78 \cdot 10^{-13}}{0,01} = 1,78 \cdot 10^{-11} \text{ M},$$

$$p\text{Ag} = 7,75.$$

- В точке эквивалентности справедливо равенство $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$. Отсюда

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_1} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \quad (2.98)$$

$$p\text{Ag} = 4,87.$$

- При смещении стехиометрического $\tau > 1$ концентрация ионов серебра определяется избытком нитрата. Поэтому

$$[\text{Ag}^+] = (\tau - 1)c_0.$$

На рис. 2.14 пунктирной линией изображена также кривая титрования 0,01 М раствора I^- . Рассчитанные с использованием величины pK_1 для иодида серебра, равной 16,08, значения $p\text{Ag}$ вблизи начальной точки и в точке эквивалентности составляют 11,08 и 8,04, соответственно. Чем больше величина pK_1 , тем больше и скачок на кривой титрования вблизи точки эквивалентности.

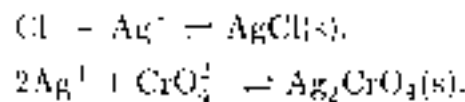
Осадительные индикаторы

Непрерывную индикацию в ходе осадительного титрования можно осуществлять потенциометрическим методом с использованием зонд-селективных электродов (раздел 4.3). В основе классических методов с визуальной индикацией лежит образование окрашенного осадка, окрашивание раствора или изменение цвета продукта реакции осаждения при использовании адсорбционных индикаторов таких, как резин или флуоресцеин.

Определение галогенидов по Мору

При определении галогенидов, например, хлоридов, можно использовать индикацию, основанную на образовании *красно-коричневого* осадка хромата серебра. К титруемому раствору хлоридов добавляют немного хромата калия. При этом возможно протекание следу-

ких реакций:

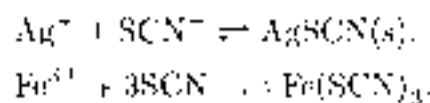


При добавлении ионов серебра сначала образуется осадок AgCl . После того, как весь хлорид серебра выпадет, концентрация ионов серебра в растворе повышится до значения, необходимого для выпадения осадка хромата. При этом окраска осадка изменяется с белой на красно-коричневую.

Этот метод применим и для определения бромидов. Иодиды таким способом определять нельзя: необходимая в этом случае концентрация хромата столь велика, что не может быть достигнута на практике.

Определение серебра по Фольгарду

В этом методе раствор серебра титруют раствором роданид-ионов, а конечную точку титрования определяют по образованию растворимого роданидного комплекса Fe(III) , окрашенного в интенсивный красный цвет:



Образование роданида железа происходит в момент, когда все серебро осетитровано.

2.4. Реакции комплексообразования — не только для определения жесткости воды

О важности реакций комплексообразования в химическом анализе свидетельствует хотя бы их использование в *комплексометрических титрованиях*. С помощью этого вида титрования можно определить множество суммарных показателей таких, как жесткость воды, обусловленную наличием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Кроме того, реакции комплексообразования используют для обнаружения *атомных элементов* в атомной спектрографии, для *разделения элементов* в хроматографии с использованием хиральных фаз, содержащих комплексы металлов, для *определения отдельных форм металлов* в вольтамперометрии и т.д.

Комплексное соединение образуется в результате реакции нейтрального иона с лигандами. Уравнение образования комплекса из катиона металла M^{n+} и анионных лигандов L^- записывается следующим образом:



Комплексы, содержащие несколько ионов металлов либо лиганды различных типов (тройные и т.д.), мы рассматривать не будем.

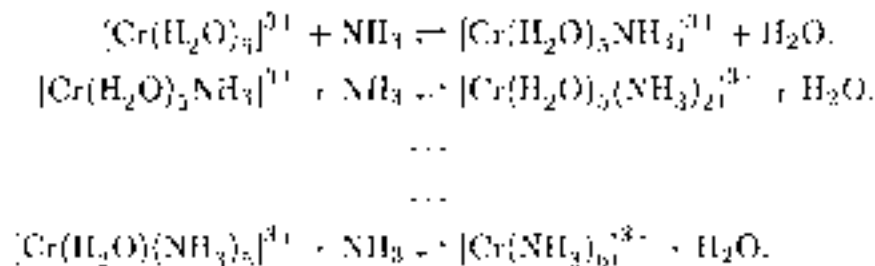
Типы комплексных соединений

Среди комплексов, представляющих интерес для аналитической химии, различают комплексы с монодентатными и полидентатными лигандами. Под *монодентатными* понимают число атомов лиганда, способных к координации с ионом металла.

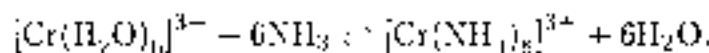
Монодентатные лиганды

Типичными монодентатными лигандами являются *нейтральные лиганды* H_2O или NH_3 . Поскольку ионы металлов в водных растворах неизбежно существуют в виде аква-ионов, реакция комплексобразования по существу представляет собой процесс замещения молекул воды молекулами лиганда. Координация нескольких лигандов протекает *ступенчато*, что можно пояснить, например, следующей схемой образования амминных комплексов хрома (III) и его гидроксо-комплексов:

Ступенчатое комплексобразование:



Объединенное уравнение:



Не следует забывать, что в данном случае квадратные скобки служат лишь для обозначения комплексной частицы, а не равновесной концентрации.

Нейтральными монодентатными лигандами могут быть и органические молекулы — аммиак, дифениламин, пиридин, другие амины и т. д.

Большую группу монодентатных лигандов составляют анионные или *анидо-лиганды*. К ним относятся фторид- (F^-), хлорид- (Cl^-), бромид- (Br^-), иодид- (I^-) ионы, а также комплексообразующие: гексацианоферрат (III) ($[Fe(CN)_6]^{3-}$), тетрагидроксиалюминат (III) ($[Al(OH)_4]^-$).

Полидентатные (хелатообразующие) лиганды

Особенно устойчивые комплексы образуются с участием лигандов, способных координироваться с ионом металла одновременно несколькими атомами, охватывая ион металла своим «кольцом». Такие комплексы (рис. 2.15) называются *хелатами*. Хелатные комплексы могут быть как нейтральными, так и положительно или отрицательно заряженными. В качестве примера на рис. 2.15 приведена структура *нейтрального* хелатного комплекса железа (III) с ацетилацетонат-ионами.

К лигандам, образующим преимущественно анионные хелатные комплексы, относится, например, оксалат-ион. Так, с ионом железа он образует три-оксалатоферрат (III)-анион $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Примером *катионного* хелатного комплекса может служить положительно заряженный три-комплекс Fe^{2+} с 1,10-фенантролином (см. табл. 3.23 и рядодез 3.3.2).

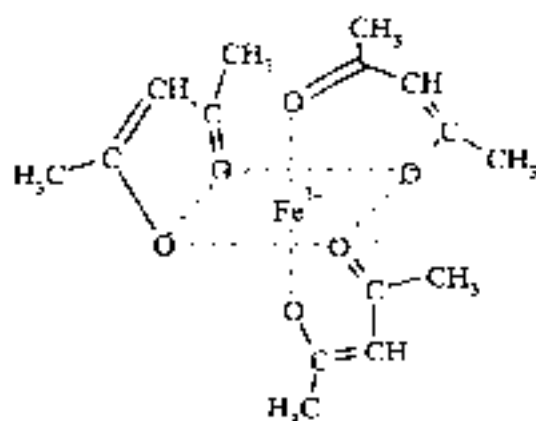
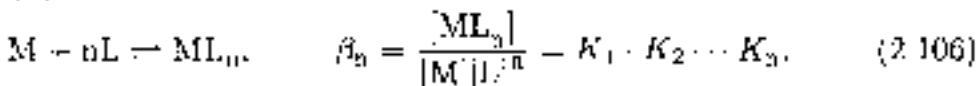
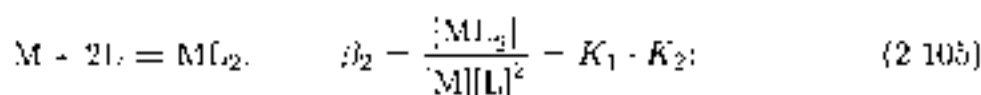
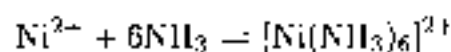


Рис. 3.15. Структура три-ацетилацетонатного хелатного комплекса железа (III).

Особенно устойчивые циклические структуры образуются в комплексах с α -аминоподикарбоновыми кислотами, важнейшим пред-



Общие константы устойчивости равны произведению последовательных констант, а их логарифмы — сумме логарифмов соответствующих последовательных констант. Из данных по аммиакатам никеля, приведенным в табл. 2.11, можно рассчитать общую константу устойчивости:



$$\lg \beta_6 = \sum_{i=1}^6 \lg K_i = 8,74.$$

Рассматриваемые здесь концентрационные константы устойчивости можно непосредственно использовать только в случаях, когда процессе комплексообразования не осложнены какими-либо побочными реакциями такими, как образование осадков, окислительно-восстановительные, обмен лигандов или кислотно-основные. Для учета побочных реакций вместо концентрационных используют **условные константы**. Рассмотрение побочных реакций начнем со случая, когда наряду с комплексообразованием происходит образование малорастворимого соединения.

Таблица 2.11. Логарифмы последовательных констант устойчивости аммиакатов никеля.

Уравнение реакции	$\lg K_i$
$Ni^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)]^{2+}$	2,80
$[Ni(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_2]^{2+}$	2,24
$[Ni(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_3]^{2+}$	1,73
$[Ni(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	1,19
$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_5]^{2+}$	0,75
$[Ni(NH_3)_5]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0,03

Сочетание реакций комплексообразования и осаждения

Пусть катион металла M образует с анионом A малорастворимое соединение. Если катион M одновременно вступает в реакцию комплексообразования с лигандом L , то выражение для произведения растворимости

$$K_{\text{л}} = [M]^{p_M} [A]^{p_A} \quad (2.107)$$

можно видоизменить следующим образом:

$$K_{\text{л}}' = [M']^{p_M} [A']^{p_A} = \alpha_M^{p_M} \alpha_A^{p_A} K_{\text{л}}, \quad (2.108)$$

где $K_{\text{л}}'$ есть *условное произведение растворимости*, а $[M']$ и $[A']$ суммарные концентрации всех равновесных форм катиона металла и аниона. Коэффициенты побочных реакций α_M и α_A характеризуют степень протекания побочных реакций с участием иона металла и аниона, соответственно.

Коэффициенты побочных реакций представляют собой отношение общих концентраций всех форм M и, соответственно, A к их равновесным концентрациям:

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad \alpha_A = \frac{[A']}{[A]}$$

Выразив общие концентрации через значение растворимости, можно рассчитывать растворимость при протекании комплексообразования:

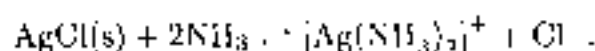
$$[M'] = \nu_M c_{\text{ос}} \quad [A'] = \nu_A c_{\text{ос}}$$

Отсюда

$$c_{\text{ос}} = \sqrt[p_M + p_A]{\frac{K_{\text{л}} \alpha_M^{p_M} \alpha_A^{p_A}}{\nu_M^{p_M} \nu_A^{p_A}}}. \quad (2.109)$$

Пример. Концентрация AgCl в насыщенном водном растворе составляет $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (см. 2.3). Для растворения осадка хлорида серебра к нему добавили аммиак в концентрации 1 M . Как изменится растворимость осадка?

Уравнение реакции:



Анион Cl^- не вступает в побочные реакции, поэтому $\alpha_{\text{Cl}^-} = 1$. Для катиона серебра необходимо принять во внимание последовательное образование аммиачных комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}, \quad \alpha_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}.$$

Общая концентрация серебра равна

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].$$

Используя величины констант устойчивости, приведенные в табл. П.5, рассчитаем коэффициент побочных реакций:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}} &= \frac{[\text{M}^+]}{[\text{M}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \alpha_1[\text{NH}_3] + \alpha_2[\text{NH}_3]^2 = \\ &= 1 + 10^{3,3} \cdot 1 + 10^{7,03} \cdot 1^2 = 1,07 \cdot 10^7. \end{aligned}$$

Отсюда растворимость равна

$$c_{\text{ра}} = \sqrt[3]{K_{\text{L}} \cdot 1,07 \cdot 10^7} = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

В присутствии аммиака растворимость возросла более чем в 3000 ($4,37 \cdot 10^{-4} / 1,33 \cdot 10^{-7}$) раз.

Сочетание с кислотно-основными реакциями

При рассмотрении побочных реакций с участием иона металла и лиганда необходимо учитывать и возможность *кислотно-основных* реакции. Сочетание реакций комплексообразования с кислотно-основными реакциями мы рассмотрим на практически весьма важном примере титрования ионов металлов раствором четырехосновной *этилендиаминотетрауксусной кислоты* (ЭДТК).

Для краткости будем обозначать ЭДТК как H_4Y . Комплексообразование двухзарядного иона металла с анионом ЭДТК протекает по уравнению



При этом образуется только комплекс состава 1 : 1. Запишем для него (опустив заряды) выражение концентрационной

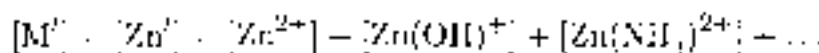
$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (2.111)$$

и условной константы устойчивости:

$$K_{MY'} = \frac{[MY']}{[M'][Y']} \quad (2.112)$$

Здесь $[M']$ обозначает суммарное содержание всех форм металла, не связанных с Y , а $[Y']$ — суммарное содержание всех форм ЭДТА, не связанных с металлом.

Типичными побочными реакциями с участием анион металлов является образование его гидроксо-комплексов, а также комплексов с посторонними лигандами, например, входящими в состав буферного раствора. Например, для ацидического раствора цинка можно записать:



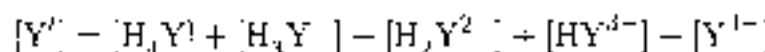
Используя значения констант устойчивости ионов цинка с гидроксид-ионами и другими лигандами, запишем выражение коэффициента побочных реакций для иона металла

$$\alpha_{M'} = \frac{[M']}{[M^{2+}]} = \frac{[Zn']}{[Zn^{2+}]} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta' [NH_3] + \dots \quad (2.113)$$

где

$$\beta_1 = \frac{[Zn(OH)^+]}{[Zn^{2+}][OH^-]}, \quad \beta' = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]}$$

Чтобы выразить общую концентрацию Y' , не связанного с цинком, надо принять во внимание возможность связывания аниона ЭДТА с другими катионами. В частности, всегда необходимо учитывать протонирование ЭДТА:



Для расчета коэффициента побочных реакций α_Y вместо констант кислотности ЭДТА удобно использовать константы связыва-

ния протонов:

$$\alpha_Y = \frac{[Y]}{[Y^{4-}]} = 1 + \beta_{H,1}[H^+] + \beta_{H,2}[H^+]^2 + \beta_{H,3}[H^+]^3 + \beta_{H,4}[H^+]^4, \quad (2.114)$$

где $\beta_{H,1} = \frac{[HY^3]}{[Y^{4-}][H^+]}$; $\beta_{H,2} = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}][H^+]^2}$ и т.д.

С помощью коэффициентов побочных реакций (формулы (2.113) и (2.114)) выразим условную константу устойчивости следующим образом:

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{\alpha_M[M]\alpha_Y[Y]} = \frac{K_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y} \quad (2.115)$$

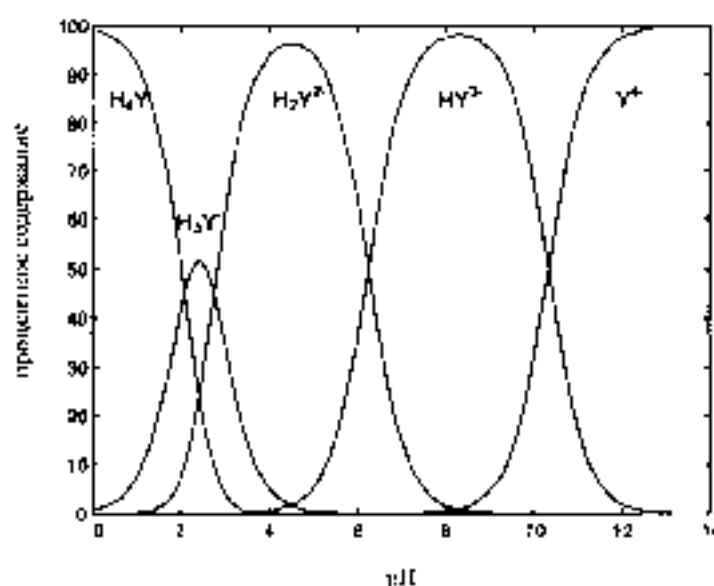


Диаграмма распределения форм ЭДТА, рассчитанная с использованием значений констант связывания протонов $\beta_{H,1} = 10^{10,34}$, $\beta_{H,2} = 10^{16,99}$, $\beta_{H,3} = 10^{19,48}$, $\beta_{H,4} = 10^{21,40}$.

Поскольку коэффициенты побочных реакций, в соответствии с их определением, всегда не меньше единицы, условные константы устойчивости всегда не превосходят концентрационные Константы устойчивости многих ионов металлов с ЭДТА приведены в табл. 2.12. При взаимодействии ионов металлов с ЭДТА образуются исключительно комплексы состава 1 : 1.

Зависимость условных констант устойчивости от pH показана на рис. 2.16 на примере комплексов Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} и Al^{3+} с ЭДТА. При расчете этих величин использованы коэффициенты побочных реакций для аниона ЭДТА α_Y из табл. П.6 приложения. Часто значения концентрационных констант вообще не достигаются. Так, для

комплекса Hg с ЭДТА величина $\lg K$ равна 21,8. В то же время наибольшее значение логарифма условной константы устойчивости (рис. 2.16) составляет лишь 11,3. Недостижимость значительной концентрации констант связана с тем, что одновременное существование металла в форме исключительно аква-иона, а лиганда в полностью депротонированной форме в одних и тех же условиях невозможно.

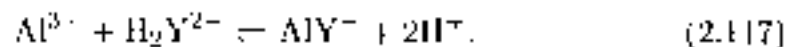
Таблица 2.12. Константы устойчивости комплексов с ЭДТА при 20°C и ионной силе $I = 0,1 \text{ M}$ (KNO_3).

Катион	Комплекс	$\lg K$	Катион	Комплекс	$\lg K$
Mg^{2+}	MgY^{2-}	8,69	La^{3+}	LaY^-	15,9
Ca^{2+}	CaY^2	10,69	Ce^{3+}	CeY^-	15,98
Sr^{2+}	SrY^{2-}	8,63	Eu^{3+}	EuY^-	17,35
Ba^{2+}	BaY^2	7,70	Gd^{3+}	GdY^-	17,37
Al^{3+}	AlY^-	16,73	La^{3+}	YbY^-	19,51
Ga^{3+}	GaY^-	20,25	Pb^{2+}	PbY^2	18,04
In^{3+}	InY^-	24,95	Tl^{3+}	TlY^-	20,4
Sc^{3+}	ScY^-	21,1	ThO^{2+}	ThY^-	21,3
Y^{3+}	Y^-	18,09	Tl^{1+}	TlY^-	23,3
ZrO^{2+}	ZrY^-	19,9	Ni^{2+}	NiY^2	18,52
HfO^{2+}	HfY^-	19,7	Co^{2+}	CoY^2	16,31
Bi^{3+}	BiY^-	22,8	Co^{3+}	CoY^-	≈ 41
V^{3+}	VY^-	25,9	Ag^+	AgY^2	7,2
VO^{2+}	VOY^{2-}	18,77	Cu^{2+}	CuY^{2-}	18,8
Cr^{3+}	CrY^-	23,1	Zn^{2+}	ZnY^2	16,50
Mn^{2+}	MnY^{2-}	14,04	Cd^{2+}	CdY^{2-}	16,46
Fe^{2+}	FeY^{2-}	14,33	Hg^{2+}	HgY^{2-}	21,80
Fe^{3+}	FeY^-	25,1			

Комплексонометрическое титрование

Метод титрования ионов металлов растворами этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) или других гетерополикарболовых кислот называется *комплексонометрия*. Высокая устойчивость образующихся комплексов, большая скорость реакции и возможность образования комплексов единственного состава 1 : 1 обуславливают высокую точность результатов комплексонометрического титрования. Для обеспечения достаточной растворимости в качестве титранта

обычно применяют дивалентную соль ЭДТК $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{Y}$. С различными ионами металлов образуются комплексы разного заряда, например:



Пространственное строение комплексов металлов с ЭДТА показано на рис. 2.17.

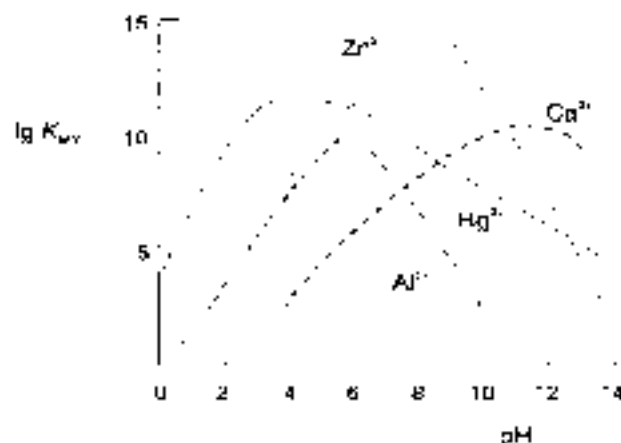


Рис. 2.16. Зависимость условных констант устойчивости некоторых комплексов металлов с ЭДТА от pH (соотношение 1 : 1 от pH)

Кривые комплексонометрического титрования

Процесс комплексонометрического титрования иллюстрирует изображенная на рис. 2.18 кривая титрования 0,01 М раствора Cu^{2+} 0,01 М раствором ЭДТА при pH 5,0. Рассмотрим изменение в ходе титрования концентрации незакомплексованного иона металла, выраженной в логарифмической шкале в виде значения pM (т.е. $-\lg[M^{2+}]$).

- В начальной точке кривой величина pM соответствует общей концентрации металла в растворе — в данном случае $pM = 2$. В области значений $0 < \tau < 1$ величина pM увеличивается по соответствию с уменьшением концентрации металла, оставшегося неоттитрованным.
- В точке эквивалентности при $\tau = 1$ имеет место равенство

$$[M'] = [Y'].$$

При этом концентрация комплекса приблизительно равна общей концентрации металла в растворе, $[MY] \approx c_M$. Отсюда, используя выражение константы устойчивости комплекса состава 1 : 1 (уравнение (2.101)), можно рассчитать концентрацию иона металла, не связанного с Y:

$$[M'] = \sqrt{\frac{c_M}{K_{MY}}} \quad \text{или} \quad pM' = \frac{1}{2}(p c_M - \lg K_{MY}). \quad (2.118)$$

В частности, при титровании меди, используя соответствующие значения константы устойчивости из табл. 2.12 и величину коэффициента побочных реакций для ЭДТА при pH 8,0 из табл. П.6 приложения, можно рассчитать значение pM' в точке эквивалентности как

$$pM' = \frac{1}{2}(2 + \lg \frac{10^{-8.4}}{1 \cdot 10^{4.35}}) = 9,25$$

Использованы значения $\lg \alpha_Y = 2,35$ и $\alpha_M = 1$.

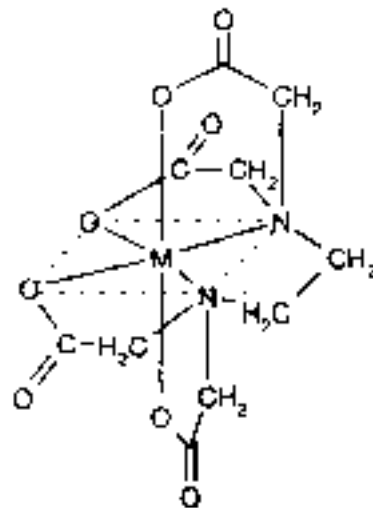


Рис. 2.17. Представительное строение комплексов металла с ЭДТА

- При $\tau > 1$ концентрация свободного металла определяется избыточной концентрацией лиганда. Значения pM в этой области зависят от константы устойчивости комплекса. При увеличении τ они плавно увеличиваются (рис. 2.18).

Для обеспечения высоких значений условных констант устойчивости комплексов металла с ЭДТА необходимо выбирать соответствующее значение pH раствора и в ходе титрования поддерживать его постоянным. При этом надо дополнительно учитывать,

что использование для этой цели буферов, например, аммиачного при титровании меди, может привести к некоторому уменьшению условных констант устойчивости вследствие комплексообразующих свойств компонентов буфера.

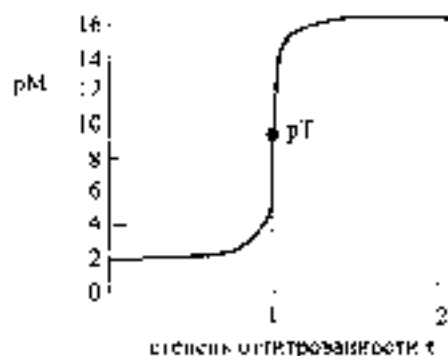


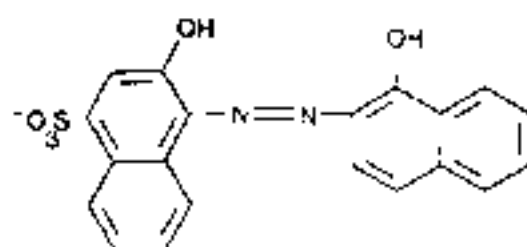
Рис. 2.18. Кривая комплексонометрического титрования 0,01 М раствора Cu^{2+} 0,01 М раствором ЭДТА при рН 8,0.

Индикаторы в комплексонометрии

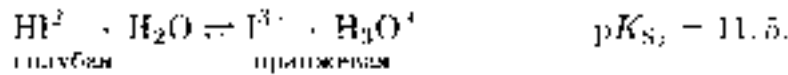
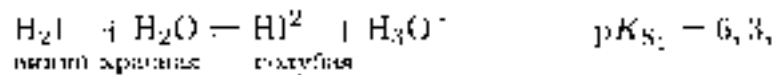
В соответствии с суммарным уравнением реакции комплексообразования с ЭДТА (уравнения (2.116) и (2.117)); для индикации конечной точки можно было бы контролировать концентрацию выделяющихся в ходе реакции протонов. Однако это применяют только в исследовательских целях, при построении полной кривой титрования и определении констант устойчивости комплексов. На практике, когда необходимо только зафиксировать положение скачка на кривой титрования, используют *металлоиндикаторы*.

Металлоиндикаторы — это красители, обладающие комплексообразующими и, как правило, кислотными свойствами. При этом необходимо, чтобы различные формы красителя обладали разной окраской.

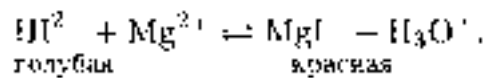
Для примера рассмотрим металлоиндикатор *хромоовый черный Т*, который, в частности, используют при титровании ионов магния при рН 8–10:



В водном растворе этого индикатора преобладает форма H_2I^- . Она вступает в следующие кислотно-основные равновесия:

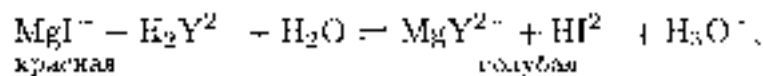


При $pH \approx 10$ преобладающей формой индикатора становится HI^2 . При добавлении небольшого количества индикатора к раствору магния последний окрашивается в красный цвет вследствие образования комплекса с магнием:

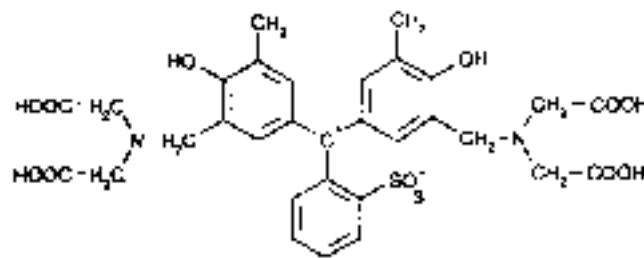


Протоны, выделяющиеся в ходе этой реакции, поглощаются компонентами буфера.

При титровании ЭДТА раствор остается окрашенным в красный цвет до тех пор, пока весь магний не будет связан с ЭДТА. Вблизи точки эквивалентности происходит вытеснение индикатора из магниевом комплексе:



и раствор окрашивается в голубой цвет вследствие высвобождения голубой формы свободного индикатора.



красно-голубой бромкремлевый

Положение области перехода окраски индикатора определяется величиной его константы устойчивости с ионом металла, подобно тому, как для кислотно-основных индикаторов — величиной константы кислотности. Для металлоиндикаторов границы pM' области перехода окраски составляет

$$pM'_{\text{перехода}} = \lg K_{\text{MY}} + 1. \quad (2.119)$$

Здесь $K_{\text{дир}}$ – константа устойчивости комплекса металла с индикатором.

Некоторые примеры металлоиндикаторов приведены в табл. 2.13.

Таблица 2.13. Индикаторы для классического стехиометрического определения металлов.

Ион металла	pH	Индикатор	Переход окраски
Mg^{2+}	10	хромотроповый черный Т	красная – голубая
Ca^{2+}	12	каролвад	розовый – фиолетовый
Zn^{2+}	10	хромхромовый черный Т	красный – голубой
Ba^{2+}	1	хризотимовый оранжевый	красная – желтая
Fe^{3+}	2–3	тифрон	оранжево-красная – желтая

Практическое применение

Примеры использования реакции комплексообразования в спектрофотометрических, хроматографических и электрохимических методах анализа будут рассмотрены в разделах, посвященных этим методам.

В классических методах анализа комплексообразование используют в *сравнительном*, например, при определении никеля в виде комплекса с диметиламиноэтаном (табл. 2.10).

Другое важное направление использования комплексообразования – это *комплексометрическое титрование*. При помощи ЭДТА и аналогичных лигандов, таких, как нитрилотриуксусная кислота (НТК, НТА) или триэтиленetetрамин, можно титриметрически определять около 30 элементов (табл. 2.12).

Практически важным является совместное титриметрическое определение кальция и магния для характеристики *общей жесткости воды*. Совместное определение кальция и магния можно осуществлять путем *прямого титрования* пробы воды раствором ЭДТА при pH 10 с индикатором хромхромовый черный Т. При этом следует иметь в виду, что комплекс кальция с индикатором недостаточен устойчив ($\lg K_{\text{дир}} = 5,4$), и поэтому переход окраски не очень отчетливый. Комплекс же с магнием ($\lg K_{\text{дир}} = 7$) достаточно устойчив. Поэтому при анализе вод бедных магнием к пробе добавляют избыток раствора комплекса магния с ЭДТА, а затем титруют магнием, вытесняемый кальцием из комплекса (ср. константы устойчивости этих ионов в табл. 2.12), раствором ЭДТА. Такой метод титрования называется *заместительным*.

Для практических целей жесткость воды выражают в *миллиграммах гидроксида жесткости* [д]. Один градус жесткости соответствует 10 мг СаО в литре.

Если концентрации металлов в воде выражены в ммоль/л, то величину жесткости в немецких градусах можно вычислить, умножив это значение на 5,6.

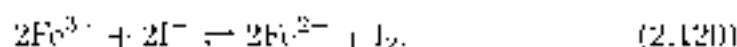
Пример. Общая жесткость воды равная 7,5°d соответствует содержанию металлов 1,31 ммоль/л, т.е. 75,0 мг CaO или 54,0 мг MgO в литре.

2.5. Реакции окисления-восстановления в химических системах

Реакции окисления-восстановления лежат в основе многих аналитических методов. К ним относятся, в частности, методы разложения металлических образцов кислотами, электрохимические методы контроля качества воды, методы окислительно-восстановительного титрования. В данном разделе мы рассмотрим рассмотрением гомогенных окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, протекающих в отсутствие электродов. Однако теоретические основы таких процессов справедливы и для гетерогенных окислительно-восстановительных реакций, протекающих при контакте раствора с твердой фазой, например, платиновым электродом. Гетерогенные окислительно-восстановительные реакции будут рассмотрены в главе 4, посвященной электрохимическим методам анализа.

Описание окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим следующие понятия, касающиеся окислительно-восстановительных реакций, на примере взаимодействия ионов железа (III) с иодид-ионами. Эти реакции используются для титриметрического (иодометрического) определения железа.

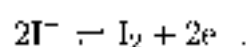
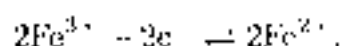


Будем считать, что реакция протекает слева направо. В этом случае ионы Fe^{3+} восстанавливаются до Fe^{2+} , а I^{-} окисляется до I_2 . В общем случае:

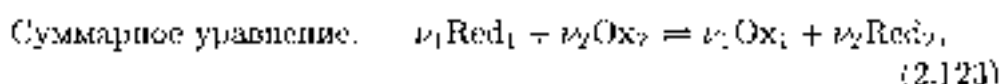
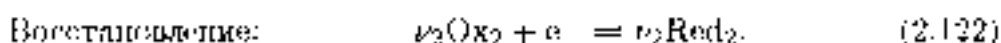
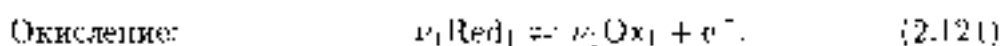
окисление — это процесс, связанный с отдачей электронов, т.е. увеличением степени окисления;

восстановление — это процесс, связанный с принятием электронов, т.е. уменьшением степени окисления.

В реакции (2.120) каждый участник выступает и в восстановленной, и в окисленной форме. Ее составляют следующие полуреакции:



В общем случае для окислительно-восстановительных полуреакций (с передачей одного электрона) можно записать:



где ν_1 и ν_2 — стехиометрические коэффициенты, а Red_1 , Ox_1 и Red_2 , Ox_2 — соответственно, окисленная и восстановленная форма первого и второго участника реакции.

Примеры окислительно-восстановительных полуреакций приведены в табл. П.7 приложения. Применяя к уравнению (2.123) закон действующих масс, получим выражение для константы окислительно-восстановительного равновесия:

$$K = \frac{[\text{Ox}_1]^{\nu_1} [\text{Red}_2]^{\nu_2}}{[\text{Red}_1]^{\nu_1} [\text{Ox}_2]^{\nu_2}} \quad (2.124)$$

Уравнение Нернста

Важнейшей характеристикой окислительно-восстановительного процесса соужит окислительно-восстановительный потенциал. Способы измерения потенциалов в электрохимических системах рассмотрены в главе 4, посвященной электрохимическим методам анализа. Как для гомогенных, так и для гетерогенных систем окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы описываются уравнением Нернста:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (2.125)$$

где R — газовая постоянная (8,314 Дж·К⁻¹·моль⁻¹),

F — постоянная Фарадея (96485 Кл·моль⁻¹),

z — число переданных электронов,

T — температура (в К),



E^0 — стандартный электродный потенциал (В),

E — равновесный электродный потенциал.

Запишем уравнение Нернста для полуреакций (2.121) и (2.122):

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^{v_1}}{[\text{Red}_1]^{v_1}}, \quad (2.126)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^{v_2}}{[\text{Red}_2]^{v_2}}. \quad (2.127)$$

В состоянии равновесия $E_1 = E_2$. Отсюда можно выразить константу окислительно-восстановительного равновесия через стандартные электродные потенциалы участников реакции. Обозначим общее число электронов, переданных в ходе реакции от одного участника другому, как z :

$$z = v_1 z_1 = v_2 z_2.$$

Приравняем разность равновесных потенциалов нулю и используем выражение константы равновесия (2.124):

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^{v_1} [\text{Red}_2]^{v_2}}{[\text{Red}_1]^{v_1} [\text{Ox}_2]^{v_2}} = 0, \\ -\lg K &= pK = \frac{(E_1^0 - E_2^0) z F}{2,303 RT}. \end{aligned} \quad (2.128)$$

В соответствии с уравнением (2.128) константа окислительно-восстановительного равновесия K тем выше, чем больше разность стандартных электродных потенциалов.

Пример. Рассчитаем константу равновесия (2.120) с участием ионов Fe^{3+} и I^- , используя величины стандартных потенциалов из табл. П.7 приложения. Число переданных электронов z , равно двум.

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ В},$$

$$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,536 \text{ В},$$

$$pK = \frac{(0,536 - 0,770) \cdot 2}{0,059} = -7,93.$$

При 25°C нернстовский коэффициент $2,303(RT/F)$ составляет 0,059 В. Величина константы равновесия K равна приблизительно 10^8 .

Расположение металлов согласно изменению их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов называется *рядом металлов жемчуга*. Таким же образом можно расположить и любые другие окислительно-восстановительные пары для оценки их окислительной и восстановительной способности. Для оценки силы окислителей и восстановителей можно пользоваться ориентировочной классификацией согласно табл. 2.14. Типичные значения стандартных потенциалов приведены в табл. П.7 приложения.

Таблица 2.14. Классификация окислителей и восстановителей по их силе согласно величинам стандартных электродных потенциалов

	E^{\ominus} , В	Примеры
сильные окислители	$> 1,4$	$S_2O_8^{2-}$, MnO_4^- , Ag^+ , Au^+ , Ce^{4+} , Cr^{6+} , F_2
окислители средней силы	от 1,0 до 1,4	MnO_2 , Cl_2 , $Cr_2O_7^{2-}$, Fe_2 , IO_3
слабые окислители	от 0,5 до 1,0	Ag^+ , Fe^{3+} , I_2 , Cu^+ , ClO_3
слабые восстановители	от 0 до 0,5	Sb^{2+} , H_2S , $S_2O_3^{2-}$, $CNHO$ Cu , $[Fe(CN)_6]^{4-}$
восстановители средней силы	от -0,5 до 0	Fe , Sn , $N_2H_4^+$, N_2 , U^{IV}
сильные восстановители	$< -0,5$	Zn , Al , Na

Влияние условий на протекание окислительно-восстановительных реакций

Влияние pH

Во многих окислительно-восстановительных процессах, особенно с участием высокоокислительных окислителей (MnO_4^- , H_2O_2 и др.), непосредственно участвует ион водорода. Запишем в общем виде уравнение окислительно-восстановительной полуреакции с участием n протонов:



Для этой полуреакции уравнение Нернста выводится следующим образом:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox][H^+]^n}{[Red]}, \quad (2.130)$$

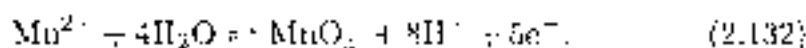
Преобразуем его, подставив величину pH и значение константы 0

коэффициента при 25°C :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]_1} = 0,959 \frac{01}{z} \text{pH}. \quad (2.131)$$

Видно, что в данном случае с уменьшением pH сила окислителя возрастает.

Пример. Посмотрим, как изменяется потенциал пары, зависящий от pH, например, $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(II)}$ в области pH от 2 до 5.



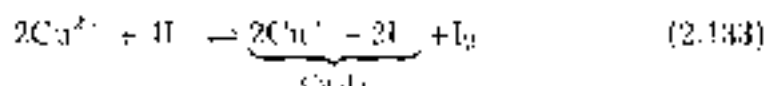
Для простоты примем, что концентрации окисленной и восстановленной формы равны: $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-]$. При этом второе слагаемое в уравнении (2.131) обратится в нуль. Используя величину стандартного потенциала для полуреакции (2.132), равную 1,51 В, получим следующие значения равновесных электродных потенциалов:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 2: & \quad E = 1,51 - 0,189 = 1,321 \text{ В}, \\ \text{pH} = 5: & \quad E = 1,51 - 0,472 = 1,038 \text{ В}. \end{aligned}$$

Расчеты выполнены при $n = 8$ и $z = 5$. Как и ожидалось, с увеличением pH потенциал уменьшается.

Влияние образования малорастворимого соединения

Сопутствующие процессы осаждения, растворения изменяют величины окислительно-восстановительных потенциалов тем сильнее, чем меньше произведение растворимости осадка. Рассмотрим реакцию, лежащую в основе иодометрического определения меди:



Если бы окислительно-восстановительный процесс не сопровождался образованием осадка, то константа равновесия была бы (при 25°C) следующей:

$$\begin{aligned} E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) &= 0,170 \text{ В}, \\ E^0(2\text{I}^-/\text{I}_2) &= 0,536 \text{ В}, \\ -\lg K &= \frac{(E^0 - E^0)z_2 F}{2,303RT} = \frac{(0,536 - 0,170) \cdot 2}{0,059} = 12,11. \end{aligned}$$

Величина константы равновесия равная $10^{-12,41}$ означает, что равновесие целиком смещено в сторону исходных веществ. Однако поскольку иодид меди (I) — малорастворимое соединение с произведением растворимости $10^{-22,6}$ моль⁴·л⁻⁴, равновесие сдвигается вправо. Рассчитаем, насколько при этом изменится электродный потенциал за счет уменьшения концентрации свободных ионов Cu^+ . Концентрацию иодид-ионов примем равной 0,1 M.

Выражение произведения растворимости имеет вид:

$$K_L = [\text{Cu}^+]^2[\text{I}^-]^2.$$

Уравнение Нернста запишем как

$$E = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

или

$$E = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]^2 - \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^+]^2.$$

Чтобы оценить изменение потенциала вследствие образования осадка, снова примем концентрацию $[\text{Cu}^{2+}]$ равной единице. В этом случае второе слагаемое в последнем выражении обратится в нуль:

$$E = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^+]^2 =$$

$$= E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - \frac{0,059}{2} \lg \frac{K_L}{[\text{I}^-]^2}.$$

$$E = 0,170 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-22,6}}{[0,1]^2} = 0,170 + 0,608 = 0,778 \text{ В.}$$

Как видно, потенциал существенно увеличился. Используя это значение, рассчитаем величину условной константы окислительно-восстановительного равновесия:

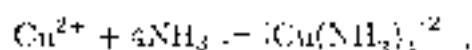
$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)z_2 F}{2,303RT} = \frac{(0,536 - 0,778) \cdot 2}{0,059} = 8,20.$$

Величина константы теперь составляет $10^{8,20}$. Ввиду образования малорастворимого соединения равновесие полностью сместилось в сторону образования продуктов реакции. Это обстоятельство (при наличии достаточного избытка иодид-ионов) обеспечивает возможность титриметрического определения меди.

Влияние комплексобразования

Влияние комплексобразования на окислительно-восстановительные свойства веществ рассмотрим сначала на примере гетерогенной реакции. Как изменится потенциал пары Cu^{2+}/Cu , образованной электродом из металлической меди, погруженным в 0,01 М раствор Cu^{2+} , если в растворе добавить концентрацию аммиака, равную 1 М?

Возьмем из таблиц необходимые значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала и константы устойчивости:



$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12,87} \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4}.$$

Сравнительно большая величина константы устойчивости комплекса позволяет предположить, что в условиях эксперимента медь будет практически полностью связана в комплексе, т.е. $c_{\text{Cu}^{2+}} \approx [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$. Чтобы найти изменение потенциала, подставим в уравнение Нернста концентрацию свободных ионов меди, рассчитанную с использованием константы устойчивости.

$$E = E^{\ominus} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = 0,346 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{K_{\text{ст}}[\text{NH}_3]^4} = 0,087 \text{ В.}$$

В уравнение Нернста мы не включаем концентрацию твердой фазы, поскольку ее активность можно принять равной единице. Таким образом, потенциал рассматриваемой системы уменьшился с 0,346 до 0,087 В. Использование комплексобразования — мощное средство для изменения окислительно-восстановительных потенциалов в желательном направлении.

Практическое применение

Растворение металлов в процессе пробоподготовки

Во многих случаях при анализе металлических образцов их необходимо предварительно перевести в раствор. Рассмотрим растворение металлов и сплавов в кислотах как окислительно-восстановительный процесс. В общем виде растворение металла в кислоте можно описать уравнением



В зависимости от того, выше или ниже стандартный потенциал пары M^{n+}/M , чем стандартный потенциал пары $H^+/1/2H_2$ (причисляемый за нуль), для растворения металла следует применять кислоты, обладающие или не обладающие окислительными свойствами. Кислоты, не являющиеся окислителями (также, как хлористоводородная или разбавленная серная, можно использовать лишь для растворения металлов, чей стандартный потенциал ниже нуля. Самые активные металлы вроде натрия растворяются уже в воде; для их окисления достаточно даже той концентрации протонов ($1 \cdot 10^{-7} M$, $pH = 7$), которая имеется в чистой воде. Окислительно-восстановительный потенциал воды при $pH = 7$ можно рассчитать из уравнения Нернста:

$$E = 0 + 0,0591g \cdot 1 \cdot 10^{-7} = -0,413 \text{ В.}$$

Эта величина значительно выше, чем стандартные электродные потенциалы для пар, образованных щелочными металлами (например, для натрия $E^0(Na^+/Na) = -2,713 \text{ В.}$ табл. П.7 приложения).

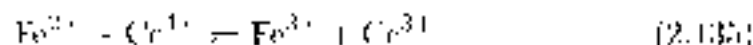
Для растворения металлов со стандартными потенциалами выше нуля (таких, как медь или серебро) необходимо использовать только *кислоты-окислители*, например, концентрированную серную, азотную или царскую водку.

Окислительно-восстановительное титрование

Ход кривой титрования

Процесс титрования, основанного на протекании окислительно-восстановительной реакции, можно описать с помощью зависимости равновесного потенциала системы от количества добавленного титранта. Как и ранее, при расчетах будем использовать выражения для соответствующих равновесных потенциалов.

В качестве простейшего примера рассмотрим титрование ионов $Fe(II)$ раствором $Ce(IV)$:



Значения стандартных потенциалов возьмем из табл. П.7 приложения:

$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,770 \text{ В;} \quad E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44 \text{ В.}$$

На рис. 2.19 схематически представлена соответствующая кривая титрования. Для ее построения можно использовать следующие соображения.

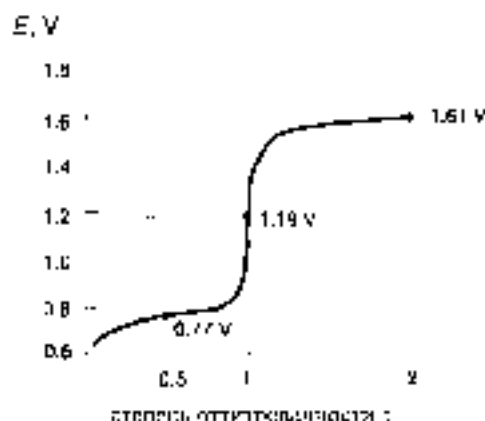


Рис. 2.19. Кривая потенциально-концентрационная титрования раствора $\text{Fe}(\text{II})$ раствором $\text{Ce}(\text{IV})$.

- В области *до* точки эквивалентности ($0 < \tau < 1$) потенциал системы определяет пара, образованная титруемым веществом ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), поскольку титрант (Ce^{4+}) постоянно разбавляется. Равновесный потенциал можно рассчитать непосредственно из уравнения Нернста, используя определение степени оттитрованности:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}, \quad (2.136)$$

$$\tau = \frac{c'}{c_0} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{c_0} = \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{c_0},$$

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{\tau \cdot c_0}{(1 - \tau)c_0} = E^0 + 0,059 \lg \frac{\tau}{1 - \tau}.$$

- В частности, при $\tau = 0,5$ в точках полтитрованности $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, т. е. как следует из уравнения Нернста, равновесный потенциал системы равен стандартному потенциалу пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ В}.$$

- В точке эквивалентности справедливы следующие соотношения между концентрациями реагирующих частиц:

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \quad \text{и} \quad [\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}].$$

Обозначим пару ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), образованную титруемым веществом, индексом 1, а пару, образованную титрантом, ин-

дексом 2. Значение равновесного потенциала в точке эквивалентности можно найти из уравнения Нернста с учетом написанных выше соотношений:

$$E = \frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2} = \frac{1 \cdot 0,779 + 1 \cdot 1,61}{1 + 1} = 1,19 \text{ В.} \quad (2.137)$$

- После точки эквивалентности ($\tau > 1$) все количество определяемого вещества полностью окислено, и в растворе присутствует лишь пара, образованная титрантом ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$). Равновесный потенциал можно рассчитать как

$$E = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{0,059}{1} \lg(\tau - 1).$$

- В частности, при $\tau = 2$ $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ и равновесный потенциал равен стандартному потенциалу пары титранта:

$$E = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ В.}$$

Уравнение (2.137) для расчета равновесного потенциала в точке эквивалентности можно вывести и из выражения константы окислительно-восстановительного равновесия. Аналогично рассчитываюте стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 полуреакции, являющейся суммой двух полуреакций с потенциалами E_1^0 и E_2^0 (правило Лютерн):

$$E^0 = \frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2}. \quad (2.138)$$

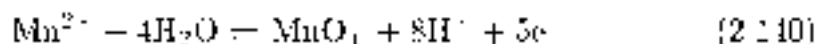
Это правило полезно при количественном описании так называемых *редокс-амфотерных* систем — окислительно-восстановительных систем, включающих более чем две различные степени окисления.

Индикация конечной точки окислительно-восстановительного титрования

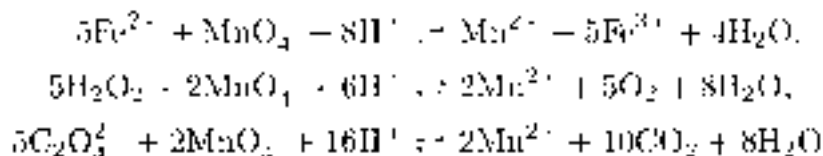
В окислительно-восстановительном титровании индикацию можно осуществлять *потенциометрическим методом* путем непосредственного измерения электродного потенциала (раздел 4.3). Если одна из форм вещества, участвующих в реакции, интенсивно окрашена (например, фиолетовый ион MnO_4^- и перманганатоме-ион), возможна визуальная индикация без применения специальных индикаторов.

Перманганатометрия

В основе перманганатометрического титрования лежит окислительно-восстановительный процесс с участием пары $Mn(VII)/Mn(II)$ ($E^0 = 1,52\text{ В}$) в кислой среде:



При использовании раствора перманганата калия в качестве титранта можно определять железо, пероксид водорода, оксалаты:



Конечную точку определения без индикатора по появлению собственной фиолетовой окраски перманганат-иона.

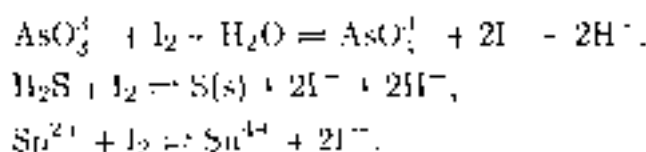
Иодометрия

Стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары

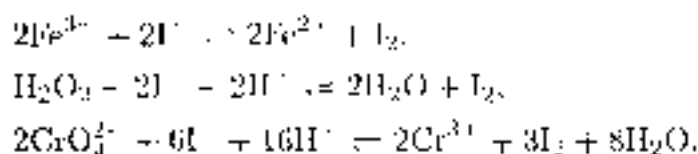


равен 0,54 В. В титровании применяют и иод в качестве окислителя, и иодид-ионы в качестве восстановителя.

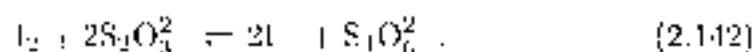
Иод как окислитель. Для титрования используют стандартные растворы I_2 в KI. Пригодность KI необходима для обеспечения хорошей растворимости иода в воде (за счет образования KI_3). Примеры определения различных веществ титрованием иодом приведены ниже.



Иодид как восстановитель. При титровании используют водные растворы KI. В соответствии с различными окислительно-восстановительными потенциалами возможно, в частности, определение следующих окислителей



Индикацию осуществляют потенциометрическим методом (ряд. 4.3) или визуально: с крахмалом, образующим с иодом соединения включенная интенсивно синего цвета. При титровании раствором иода крахмал добавляют в титруемый раствор в начале титрования. При использовании иодида титрование проводят непрямым методом. К анализируемому раствору добавляют избыток иодида, а затем выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. При этом образуется тетраionate-ион:



С другими видами окислительно-восстановительного титрования такими, как *перманганатиметрия*, *дихроматиметрия* (титрант — $K_2Cr_2O_7$) или *броматиметрия* (титрант — $KBrO_3$) — можно ознакомиться в практических руководствах.

2.6. Экстракция и ионный обмен: у колыбели хроматографии

До сих пор при обсуждении химических методов анализа мы исходили из предположения, что рассматриваемый метод селективен по отношению к определяемому компоненту либо interfering компоненты в пробе отсутствуют. Последнее допущение, как правило, применимо к реальной практике химического анализа, в ходе которой часто приходится анализировать образцы весьма сложного состава. В этом случае необходимо предварительное разделение компонентов пробы.

Один из способов такого разделения может служить осаждение тех или иных компонентов (раздел 2.3). В данном разделе мы рассмотрим другие методы разделения, основанные на *распределении* вещества между двумя несмешивающимися фазами и *обмене ионов* между двумя фазами в статических условиях. Соответствующие методы разделения называются *экстракцией* и *ионным обменом*. Идеи, положенные в основу этих методов, получили дальнейшее развитие в методе *хроматографии*, подробно описанном в главе 5.

Наряду с *разделением* веществ большую роль в анализе играет и их *концентрирование*. Принципы обоих процессов сходны. Концентрирование особенно важно при определении следовых количеств.

Экстракция

Под экстракцией понимают переход вещества в раствор из другой жидкой или твердой фазы. При этом вещество, содержащееся в фазе L' , в той или иной мере переходит в фазу L'' . Основой теоретического описания распределения вещества между двумя фазами служит следующее выражение константы межфазного равновесия:

$$K = \frac{c''}{c'} \quad (2.143)$$

Величина K называется константой распределения Нернста, а c' и c'' — это концентрации (более строго — активности) вещества в фазах L' и L'' , соответственно. Уравнение (2.143) известно как закон распределения Нернста. Его можно сформулировать следующим образом.

Вещество распределяется между двумя несменяющимися фазами таким образом, что отношение его концентраций в обеих фазах есть величина постоянная при постоянной температуре.

Экстракционное равновесие между твердой и жидкой фазами играет особенно большую роль в процессе пробоподготовки (*твердофазная экстракция*, раздел 1.2). Здесь же мы ограничимся рассмотрением распределения вещества между двумя жидкими фазами. Этот процесс называют *жидкостной экстракцией*. Раствор вещества в фазе L'' называется *экстрактом*. Фазу L' , обедненную веществом, иногда называют *раффинатом*.

Закон распределения Нернста соблюдается строго лишь в том случае, если экстрагируемое вещество в обеих фазах находится в одной и той же молекулярной форме. В этом случае *изотерма экстракции*, т.е. зависимость концентрации вещества в одной фазе от концентрации в другой фазе, в некотором концентрационном диапазоне линейна (см. рис. 2.20), изотерма распределения кода между сероуглеродом и водой. Для этой системы константа распределения составляет

$$K = \frac{c_2(\text{CS}_2)}{c_1(\text{H}_2\text{O})} = 581.$$

При наличии побочных реакций наблюдаются отклонения изотермы распределения от линейной зависимости. Рассмотрим экстракцию карбоновых кислот, например, бензойной из воды в бензол. Этот процесс сопровождается димеризацией молекул кислоты в органической фазе и кислотной диссоциацией — в водной (рис. 2.21).

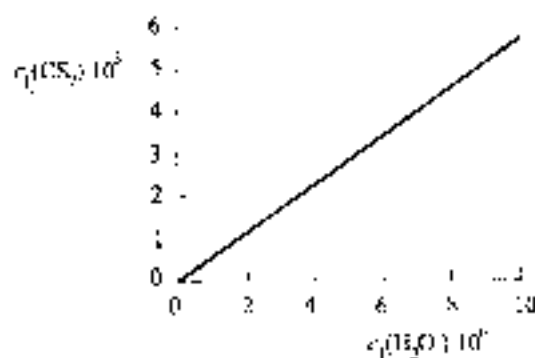
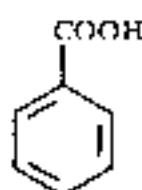


Рис. 2.20. Изотерма распределения воды между сероуглеродом и водой



бензойная кислота

В этом случае закон распределения Нернста выполняется строго только применительно к мономерной молекулярной форме:

$$K = \frac{c_{\text{всCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6)}{c_{\text{всCOOH}}(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.144)$$

Чтобы рассчитать константу распределения с учетом процессов димеризации и гидролиза, следует в это выражение подставить общие концентрации вещества в фазах.

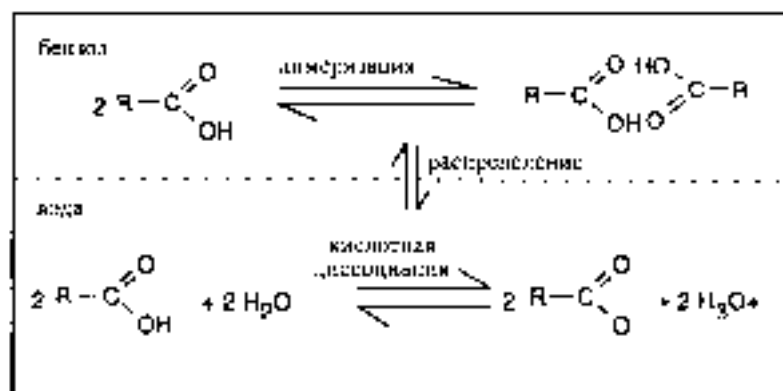


Рис. 2.21. Сопоставление равновесия распределения карбоновой кислоты между бензолом и водой, димеризации в органической фазе и кислотно-основных равновесий в водной фазе. Символ R означает остаток молекулы.

(Общие концентрации карбоновой кислоты в бензоле, $c_2(\text{C}_6\text{H}_6)$, и воде, $c_1(\text{H}_2\text{O})$), выражаются следующим образом:

$$c_2(\text{C}_6\text{H}_6) = c_{\text{всCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6) + 2c_{\text{всCOOH}}_2(\text{C}_6\text{H}_6), \quad (2.145)$$

$$c_0(\text{H}_2\text{O}) = c_{\text{HCOOH}}(\text{H}_2\text{O}) + c_{2\text{HCOOH}}(\text{H}_2\text{O}). \quad (2.146)$$

Запишем выражения для степени диссоциации кислоты в водном растворе α_1 и димеризации в бензоле α_2 :

$$\alpha_1 = \frac{c_{\text{HCOO}^-}(\text{H}_2\text{O})}{c_0(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2.147)$$

$$\alpha_2 = \frac{2c_{2\text{HCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6)}{c_0(\text{C}_6\text{H}_6)}. \quad (2.148)$$

Кроме того, для равновесия димеризации в органической фазе можно записать:

$$\frac{c_{\text{HCOOH}}^2(\text{C}_6\text{H}_6)}{c_{2\text{HCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6)} = \text{const.} \quad (2.149)$$

Используя соотношения (2.145)–(2.149), можно выразить концентрацию мономерной формы в бензоле следующим образом:

$$c_{\text{HCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6) = c_0(\text{C}_6\text{H}_6)(1 - \alpha_2) = \sqrt{\frac{c_0(\text{C}_6\text{H}_6)}{2\text{const.}}} \quad (2.150)$$

Подстановка (2.147) и (2.150) в (2.144) приводит к следующему выражению для константы распределения:

$$K = \frac{\sqrt{c_0(\text{C}_6\text{H}_6)}(1 - \alpha_2)}{c_0(\text{H}_2\text{O})(1 - \alpha_1)}. \quad (2.151)$$

Таким образом, в выражение константы распределения в этом случае входят не только концентрации вещества в органической и водной фазах, но и величины степени димеризации и кислотной диссоциации.

Для практических целей используют условную константу распределения — отношение общих концентраций вещества в фазах. Она называется *коэффициентом распределения* и обозначается как D :

$$D = \frac{c_0'}{c_0''}. \quad (2.152)$$

В рассматриваемом случае коэффициент распределения выражается следующим образом:

$$D = \frac{c_{\text{HCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6) + 2c_{2\text{HCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6)}{c_{\text{HCOOH}}(\text{H}_2\text{O}) + c_{\text{HCOO}^-}(\text{H}_2\text{O})}. \quad (2.153)$$

Приводя величины коэффициентов распределения всегда следует точно указывать условия экстракции, которым они соответствуют.

Однократная и многократная экстракция

Для описания процессов экстракционной разделения и концентрирования необходимы еще две величины, называемые коэффициентом экстракции и коэффициентом разделения. Коэффициент экстракции E — это отношение количества экстрагируемого вещества в обеих фазах:

$$E = \frac{w^I V^I}{w^II V^II} = \frac{w^I}{w^II} \quad (2.154)$$

Величины w^I и w^II относятся к фазам I' и I'' , соответственно.

Коэффициент разделения $T_{A,B}$ двух веществ A и B есть отношение их коэффициентов экстракции:

$$T_{A,B} = \frac{E_A}{E_B} = \frac{K_A}{K_B} > 1. \quad (2.155)$$

Чем больше коэффициент разделения, тем лучше разделяются вещества A и B . Часто однократной экстракции оказывается недостаточно для обеспечения достаточной полноты извлечения вещества. В этом случае используют многократную (повторную) экстракцию.

Для описания этого процесса рассмотрим доли вещества p и q , содержащиеся, соответственно, в фазах I' и I'' после однократной экстракции:

$$p = \frac{w^I}{w_{\text{общ}}} = \frac{E}{E+1} = \frac{DV^I}{DV^I+V^I} \quad (2.156)$$

$$q = \frac{w^II}{w_{\text{общ}}} = \frac{1}{E+1} = \frac{V^II}{DV^II+V^II} \quad (2.157)$$

где $w_{\text{общ}}$ — общая (исходная) масса вещества.

При однократной экстракции в экстракт переходит доля вещества равная p , а доля равная q остается непроэкстрагированной. При повторной экстракции в экстракт переходит доля равная pq , а остается q^2 .

После n повторных экстракций непроэкстрагированной остается доля вещества, равная

$$q^n = \left(\frac{1}{E+1} \right)^n \quad (2.158)$$

Доля вещества, содержащегося в объемах n экстрактов, равна

$$1 - q^n = \frac{(E + 1)^n - 1}{(E + 1)^n}, \quad (2.159)$$

В качестве численного примера рассмотрим распределение вещества между эфиром и водой при величине константы распределения $K = 1$. В табл. 2.16 (а) приведены доли вещества, находящегося в каждой из фаз после повторных экстракций водной фазы свежей порцией эфира равного объема. Значение K в этом случае равно

$$E = K \frac{V''}{V'} = 1 \cdot \frac{50}{50} = 1.$$

В табл. 2.16 (б) рассмотрен пример повторных экстракций четырёхкратным объемом растворителя. Теперь значение E составляет

$$E = K \frac{V''}{V'} = 1 \cdot \frac{200}{50} = 4.$$

Чтобы проэкстрагировать не менее 99% вещества, в случае (а) требуется не менее 7 экстракций (общая степень извлечения при этом составляет 99,22%), а в случае (б) — только три.

Таблица 2.16. Многоразовая экстракция вещества из водной фазы эфиром, $K=1$.

(а) Объемы фаз			(б) Объемы фаз				
вода	50 мл.	эфир	50 мл.	вода	50 мл.	эфир	200 мл.
Доля вещества в				Доля вещества в			
n	водной фазе,	эфир. фазе,	n	водной фазе,	эфир. фазе,		
	q^n	$1 - q^n$		q^n	$1 - q^n$		
1	0,5	0,5	1	0,2	0,8		
2	0,25	0,75	2	0,04	0,96		
3	0,125	0,875	3	0,008	0,992		
4	0,0625	0,9375	4	0,0016	0,9984		
5	0,03125	0,9688					
6	0,015625	0,9844					
7	0,007813	0,9922					

Для достижения наибольшей полноты извлечения лучше много раз обрабатывать водную фазу малыми порциями экстрагента, чем один (или малое число) раз — большой порцией. Однако разделение двух экстрагирующихся веществ при этом ухудшается.

Рассмотрим, например, распределение двух веществ А и В, для которых $K_A = 10$ и $E_B = 0,1$. Коэффициент разделения $T_{A,B}$ при этом составляет 100 (уравнение (2.155)). С помощью уравнений (2.158) и (2.159) легко рассчитать, что после первой экстракции в экстракте содержится 90,91% общего количества А и 9,09% В. После второй экстракции в органическую фазу перейдет еще 8,27% А, но также и 8,26% В.

Чтобы получить экстрагирующееся вещество в возможно более чистом виде, целесообразно после первой экстракции обработать экстракт свежей порцией воды (провести *реэкстракцию*). В рассмотренном примере при этом из экстракта перейдет в водную фазу 8,26% А, но также и 8,26% В. В органической фазе останется 82,46% А и лишь 0,826% В.

При высоких значениях коэффициента разделения сочетание экстракции с реэкстракцией позволяет добиться полного разделения даже за одну стадию. Но значительно лучшие результаты достигаются при многократном повторении этой операции. Рассмотрим периодический многократный процесс разделения, называемый процессом Крейга.

Разделительный процесс Крейга

В качестве иллюстрации процесса Крейга на рис. 2.22 схематически изображены первые восемь стадий многократного процесса разделения при соотношении объемов фаз $V''/V' = 1$ и значении $K = 1$. Исходно все сосуды содержат чистой водную фазу. В сосуд 0 помещается также органическая фаза, содержащая 100 мг исследуемого вещества. После установления межфазного равновесия органическую фазу переносят в соседний справа сосуд (1), а сосуд 2 заполняют чистой органической фазой. Затем эту операцию повторяют.

Для этого процесса распределение вещества по фракциям опишется математической моделью биномиального распределения. В соответствии с ней доля вещества в органической фазе в n -м сосуде (фракция) после n -го шага процесса составляет

$$T_{n,n} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \cdot p^r q^n = \frac{n!}{r!(n-r)!} \cdot \frac{E^r}{(1+E)^n} \quad (2.160)$$

При известной величине E можно построить теоретическую кривую распределения Крейга. В качестве примера на рис. 2.23 приведены кривые распределения после двенадцати стадий процесса для различных значений E . Как видно из этого рисунка, вещества с $E_A = 5$ и $E_B = 0,2$ при этом практически полностью разделяются.

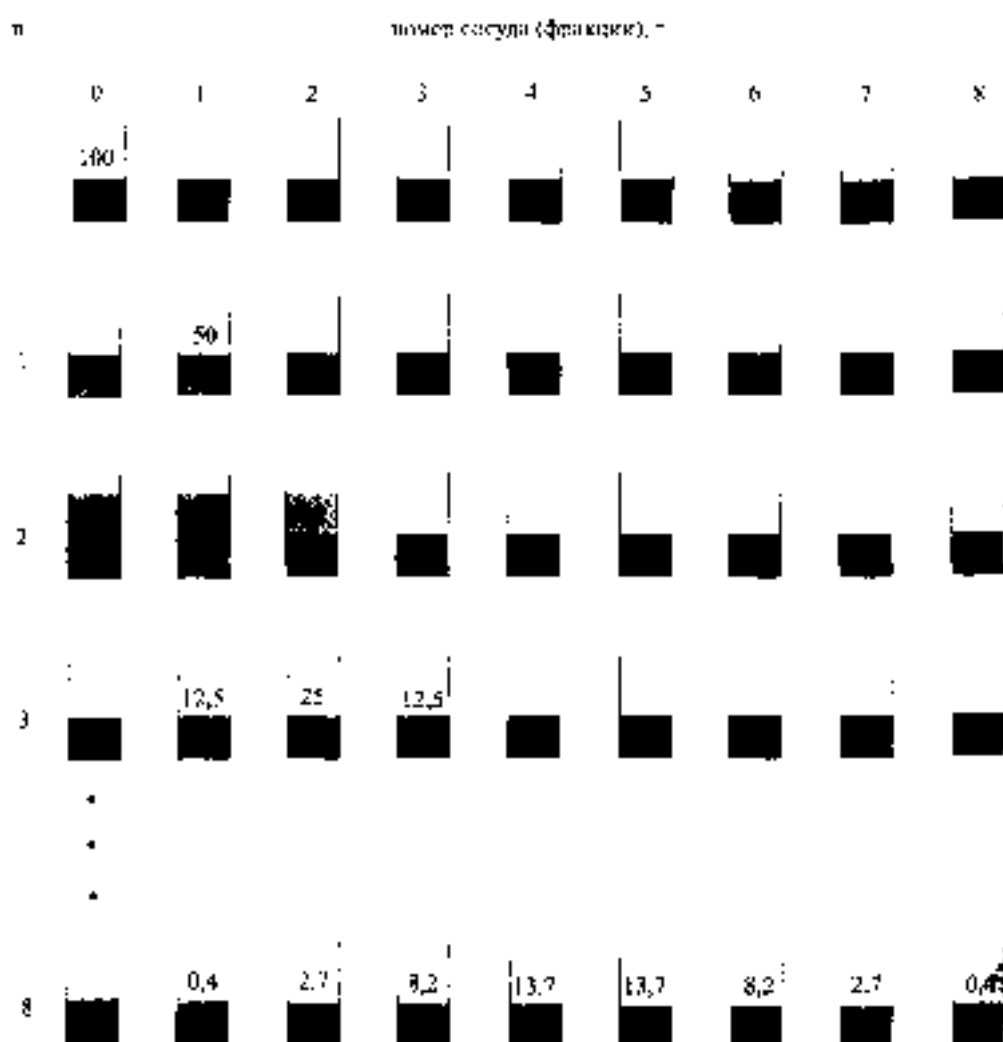


Рис. 2.22. Матричное распределение 100 мг вещества согласно процессу Крайга. Приведены массы вещества в отдельных фракциях в мг.

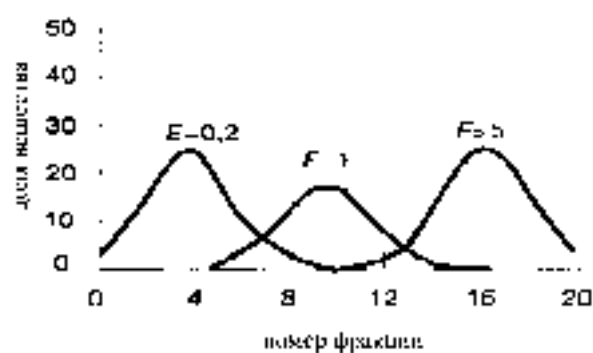


Рис. 2.23. Кривые распределения, они вызваны 20-м галлийный процесс Крайга для различных значений E

При достаточно большом числе стадий ($n > 20$) бинаomialное распределение практически совпадает с нормальным (гауссовым; см. раздел 6.1).

Типы экстракционных систем

Экстракция может представлять собой процесс простого распределения индивидуальных молекулярных форм вещества либо сопровождаться различными химическими реакциями.

В табл. 2.17 приведены примеры распределения молекулярных форм ряда органических веществ в двух различных парах растворителей. Увеличение коэффициента распределения 2-нафтиламина по сравнению с анилином объясняется увеличением размера молекулы и связанным с этим увеличением растворимости в органическом растворителе. В ряду бутан — бутановая масляная кислота наблюдается уменьшение коэффициентов распределения, вызванное усилением взаимодействия молекул с водой за счет образования водородных связей. Спирты и карбоновые кислоты удерживаются в водной фазе значительно прочнее, чем соответствующие углеводороды.

Молекулярный механизм распределения характерен и для некоторых неорганических веществ, например, при экстракции GeCl_4 , HgI_2 , AsCl_3 или OsO_4 из водной в органическую фазу.

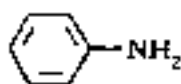
Таблица 2.17. Коэффициенты распределения (рассчитанные по уравнению (2.152)) при экстракции некоторых органических веществ из водных растворов.

Соединение	Органическая фаза	D
анилин	бензол	10
2-нафтиламин	бензол	280
бутан C_4H_{10} — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	диэтиловый эфир	200
бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ — $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	диэтиловый эфир	7.4
масляная кислота $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	диэтиловый эфир	6.5

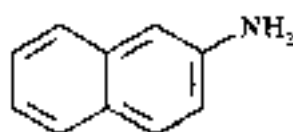
Среди химических реакций, сопровождающих экстракционные процессы, наиболее важны реакции комплексообразования и образования ионных ассоциатов.

Экстракция комплексных соединений

Чтобы проэкстрагировать ионные вещества, например ионы металлов, их необходимо превратить в незаряженные гидрофобные соединения. Применительно к ионам металлов для этого используют реакции комплексообразования (раздел 2.4). Особенно удобно



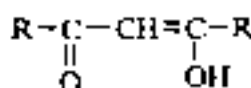
анилин



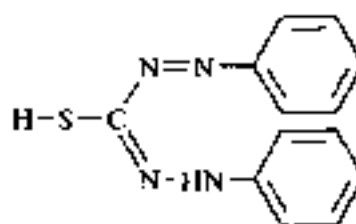
2-нафтиламин

использовать хелатообразующие лиганды, которые одновременно занимают все координационные места иона металла и нейтрализуют его заряд. При этом образуются хелатированные комплексы или внутримолекулярные соединения. Примеры распространенных реагентов для экстракции металлов приведены ниже и в табл. 2.18.

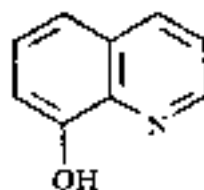
На практике в качестве экстрагентов обычно используют органические кислоты и основания. Поэтому наряду с процессом распределения комплекса необходимо учитывать и кислотно-основные процессы с участием лиганда.



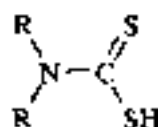
β -дикетонсы (кетоновая форма)



дитион



8-хинолинитин



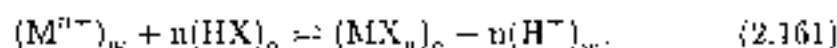
дитиокарбаминные кислоты

Таблица 2.18. Экстракционные системы, используемые для разделения металлов.

Экстрагируемый ион	Экстрагент	Растворитель
Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}	дифенилтиокарбазон (детион)	тетрахлорид углерода
Al^{3+} , Mg^{2+} , $Tb(IV)$, Fe^{3+} , Ca^{2+}	8-оксихинолин	хлороформ
Ni^{2+} , Pd^{2+}	диметилглиоксим	хлороформ
$Zr(IV)$, $Ti(IV)$	трибутилфосфат	трибутилфосфат
Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}	триоктиламин	бензол
редкоземельные элементы	ди-2-этилгексилфосфорная кислота	гексан

Для комплекса, образованного ионом металла M^{n+} с зарядом n и лигандом — одноосновной кислотой HX — можно записать об-

щее уравнение экстракции из водной (w) в органическую (o) фазу в форме



Константа этой равновесия называется *константой экстракции*:

$$K_{ex} = \frac{[MX_n]_o [H^+]_w^n}{[M^{n+}]_w [HX]_o^n} = \frac{K_{MX_n} \beta_{MX_n} K_S^n}{K_{HX}^n} \quad (2.162)$$

где

$$K_{HX} = \frac{[HX]_o}{[HX]_w}, \quad K_{MX_n} = \frac{[MX_n]_o}{[MX_n]_w},$$

$$\beta_{MX_n} = \frac{[MX_n]_w}{[M^{n+}]_w [X^-]_w^n}, \quad K_S = \frac{[H^+]_w [X^-]_w}{[HX]_w}.$$

Таким образом, константа экстракции тем больше, чем устойчивее комплекс (т.е. чем больше константа β_{MX_n}) и чем больше его константа распределения K_{MX_n} . Экстракция также улучшается с увеличением константы кислотности лиганда K_S . Что же касается экстракционных свойств лиганда, то, как следует из уравнения (2.162), он должен экстрагироваться как можно меньше (величина K_{HX} должна быть мала).

При использовании экстрагентов, обладающих кислотно-основными свойствами, необходим контроль pH водной фазы. Уже из самого выражения константы экстракции (2.162) видно, что в этих случаях распределение комплекса зависит от pH. Упрощенно зависимость коэффициента распределения иона металла от pH можно выразить следующим образом:

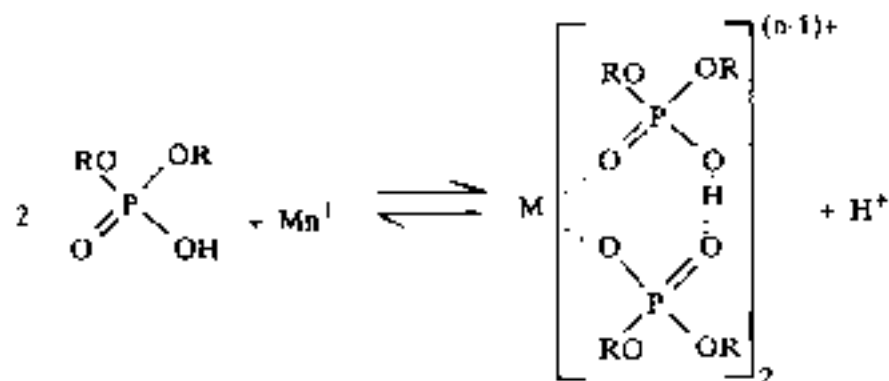
$$D_M = \frac{[MX_n]_o}{[M^{n+}]_w} = \frac{K_{ex} [HX]_o^n}{[H^+]_w^n} \quad (2.163)$$

Чем ниже концентрация протонов, т.е. чем выше pH, тем выше коэффициент распределения металла. На рис. 2.24 приведены примеры зависимости степени извлечения ионов металлов 8-оксихинолином в хлороформ от pH.

Различный характер влияния pH на экстракцию отдельных ионов металлов можно использовать для их разделения. Например, согласно данным рис. 2.24, при pH можно отделить железо от ионов Ni, Co и Mn.

Специфический вид комплексообразования наблюдается, когда ион металла при взаимодействии с экстрагентом, находящимся в

органической фазе, выделяет в водную фазу эквивалентное количество ионов H^+ . Экстрагент в таких случаях обычно рассматривают не как лиганд, а как *жидкий ионообменник*. Чаще всего в качестве жидких ионообменников используют моно- и диэфиры фосфорной кислоты:



R — органический радикал (например, 2-этилгексил). (2.164)

Экстракция ионных ассоциатов

Другой возможностью превращения ионов в незаряженное гидрофобное (и, по возможности, большого размера) соединение является образование ионных ассоциатов.

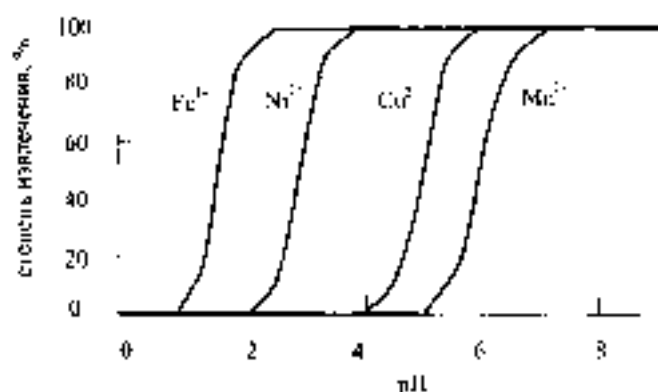


Рис. 2.24. Зависимость степени извлечения ионов металлов (из 0,01 М водных растворов) в хлороформе в виде их комплексов с 8-амино-2-нафталином от pH. Степень извлечения представляет собой долю металла в органической фазе (уравнение (2.156)), выраженную в процентах.

Заряженные *гелатинные комплексы* такие, как комплекс Fe(II) с 1,10-фенантролином (рис. 2.25) можно перевести в органическую фазу при действии ионов ClO_4^- или N_3^- .

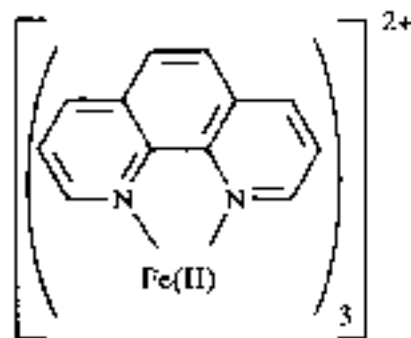


Рис. 2.25. Строение катионного трис(1,10-фенантролинового) комплекса железа (II)

Анионы, например FeO_4^{2-} или MnO_4^- , можно проэкстрагировать в присутствии катионов большого размера — тетрабутиламмония или тетрафениларсония (рис. 2.26).

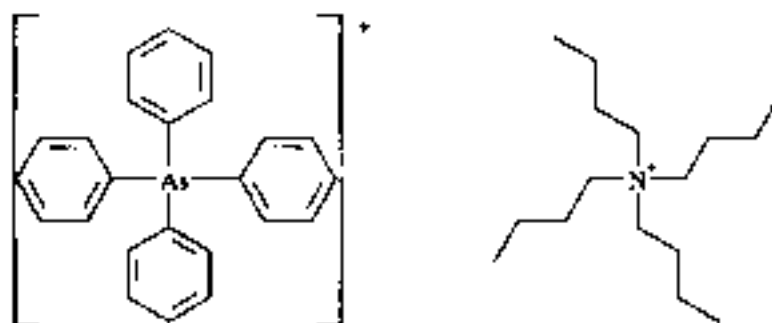
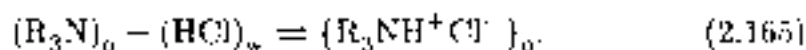


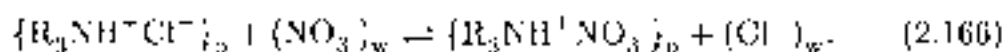
Рис. 2.26. Строение катионов тетрафениларсония и тетрабутиламмония, используемых в экстракции для образования ионных пар.

Для экстракции анионов можно использовать также *жидкие ионообменники* — обычные амины (триоктиламин). Раствор амина в органическом растворителе предварительно встряхивают с водным раствором кислоты. При этом в органической фазе образуется соль аммонийного производного.



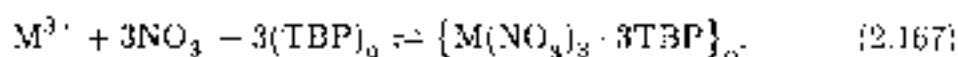
R — октил

Анион образующейся соли способен к обмену с другими анионами в водной фазе.



Экстракция сольватов

Экстракция в органическую фазу может происходить и за счет образования сольватов. Из сольватобразующих экстрагентов практически важное значение имеет фосфорорганические, например, трибутилфосфат (ТБФ). Экстрагент, играющий роль основания Льюиса, взаимодействует с катионом металла (кислотой Льюиса) с образованием донорно-акцепторного соединения:



Примеры экстракционных систем такого типа приведены в табл. 2.18

Практическое применение

Как уже было сказано в начале раздела, экстракционные методы используются главным образом для разделения и концентрирования веществ. Во многих методах анализа, например экстракционно-фотометрических (раздел 3.3.2), экстракция является неотъемлемой частью пробоподготовки. Экстракционные процессы с участием экстрагента, закрепленного на твердом носителе, лежат в основе метода *экстракционной хроматографии* (раздел 5.3).

Ионный обмен

Принципов ионного обмена мы уже касались, рассматривая применение жидких ионообменников в экстракции. Катион или анион жидкого ионообменника находится в гетерогенном равновесии с ионом соответствующего знака. Такие же равновесия могут иметь место и для твердых ионообменников.

Твердые ионообменники — это макромолекулы полиэидного или каркасного строения, содержащие ионогенные группы. Ионообменник представляет собой полиэлектролит с каналами и порами, в которые может проникать вода. Поэтому ионообменник способен к набуханию. Для аналитической химии особый интерес представляют органические ионообменники. Основу (матрицу) таких ионообменников составляет органический полимер, например сополимер стирола, дивинилбензола (рис. 2.27). Полиэлектrolитные свойства обеспечиваются наличием привитых катион- или анионообменных групп. Среди них наиболее распространены:

- катионообменные группы: $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $PO(OH)_2$
- анионообменные группы: $-N^+(CH_3)_3$, $-N^+R_3$

- амфотерные группы: $N(CH_2-COOH)_2$, HO_3S- (матрица) — $N^+(CH_3)_3$

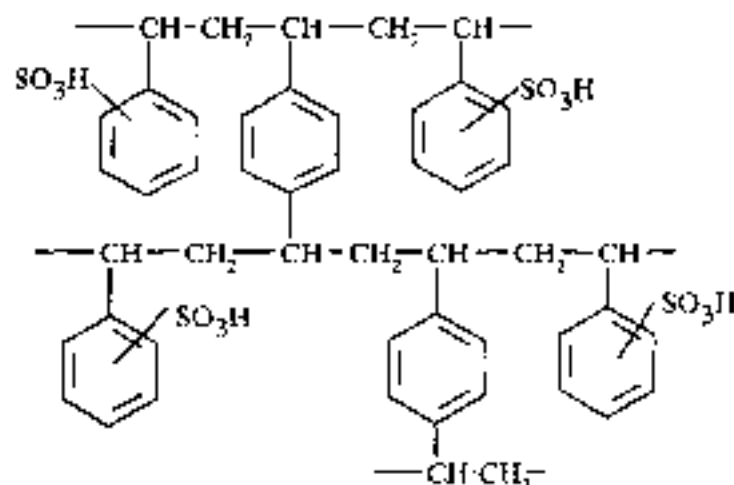
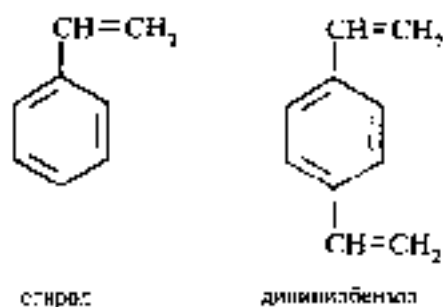


Рис. 2.27. Строение сильнокислотного катионообменника на основе полимера стирол-дивинилбензола с привитыми сульфогруппами.



Так же, как и низкомолекулярные кислоты и основания (раздел 2.2), ионнообменники можно классифицировать с точки зрения силы их кислотных или основных свойств. В связи с этим выделяют сильно- и слабокислотные катионообменники и сильно- и слабоосновные анионообменники.

Для разделения ионов металлов предложены также ионообменники с привитыми группами, обладающими комплексообразующей способностью.

Емкость и набухание ионообменников

Способность ионообменника к поглощению определенного количества ионов характеризуют понятием *емкость*. Обычно ее выражают в виде *удельной емкости* — количества молей эквивалентов поглощаемых ионов, отнесенных к единице массы воздушно-сухого ионообменника. Удельная емкость большинства ионообменников находится в пределах 4–5 ммоль/г. Емкость сильнокислотных и сильноосновных ионообменников не зависит от pH. Для слабокислотных или слабоосновных ионообменников такая зависимость наблюдается

ся. Так, для слабокислотных ионообменников с уменьшением pH емкость уменьшается ввиду уменьшения степени диссоциации ионообменных групп.

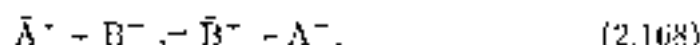
Наряду с ионами соответствующего заряда ионообменники способны поглощать и другие вещества вследствие *адсорбции*. Существуют специальные ионообменники, для которых этот механизм является основным. Поэтому различают *объемную* и *адсорбционную* емкость ионообменника.

Под *набуханием* ионообменника понимается увеличение его объема вследствие поглощения растворителя. При высушивании объем ионообменника снова уменьшается. Степень набухания ионообменника зависит от жесткости (степени сшивки) его матрицы. Чем степень сшивки меньше, тем набухание больше.

Емкость ионообменника можно охарактеризовать и применительно к его набухшему состоянию. В этом случае используют *идеальную объемную емкость*. Ее величина обычно составляет 1–2 ммоль/мл набухшего ионообменника.

Равновесие ионного обмена

Равновесие ионного обмена мы рассмотрим на примере сильнокислотного (например, содержащего приливные SO_3H группы) ионообменника. Пусть он исходно содержит катионы A^+ (например, H^+), которые обмениваются с находящимися в растворе катионами B^+ (например, Na^+):



(черта над символом иона означает твердую фазу ионообменника).

При определенных условиях эксперимента (степень заполнения ионообменника ионами того или иного вида, концентрация посторонних электролитов в растворе и т. д.) константу равновесия ионного обмена можно записать в форме условной константы K , называемой в этом случае *коэффициентом селективности*:

$$K_{A^+ \rightarrow B^+} = \frac{[A^+][\bar{B}^+]}{[\bar{A}^+][B^+]}. \quad (2.169)$$

Величина коэффициента селективности зависит от следующих факторов.

- С уменьшением степени сшивки ионообменника коэффициент селективности приближается к единице.

- Коэффициент селективности зависит от степени заполнения ионообменника. При прочих равных условиях преимущественно поглощается тот ион, содержание которого в ионообменнике меньше.
- С увеличением температуры коэффициенты селективности, как правило, уменьшаются.
- При обмене ионов разной величины заряды из разбавленных растворов преимущественно поглощается ион с большим, из концентрированных — с меньшим зарядом.

Рассмотревшие применительно к экстракционному процессу величины коэффициентов распределения (2.152) и разделения (2.155) можно использовать и для характеристики ионообменного равновесия. Коэффициент распределения иона A^+ между ионообменником и жидкой фазой равен

$$D_{A^+} = \frac{[A^+]}{[A^+]}$$

Коэффициент разделения ионов А и В равен

$$T_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$$

Для сильнокислотных и сильноосновных ионообменников на основе полистирола закономерности изменения коэффициентов распределения ионов можно объяснить на основе представлений об электростатических взаимодействиях. Так, для сильнокислотных катионообменников коэффициенты распределения уменьшаются с увеличением заряда иона в ряду

$$D_{Tb^{4+}} > D_{Al^{3+}} > D_{Ca^{2+}} > D_{Na^{+}}$$

Для ионов одинакового заряда средство к ионообменнику уменьшается с увеличением радиуса гидратированного иона:

$$D_{Cs^+} > D_{Rb^+} > D_{K^+} > D_{Na^+} > D_{Li^+}$$

Для зависимости селективности сильноосновных анионообменников от заряда и радиуса ионов справедлива та же закономерность. Преимущественно сорбируются легкие гидратированные ионы:

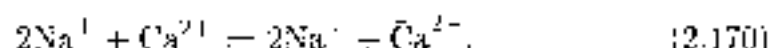
$$D_{I^-} > D_{Br^-} > D_{Cl^-} > D_{F^-}$$

Практическое применение

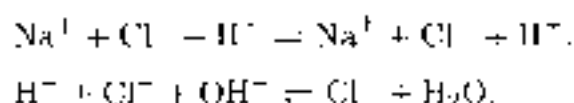
Ионообменный процесс можно проводить в статическом и динамическом режиме. В *статическом* режиме к анализируемому раствору добавляют некоторое количество ионообменника в требуемой форме и оставляют стоять до достижения равновесия. После этого ионообменник отделяют от раствора. Недостаток такого способа состоит в том, что для обеспечения полноты обмена требуется достаточно большой избыток ионообменника.

При работе в *динамическом* режиме ионообменник помещают в колонку. Затем ее промывают раствором электролита для перевода ионообменника в требуемую форму. После этого в колонку вносят порцию анализируемого раствора, а затем промывают раствором электролита для вымывания сорбированных ионов. Таким образом построенный процесс представляет собой один из вариантов ионообменной хроматографии, подробно рассматриваемой в разделе 5.3.2.

Важной областью применения ионного обмена служат *умячачивающие воды*, т. е. удаление из нее ионов кальция и магния. Это достигается путем обмена ионов щелочных металлов на натрий с помощью ионообменника в натриевой форме:



Получаемая при этом мягкая вода обладает хорошими моющими свойствами. Однако общее содержание солей в ней при этом не уменьшается. Для *обессоливания* воды используют сочетание катионного и анионного обмена. Ионы натрия, выделяющиеся в соответствии с уравнением (2.170), удаляют с помощью катионообменника в H^+ -форме. Высвобождающиеся при этом ионы H^+ реагируют с ионами OH^- анионообменника:



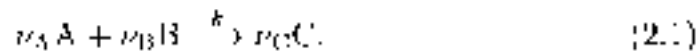
Этот процесс можно осуществлять ступенчато, пропуская воду последовательно через слой катионо- и анионообменника, либо использовать смесь обоих ионообменников.

Ионный обмен применяется также для разделения катионов и анионов перед их определением и для концентрирования следовых количеств ионов.

2.7. Кинетические методы: количественная оценка протекания реакций во времени

Все рассмотренные ранее классические методы анализа основаны на исследовании химических систем в состоянии *равновесия*. Здесь мы рассмотрим методы, в основе которых лежит изучение *скорости химической реакции*. Такие методы называются *кинетическими*. С кинетическими явлениями аналитик сталкивается не только в кинетических методах анализа, но и, например, в хроматографии (уширение пиков), в вольтамперометрии (изменение потенциалов полуволн), в спектроскопических методах (явление люминесценции).

Выражения для скорости химической реакции мы уже использовали ранее, рассматривая химическое равновесие (уравнение (2.1)) в разделе 2.1. Будем считать, что реакция



протекает необратимо и направлено слева направо. Ее скорость можно выразить через концентрации ее участников следующим образом:

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt}.$$

Таким образом, определение скорости реакции можно осуществить, измеряя как концентрации исходных веществ, так и продуктов. Скорость реакции зависит от константы скорости k , концентраций реагирующих веществ, температуры, природы растворителя, ионной силы и наличия катализатора.

Химические реакции можно классифицировать с точки зрения количества молекул, принимающих участие в ее элементарном акте. С этих позиций различают *моно-*, *би-* и *терминальсуммарные* реакции. Другим подходом является классификация реакций с точки зрения описывающих их кинетических уравнений (законов изменения концентраций участников реакции во времени). Эту классификацию мы рассмотрим в следующем разделе.

Кинетические уравнения

Кинетические уравнения отражают характер зависимости скорости реакции от концентраций ее участников. Применительно к уравнению (2.1) в общем случае можно записать:

$$v = k[A]^a[B]^b, \quad (2.171)$$

где k — константа скорости реакции, (л·моль⁻¹)^{1- α - β} ·с⁻¹;

α , β — порядки реакции по компонентам А В соответственно.

Сумма $n = \alpha + \beta$ называется общим порядком реакции (слово «общий» часто опускают). Порядки реакции по отдельным компонентам (α и β) в общем случае не совпадают с соответствующими стехиометрическими коэффициентами (ν_A и ν_B). В случае сложных механизмов реакций их порядки могут быть дробными.

Для простоты в дальнейшем будем считать, что все стехиометрические коэффициенты в уравнении рассматриваемой реакции (2.1) равны единице.

Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка скорость не зависит от концентраций реагирующих веществ:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k, \quad (2.172)$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от $t = 0$ до t приводит к выражению

$$[A] = [A]_0 - kt, \quad (2.173)$$

где $[A]_0$ — концентрация вещества А при $t = 0$, т. е. в начальный момент реакции.



Рис. 2.2В. Изменение концентрации компонента во времени для реакции нулевого порядка.

Нулевым порядком могут иметь ферментативные реакции в случае насыщения субстратом (раздел 8.3) и некоторые другие реакции со сложным механизмом.

Реакции первого и второго порядка

Кинетическое уравнение для реакции первого порядка имеет вид

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A], \quad (2.174)$$

Интегральную форму уравнения первого порядка также можно получить путем интегрирования от $t = 0$ до t :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}. \quad (2.175)$$

Если же рассмотреть изменение концентрации не исходных веществ, а продукта, то интегральное уравнение выглядит так:

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 - [C], \\ [C] &= [A]_0 \cdot (1 - e^{-kt}). \end{aligned} \quad (2.176)$$

На рис. 2.29 схематически представлено изменение концентраций для реакции первого порядка.

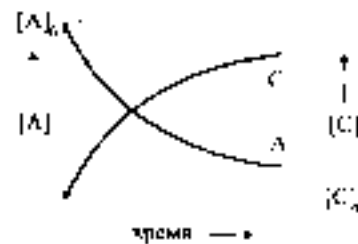


Рис. 2.29. Изменение концентрации компонентов во времени для реакции первого порядка

Кинетическое уравнение реакции *второго порядка* может иметь различный вид. В одном случае второй порядок обусловлен тем, что скорость реакции пропорциональна концентрации одного из ее участников во второй степени:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2, \quad (2.177)$$

или, в интегральной форме,

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2[A]_0 kt}. \quad (2.178)$$

В другом случае скорость пропорциональна концентрациям двух участников в первой степени:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]. \quad (2.179)$$

Интегрирование этого выражения приводит к формуле:

$$\ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0} = ([A]_0 - [B]_0) kt. \quad (2.180)$$

Разумеется, возможны и еще более сложные кинетические уравнения. Однако в аналитической практике стараются проводить реакции таким образом, чтобы их кинетические уравнения имели как можно более простой вид. Обычно для практических целей рассмотренных уравнений оказывается вполне достаточно.

Кажущийся порядок реакции

Один из способов упрощения кинетического уравнения состоит в использовании реакций, имеющих кажущийся порядок (псевдо-порядок). Для этого один из ее участников (или несколько) берется в столь большом избытке, что его концентрации практически не изменяется в ходе реакции и не влияет на ее скорость. Например, при большом избытке вещества В реакция второго порядка (2.179) превращается в реакцию псевдо-первого порядка:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k'[A]. \quad (2.181)$$

Концентрация [В] в этом случае становится постоянной величиной, которую можно включить в значение новой константы скорости k' .

Начальные скорости реакций

Скорость реакции проще всего измерить, если ограничиться изучением лишь ее начального участка. Начальная скорость реакции v_0 зависит только от исходных концентраций ее участников. Например, для реакции второго порядка

$$v_0 = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A]_0[B]_0. \quad (2.182)$$

Начальную скорость реакции можно определить графически по тангенсу угла наклона начального участка зависимости концентрации от времени $\Delta[C]/\Delta t$ (рис. 2.30).

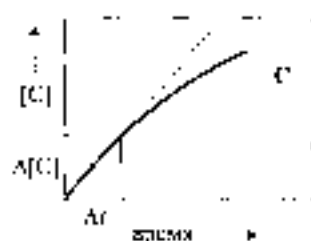


Рис. 2.30. Определение начальной скорости реакции.

Зависимость концентрации от времени можно считать практически линейной вплоть до степени превращения равной 10%.

Факторы, влияющие на скорость реакции

Помимо концентраций реагирующих веществ, скорость реакции зависит от температуры, природы растворителя и концентрации посторонних молекул или ионов.

Влияние **температуры** на величину константы скорости реакции k описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.183)$$

где A — эмпирическая константа,

E_a — энергия активации Аррениуса.

Зависимость скорости реакции от температуры означает, что при практическом использовании кинетических методов температуру реакционной смеси необходимо поддерживать постоянной (в пределах $\pm 1^\circ\text{C}$).

Солевые эффекты, вызванные присутствием электролитов, могут иметь различное происхождение. *Первичные солевые эффекты* заключаются в изменении коэффициентов активности участников реакции или активированного комплекса и, следовательно, свободной энергии активации реакции.

Инертными солевыми эффектами называют влияние электролитов на скорость реакции, связанное с изменением кислотно-основных свойств ее участников.

Ввиду возможности этих эффектов при работе с растворами при кинетических измерениях также необходимо контролировать.

Влияние природы растворителя играет роль при проведении реакций в неводных или смешанных водно-органических средах. Мы ограничимся лишь реакциями в водных растворах и поэтому влияние растворителя рассматривать не будем.

Большое влияние на скорость реакций оказывает наличие **катализатора**. Рассмотрим наиболее простой пример химической реакции, заключающейся в превращении исходного вещества A в продукт P :



Реакция (2.184) протекает через образование промежуточного активированного состояния. Ее скорость зависит от энергии образования этого состояния, называемой энергией активации (более

строго — стандартной свободной энтальпий активации). На рис. 2.31 схематически изображен ход некаталитической реакции. Действие катализатора К состоит в том, что он образует промежуточные соединения с субстратом АК и при его распаде (и превращении в продукт Р) вновь выделяется в свободном состоянии:



В присутствии катализатора реакция ускоряется, поскольку константа скорости каталитической реакции выше, чем некаталитической.

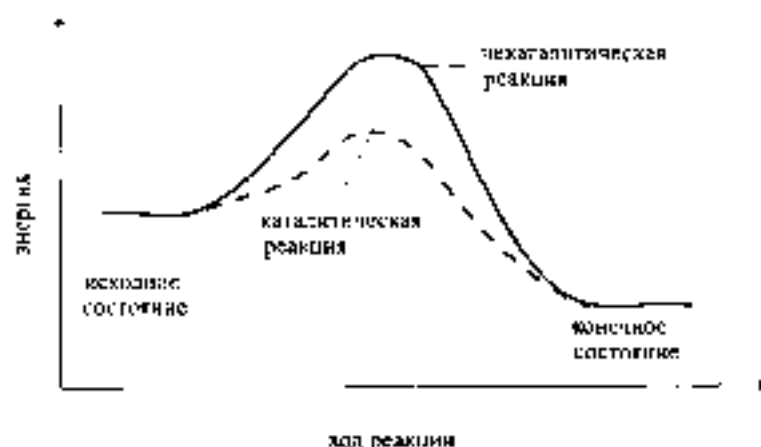


Рис. 2.31. Сравнение энергий активации каталитической и некаталитической реакции

В табл. 2.19 приведены примеры изменения энергии активации реакции разложения пероксида водорода под действием катализаторов. Если сравнить энергии активации некаталитической реакции и реакции, катализируемой ферментом каталазой, то из уравнения Аррениуса (2.183) следует, что фермент ускоряет реакцию в 10^8 раз.

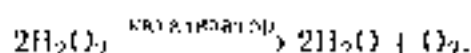


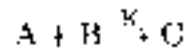
Таблица 2.19. Энергия активации реакции разложения H_2O_2

Условия реакции	Энергия активации, кДж/моль
некаталитическая	76
катализатор Р1	57
катализатор каталаза	29

Практическое применение

В основе кинетических методов анализа могут лежать как некаталилизированные, так и катализированные реакции. Мы ограничимся рассмотрением только последних. Катализированные реакции применяют, например, при определении следовых количеств ионов металлов, в которых они служат катализаторами.

Рассмотрим наиболее простой пример реакции, протекающей в присутствии катализатора:



Пусть по отношению к реагирующим веществам А и В она является реакцией псевдо-нулевого порядка. В этом случае общая скорость реакции, измеряемая по увеличению концентрации продукта С (индикаторного вещества), зависит только от концентраций катализатора c_k и скорости некатализированной реакции:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_{\text{некат.}} + k_{\text{кат.}} c_k \quad (2.187)$$

Значения скорости реакции при различных концентрациях катализатора можно найти из соответствующих зависимостей концентрации индикаторного вещества С от времени (рис. 2.32). На начальных участках они являются прямолинейными, а скорости соответствуют тангентам углов их наклона $\text{tg } \alpha = \Delta[C]/\Delta t$. Такой метод измерения скоростей реакций называется *методом тангенсов*. Градуировочный график в этом случае представляет собой зависимость $\text{tg } \alpha$ от концентрации катализатора.

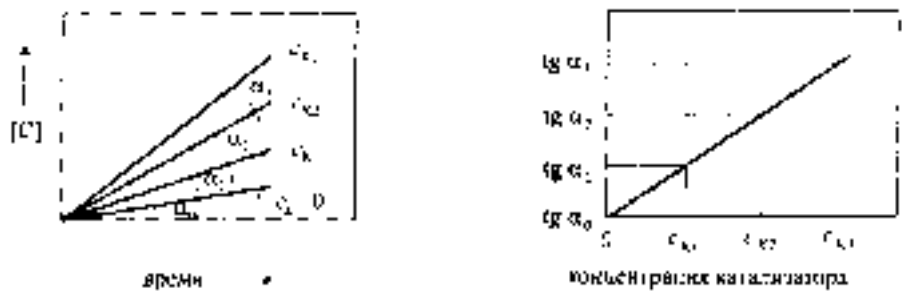


Рис. 2.32. Измерение скорости катализированной реакции методом тангенсов

Еще проще можно измерить скорость реакции по *методу фиксированного времени*. В этом методе измеряют концентрацию индикаторного вещества по истечении определенного фиксированного времени, а градуировочный график строят как зависимость кон-

центрации индикаторного вещества от концентрации катализатора (рис. 2.33).

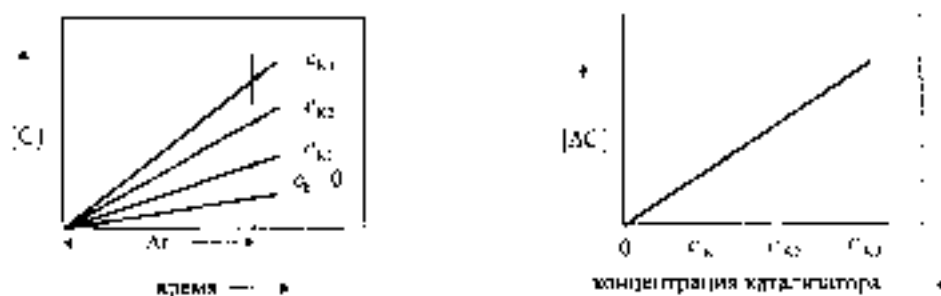


Рис. 2.33. Измерение скорости каталитической реакции методом фиксации равного времени.

В табл. 2.20 приведены примеры кинетических методов определения элементов, являющихся катализаторами в окислительно-восстановительных реакциях. Для каталитических методов пределы обнаружения часто находятся в области следовых концентраций. В то же время селективность таких методов часто слишком низка для решения сложных практических задач. Высокоселективными катализаторами являются ферменты. *Ферментативные методы анализа* (раздел 8.3) представляет собой весьма важное в практическом отношении приложение каталитических реакций в аналитической химии.

Таблица 2.20. Примеры определения элементов-катализаторов кинетическими методами

Определяемое вещество (катализатор)	Индикаторная реакция	Способ детектирования	Предел обнаружения
иодид	$\text{Ce(IV)} + \text{As(III)}$	фотометрический	1 мкг/мл
малондаль	$\text{I}^- + \text{BrO}_3^-$	амперометрический	5 нг/мл
осмий	$\gamma\text{-нафтиламин} + \text{NO}_2^-$	фотометрический	2 нг/мл
медь	сидрохинон + H_2O_2	фотометрический	0,5 нг/мл

2.8. Термические методы

В основе термических методов анализа лежит измерение зависимости физических свойств веществ и продуктов их реакций от температуры. Для этого образец подвергают нагреванию согласно определенной температурной программе. Таким способом можно исследовать

ловить как чистые вещества, так и смеси. Результатом измерений является термограмма, которую можно использовать для контроля качества и изучения свойств различных веществ природного и промышленного происхождения: металлов, сплавов, полимеров, минералов и т.д.

Для получения химической информации особенно полезны методы термogrавиметрического анализа (ТГА), дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термогравиметрия

В гравиметрическом методе анализа вещество нагревают до тех пор, пока его масса не станет постоянной (раздел 2.3). В термогравиметрическом методе интерес представляет как раз изменение массы образца *в зависимости от температуры*. Часто измеряют зависимость массы образца, нагреваемого по определенной температурной программе, от времени. Пример подобной зависимости (термограммы), полученной при термическом анализе образца полимера, приведен на рис. 2.34.

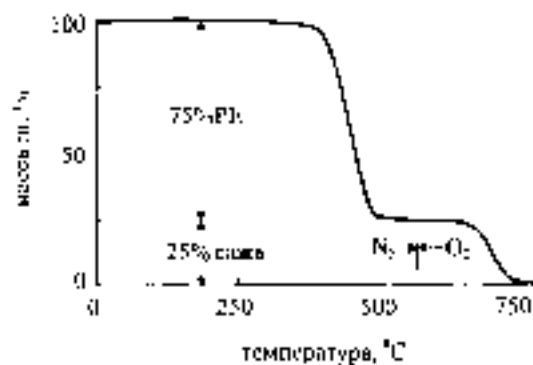


Рис. 2.34. Термогравиметрическое определение состава образца полиэтилена (PE) в инертной газовой атмосфере.

Для термогравиметрических измерений необходимы высокоточные весы, нагревательная печь и устройство для создания инертной либо, наоборот, реакционной атмосферы в печи. Управление установкой, сбор и обработка информации осуществляется с помощью компьютера.

Поскольку в основе ТГА лежит изменение массы образца, сфера применения этого метода ограничена изучением процессов разложения и окисления веществ, а также исследованием физических процессов таких, как испарение, возгонка и десорбция.

С помощью ТГА можно, например, установить термически устойчивую форму вещества, пригодную для его гравиметрического определения. На рис. 2.34 приведена термогравиграмма, характеризующая термическое разложение полиэтанола, покрытого слоем сажи для повышения его устойчивости к фотохимическому окислению под действием солнечных лучей. С помощью этой термогравиграммы возможно количественное определение содержания полиэтанола и сажи, осуществить которое каким-либо другим методом затруднительно.

Термогравиграммы полимеров весьма характерны и могут быть использованы для их идентификации. При наличии в образце нескольких компонентов принципиально возможно их раздельное определение. Для улучшения разрешения отдельных стадий термогравиграмм прибегают их дифференцированию.

Дифференциальный термический анализ

В методе ДТА анализируемый образец подвергают нагреванию одновременно с некоторым образцом сравнения и регистрируют разность их температур в ходе нагревания (рис. 2.35). В качестве образца сравнения используют какой-либо инертный материал — оксид алюминия, карбид кремния или стеклянный шарик.

Пробу и образец сравнения помещают в алюминиевый патрон и нагревают в печи, температура которой во времени изменяется по линейному закону. Разность температур двух образцов измеряют с помощью термоэлемента и регистрируют зависимость этой разности от температуры окружающего пространства.

На рис. 2.35 приведена дифференциальная термограмма моногидрата оксалата кальция, полученная в атмосфере кислорода. Минимумы на кривой обусловлены охлаждением образца (по сравнению с образцом сравнения) за счет протекания эндотермических реакций (представленных на рис. 2.35). Максимум соответствует протеканию экзотермической реакции окисления оксалата кислородом окружающей среды.

Площадь под каждым пиком, A , пропорциональна массе продукта реакции m и энтальпии реакции ΔH :

$$A = k'm\Delta H, \quad (2.188)$$

где k' — градуировочный коэффициент. По уравнению (2.188) можно определить массу m , если величины k' и ΔH известны. С другой стороны, по известным значениям m и k' можно найти энтальпию реакции.

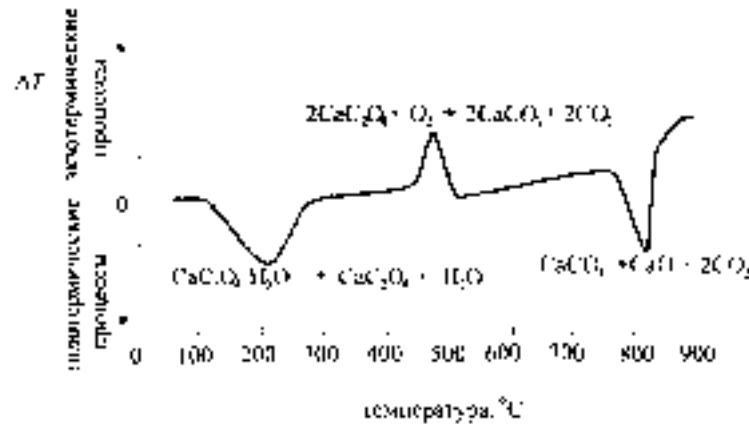


Рис. 2.35. Кривая дифференциального термического анализа монооксида оксидата кальция, полученный в атмосфере кислорода

Дифференциальный термический анализ можно использовать для анализа природных и промышленных материалов: полимеров, силикатов, ферритов, оксидов, минералов, керамики, катализаторов, стекол. Метод полезен в медицине - при исследовании почечных и желчных камней на содержание солей фосфорной, плавиковой, муравьиной кислот. Кроме того, его используют для построения фазовых диаграмм и для определения температур плавления, кипения и разложения.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Среди термических методов анализа наиболее мощной является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). В этом методе измеряют потоки тепла, подводимые к пробе и образцу сравнения по определенной *температурной программе*. В отличие от ДТА, ДСК — *калориметрический метод*, основанный на измерении не температур, а энергий.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии представляют в виде зависимости дифференциальной энтальпии $\Delta H/\Delta T$ от температуры. Обычно процесс организуют так, что в ходе нагревания проба и образец сравнения получают такие порции тепла, чтобы их температура все время оставалась одинаковой (*изотермический режим*). Это осуществляют при помощи двух термоэлектрических нагревательных элементов, помещенных в сферический калориметр. В ходе работы в обеих его измерительных ячейках попеременно измеряют (сканируют — откуда название метода) температуру. Если температуры ячеек различаются, скорости нагрева

автоматически изменяют так, чтобы температуры снова выравнились.

Методом ДСК можно не только определять состав веществ (точнее, чем другими термическими методами), но и измерять их тепловые характеристики. Поскольку любые химические реакции обычно сопровождаются значительными изменениями энтальпии, сфера применения метода очень широка: от проверки чистоты лекарственных препаратов до изучения процессов кристаллизации полимеров.

2.9. Литература

- G.D.Christian. Analytical Chemistry. 5 edition. Wiley, New York, 1994.
- J.S.Fritz, G.H.Schenk. Quantitative Analytische Chemie, Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1989.
- W. F.Hemmlinger, H.G.Sammenga, Methoden der Thermischen Analyse (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, Bd. 21), Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 1989.
- U.R.Knutze, Grundlagen der quantitativen Analyse, 3. Auflage, Thieme, Stuttgart/New York, 1990.
- H.P.Latscha, H.A.Klein, Analytische Chemie, Chemie Basiswissen III, Springer, Berlin, 1990.

ГЛАВА 3

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопические методы, наряду с хроматографическими и электрохимическими, представляют собой один из важнейших «столпов» современной аналитической химии. Ввиду большого разнообразия спектроскопических методов освоение этой области аналитической химии задача далеко не простая. При выборе конкретного метода исследователь должен ответить на множество вопросов, касающихся фундаментальных методических основ. Например: в какой области длины волны проводить измерения? Какой метод выбрать для возбуждения излучения? Что за прибор имеется в наличии, какова его конструкция, возможности, годится ли он для решения поставленной задачи? Подобный систематический подход облегчает и изучение новейших достижений в области спектроскопии, которые, как правило, осуществляются путем постепенного совершенствования как методов измерения, так и измерительной аппаратуры. Мы начнем изложение с рассмотрения фундаментальных основ спектроскопических методов.

3.1. Основы спектроскопии

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на *взаимодействии вещества (в данном случае — анализируемого образца) с электромагнитным излучением*.

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется в вакууме со скоростью около 300 000 км/с и которая может выступать в форме света, теплового и ультрафиолетового излучения, микро- и радиоволн, гамма- и рентгеновских лучей.

Одни свойства электромагнитного излучения удобнее описывать, исходя из его волновой природы, другие — из корпускулярной. Характеристиками электромагнитного излучения с волновой точки зрения (как классической синусоидальной волны) являются длина волны, частота, амплитуда и скорость распространения. Для распро-

странения электромагнитного излучения не требуется наличия какой-либо вещественной среды (как, например, для звуковых волн); оно может распространяться и в вакууме.

Для описания явлений поглощения и испускания электромагнитного излучения необходимо использовать представления о его корпускулярной природе. При этом излучение представляет в виде потока отдельных частиц - фотонов. Энергия каждой такой частицы находится в строгом соответствии с частотой излучения. Идея о двойственном характере электромагнитного излучения можно использовать и при описании других микрочастиц (электронов, ионов) методами волновой механики.

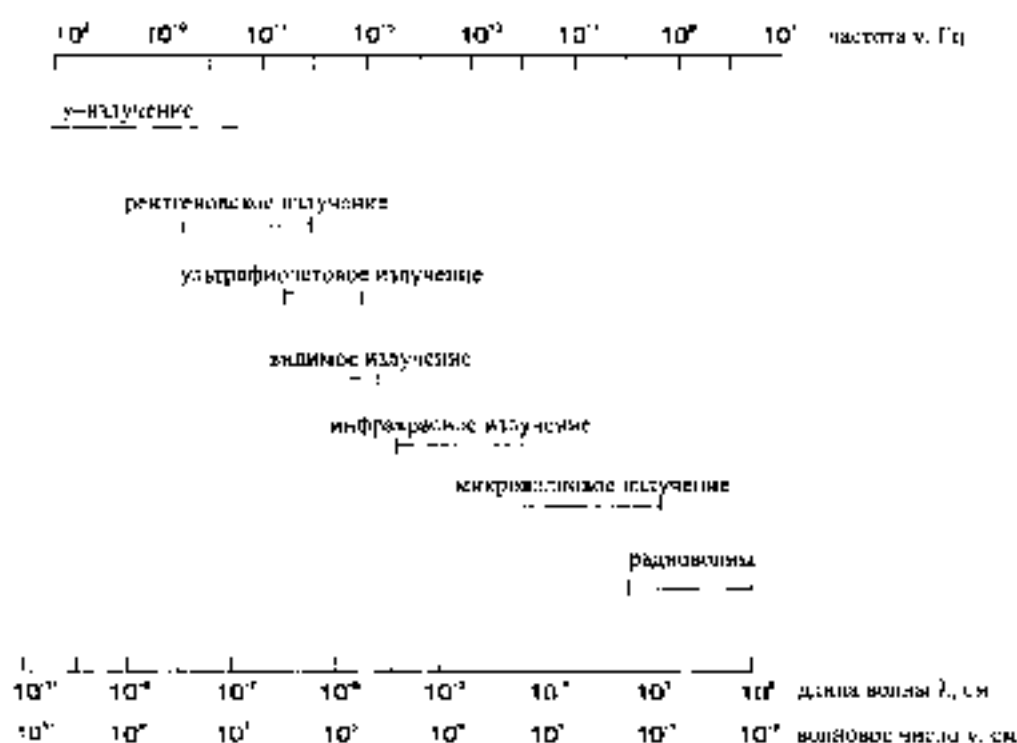


Рис. 3.1. Области электромагнитного спектра

Электромагнитный спектр и спектроскопические методы

Диапазон электромагнитного спектра простирается от наиболее длинноволнового излучения – радиоволн с длинами волн более $0,1$ см – до наиболее высокоэнергетического γ -излучения с длинами волн порядка 10^{-11} м (рис. 3.1). Как видно на рис. 3.1, отдельные области электромагнитного спектра часто перекрываются. Область элек-

тромагнитного излучения, возбуждаемая тепловым светом, весьма незначительна по сравнению со всем его диапазоном.

С различными областями электромагнитного спектра связаны различные методы анализа. В табл. 3.1 приведен обзор этих методов во взаимосвязи с соответствующими спектральными диапазонами и характером процессов, протекающих при взаимодействии излучения с веществом.

Таблица 3.1. Взаимосвязь спектральных методов и областей электромагнитного спектра

Спектры количественного анализа	Спектральная область	Изменяют свою энергию
ядерно-физические	0,001–1,1 А	ядра
рентгеновские	0,2–100 А	внутренние электроны
вакуумная УФ-спектроскопия	10–180 нм	валентные электроны
УФ-спектроскопия	180–400 нм	валентные электроны
спектрохимия в видимой области	400–780 нм	валентные электроны
ближняя инфракрасная спектроскопия	780–2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
инфракрасная спектроскопия	4000–400 см ⁻¹	молекулы (колебательная, протонная энергия)
микроволновая спектроскопия	0,1–1,75 см	молекулы (вращательная энергия)
электронный парамагнитный резонанс	~ 3 см	магнитные электроны (в магнитном поле)
ядерный магнитный резонанс	6,6–10 м	ядерные спины (в магнитном поле)

Волновая природа света

Характеристиками света как электромагнитной волны служат *длина волны* λ и *частота* ν . Последняя предстает собой число колебаний электрического поля за одну секунду. Частота зависит только от природы источника излучения. Скорость же распространения электромагнитных волн v , следовательно, в данной среде (см. формулу (3.1)) зависит также от свойств среды. Скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме является фундаментальной физической постоянной, называемой скоростью света и равной $2,997925 \cdot 10^8$ м/с. В воздухе скорость света уменьшается

приблизительно на 0,03%. Для практических целей можно принять значение скорости света равной $3 \cdot 10^8$ м/с.

Связь скорости света, длины волны и частоты излучения описывает соотношение

$$c = \nu \lambda. \quad (3.1)$$

Прохождение света через оптически плотную среду (например, воздух) сопровождается взаимодействием излучения с валентными электронами молекул вещества, в результате чего скорость распространения излучения уменьшается. Поскольку частота излучения при этом остается постоянной, длина волны изменяется. Пример, приведенный на рис. 3.2, показывает, что при переходе видимого излучения из воздуха в стекло длина волны уменьшается приблизительно на 200 нм.

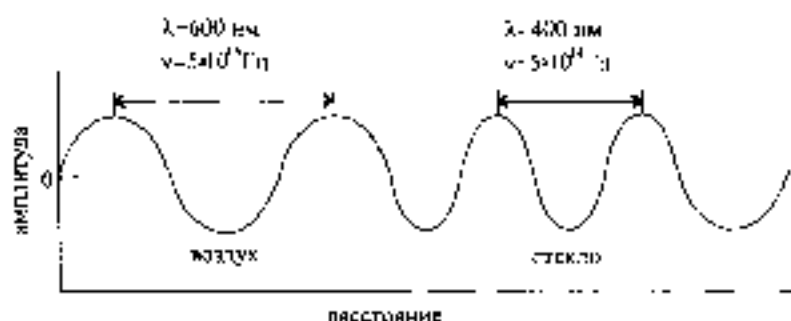


Рис. 3.2. Изменение длины волны монохроматического излучения при прохождении в стекло.

Уменьшение скорости света при прохождении его через вещество объясняется периодической поляризацией атомов или молекул среды. При этом часть энергии излучения поглощается средой и через приблизительно 10^{-14} с высвобождается в том же количестве. Поэтому никакого результирующего поглощения энергии не наблюдается.

Преломление света

Мерой степени взаимодействия излучения с материалом среды служит показатель преломления n . Абсолютный показатель преломления равен отношению скорости света в вакууме c к скорости распространения излучения в данной среде v :

$$n = \frac{c}{v}. \quad (3.2)$$

Показатель преломления зависит от длины волны излучения. Изменение показателя преломления при изменении длины волны (час-

тогда) называется *дисперсией*. Если зависимость показателя преломления от длины волны линейна, то такая дисперсия называется *нормальной*. Резкое изменение показателя преломления в узком диапазоне длин волн называется *аномальной дисперсией*. Материалы, обладающие как нормальной, так и аномальной дисперсией, используют для создания спектральных приборов. Так, линзы оптических приборов изготавливают из материалов с нормальной дисперсией, поскольку желательно, чтобы в этом случае показатель преломления в некотором спектральном диапазоне как можно меньше зависел от длины волны (и был достаточно высоким). Материалы с аномальной дисперсией, сильно изменяющие показатель преломления при изменении длины волны, удобны для изготовления призм, расщепляющих излучение в спектр.

Абсолютный показатель преломления воздуха составляет 1,0003, т.е. хотя и незначительно, но отличается от единицы. Для практических целей обычно используют *относительный показатель преломления*, равный отношению скоростей распространения излучения в воздухе и в данной среде:

$$n = \frac{v_{\text{возд.}}}{v} \quad (3.3)$$

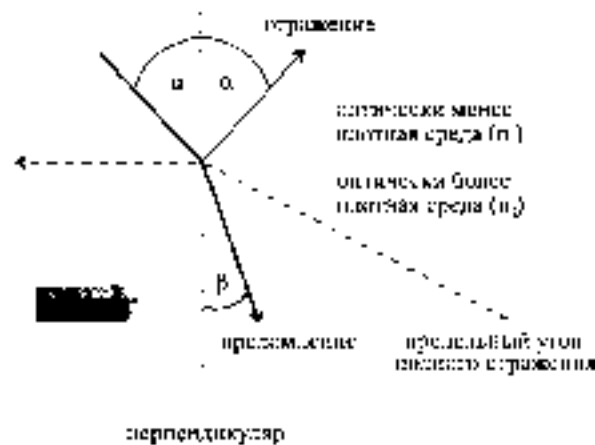


Рис. 3.3. Преломление света при переходе из оптически менее плотной в оптически более плотную среду.

При переходе света из оптически менее плотной в оптически более плотную среду показатель преломления изменяется скачкообразно (рис. 3.3). При этом изменяется и направление распространения света. Это можно охарактеризовать при помощи закона преломления Снеллиуса:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21} \quad (3.4)$$

где n_2 — показатель преломления более плотной среды,
 n_1 — показатель преломления менее плотной среды
 (для воздуха $n_1 = 1$).

Как правило, показатели преломления измеряют при длине волны D-линии излучения натрия (589,3 нм). Для жидкостей они обычно находятся в диапазоне от 1,3 до 1,8, а для твердых тел — от 1,3 до 2,5. Методом *рефрактометрии* легко измерить показатели преломления с точностью до 0,001.

При прохождении излучения через границу раздела двух сред всегда наблюдается и частичное отражение света. Доля отраженного света зависит от угла его падения. При падении света с углом падения I_0 перпендикулярно границе раздела доля отраженного света составляет

$$\frac{I_{отр}}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}. \quad (3.5)$$

Если направление распространения света, показанное на рис. 3.3, изменить на противоположное (из более плотной среды в менее плотную), то в результате преломления луч станет в большей мере отклоняться от перпендикуляра к границе раздела. При некотором угле падения это отклонение составит 90° , а при дальнейшем его увеличении будет наблюдаться только отражение, но не преломление. Величина *предельного угла полного отражения* не зависит от длины волны (рис. 3.3). Поскольку в случае полного отражения $\sin \alpha = 1$, из уравнения (3.4) легко найти, что для предельного угла полного отражения $\sin \beta = 1/n_2$. При всех углах падения, для которых

$$\sin \beta > \frac{1}{n_2},$$

наблюдается полное отражение.

Рассеяние света

Как было отмечено ранее, изменение скорости света при прохождении его через материальную среду связано с поглощением — высвобождением части его энергии вследствие поляризации частиц среды. При этом высвобождаемая энергия распространяется во всех направлениях. Если частицы, составляющие среду, достаточно малы по сравнению с длиной волны излучения (как, например, атомы или молекулы), то доля света, распространяющаяся в направлении, отличном от первоначального, очень невелика. При точных измерениях, однако, можно заметить, что и в этом случае часть света *рассеи-*

волна, а интенсивность светового потока вдоль первоначального направления уменьшается тем сильнее, чем больше размер частиц.

Для молекул или молекулярных ассоциатов, размеры которых значительно меньше чем длина волны излучения, рассеяние света называется *рейлевским рассеянием*. Рейлевским рассеянием объясняется, в частности, голубой цвет неба, поскольку более коротковолновый (голубой) свет рассеивается сильнее, чем длинноволновый. Рассеяние света на более крупных коллоидных частицах называется *микельсовским*. Его можно наблюдать невооруженным глазом. Еще один вид рассеяния света — *комбинационное (рамановское) рассеяние*, сопровождающийся изменением кинетической энергии рассеивающих частиц. Это явление лежит в основе метода комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии), рассматриваемого в разделе 3.3.1.

Корпускулярная природа электромагнитного излучения

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

$$E = h\nu \quad \text{или} \quad E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.6)$$

где $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — фундаментальная физическая постоянная, называемая постоянной Планка или квантом действия.

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

Представление о корпускулярной природе электромагнитного излучения необходимо для описания процессов поглощения и испускания света. В ходе *поглощения излучения*, лежащего в определенной области спектра, отдельный атом, ион или молекула, взаимодействуя с фотоном, увеличивает свою энергию на величину, равную энергии фотона, и переходит из основного энергетического состояния в возбужденное. Согласно квантовой теории, возможные энергетические состояния частицы дискретны и определяются природой частицы, ее окружением и физическим состоянием вещества. Процессы поглощения света отдельными атомами и молекулами протекают по-разному, о чем будет подробнее сказано при обсуждении соответствующих методов анализа.

Испускание излучения наблюдается тогда, когда частица, находящаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией. При этом избыток энергии высвобождается в виде:

фотона. Для перевода частицы в возбужденное состояние можно использовать поглощение излучения от внешнего источника, высокую температуру (в пламени или плазме), бомбардировку электронами или ионами и другие методы.

Аппаратура для оптической спектроскопии

Принципиальная схема спектрометра включает источник излучения, отделение для пробы, диспергирующее устройство или монохроматор для разложения светного потока и систему детектирования и регистрации (рис. 3.4). Для некоторых спектроскопических методов требуется весьма специфическое оборудование. Для оптической же спектроскопии аппаратура почти всегда состоит из одного и того же ограниченного набора компонентов, единого для всех методов.

Под *оптической спектроскопией* первоначально понимали методы, использующие излучение лишь видимого диапазона. Сейчас в это понятие включают также методы спектроскопии в ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) областях.

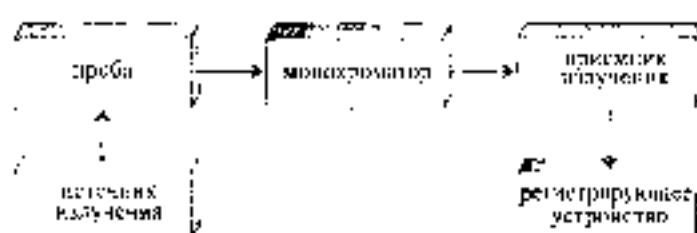


Рис. 3.4. Принципиальная схема оптического спектрометра.

Источники излучения

Первым компонентом спектрометра является источник излучения. Обычно он помещается вне пробы. Однако, например, в методе атомно-эмиссионной спектроскопии анализируемая проба сама по себе является одновременно источником излучения (раздел 3.2.2). В табл. 3.2 приведены важнейшие источники излучения, используемые в отдельных диапазонах оптической спектроскопии. Общими требованиями ко всем источникам является высокая интенсивность и стабильность излучения. Самыми общеизвестными являются источники непрерывного излучения, которые широко применяются и в быту (например, лампы накаливания). В атомно-абсорбционной спектроскопии для регистрации весьма узких атомных линий необходимы источники линейчатого спектра (раздел 3.2.1).

Таблица 3-2. Источники излучения для оптической спектроскопии.

Область спектра	Источники излучения
непрерывный спектр	
вакуумный УФ	аргоновые, ксенонные лампы
УФ	кислородные, водородные, дейтериевые лампы
видимый	вольфрамовые, галогенные лампы
ближняя ИК	вольфрамовые лампы, лампы Нернста, вольфрамовые излучатели, лампы
ИК	лампы Нернста ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$), вольфрамовые излучатели (Ni-Cr), лампы (SiC)
полосатый спектр	
УФ видимый	Светодиоды
линейчатый спектр	
УФ видимый	Лампы с полым катодом, безэлектродные разрядные лампы

С изобретением в 1960 г. **лазеров** спектроскопические методы анализа получили еще один источник излучения, отличающийся особенно высокой интенсивностью, узостью светового потока (сотые доли микрометра), высокой монохроматичностью (0,01 нм и менее) и когерентностью излучения, т.е. совпадением по направлению и фазе всех испускаемых волн. Первые модели лазеров излучали лишь при одной определенной длине волны. Сейчас разработаны и лазеры с перестраиваемой частотой, например, лазеры на красителях для видимой части спектра.

Основной частью лазера является активная среда (рабочее тело). Ею может быть кристалл (например, рубин), полупроводниковый материал, раствор красителя или газ — гелий, неон, аргон (рис. 3.5). Иногда рабочее тело лазера необходимо активировать электрическим разрядом, например, в случае газовых лазеров. В других случаях требуется подвод энергии к лазеру от внешнего источника излучения, например, импульсной лампы.

Принцип действия лазера основан на резонансе излучения, отражаемого зеркалами и многократно проходящего через активную среду. При каждом его проходе испускаются дополнительные фотоны, и лазерное излучение многократно усиливается. При этом световой пучок дополнительно фокусируется. Поскольку одно из зеркал является полупрозрачным, лазерное излучение выходит наружу (рис. 3.5).

Возникновение лазерного излучения можно пояснить с помощью понятий «оптического накачки», спонтанного испускания, вынужденного испускания и поглощения света. Эти четыре явления схематически изображены на рис. 3.5 для двух электронов, которые могут находиться в основном E_2 и возбужденном E_1 энергетическом состоянии.



Рис. 3.5. Принципиальная схема лазера.

Переход частиц рабочего тела из основного в возбужденное состояние осуществляется под действием внешнего источника энергии, называемого «оптическим накачком». Как упоминалось выше, оптическим накачком может служить внешний источник излучения или электрический разряд. Возбужденных электронных состояний может быть множество (в частности, на рис. 3.6 не показано расщепление уровней энергии вследствие наличия колебательных подуровней).

Следующим элементарным актом является *спонтанное излучение* с возвращением в основное состояние. Оно может сопровождаться безызлучательным переходом с возбужденного на основной колебательный подуровень, в результате которого выделяется некоторое количество тепла. Длина волны спонтанного излучения равна $\lambda = hc/(E_1 - E_2)$. Отметим, что это излучение распространяется во всех направлениях и неоднородно по фазе, т.е. является *некогерентным*.

Это спонтанное излучение, взаимодействуя с возбужденными частицами, вызывает *вынужденное испускание* света. Вынужденное излучение характеризуется той же энергией фотонов, равной $E_1 - E_2$. При этом интенсивность излучения резко усиливается. В отличие от спонтанного, вынужденное лазерное излучение *когерентно*.

Процессом, конкурирующим с вынужденным испусканием, является *поглощение* излучения невозбужденными частицами и их пе-

реход из основного состояния в возбужденное. В результате этого интенсивность лазерного излучения уменьшается. Суммарный эффект — усиление или ослабление лазерного излучения — определяется относительной населенностью основного и возбужденного электронных уровней, достигаемой в результате действия оптического насоса.



Рис. 3.6. Элементарные процессы, приводящие к возникновению вынужденного и излучения лазера

Если число частиц в основном состоянии больше, чем в возбужденном, преобладает процесс поглощения, и интенсивность излучения ослабляется (рис. 3.7). При достижении *инверсной заселенности* уровней, т.е. когда число возбужденных частиц превышает число невозбужденных, начинают преобладать процессы вынужденного испускания, и интенсивность лазерного излучения возрастает.

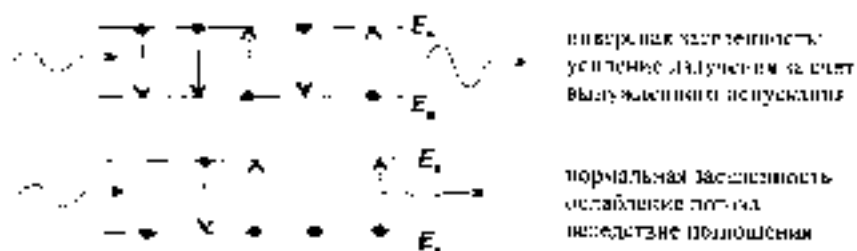


Рис. 3.7. Сравнение вероятностей процессов вынужденного испускания и поглощения в случаях инверсной и нормальной заселенности энергетических уровней.

В аналитической химии лазеры используются как источники излучения для спектроскопии высокого разрешения и исследования быстрых процессов. Их можно использовать для непосредственного определения следов примесей в атмосфере, в приборах для комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием. Наиболее распространенные типы лазеров приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Наиболее распространенные типы лазеров

тип лазера, активная среда	λ , нм	относительная интенсивность по сравнению с наиболее интенсивной линией, %
<i>Газовые:</i>		
He/Ne	632,82 (красная)	100
Ar	514,53 (зеленая)	100
	501,72	17
	496,51	35
	487,99 (синяя)	55
Kr	476,49	35
	676,41	24
	647,09 (красная)	100
	668,19 (желтая)	30
	530,87	40
<i>Твердотельные:</i>		
Рубин	694,33 (красная)	100
Неодим-иттрий-алюминиевый гранат (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	1064,8 (ближняя ИК)	100
<i>На кристаллах:</i>		
Натрий-флуоресцен	530-590	100
Родмилл БЖ	670-650	100

Разложение светового потока

В спектроскопическом анализе, как правило, стараются работать с монохроматическим или, по крайней мере, как можно более узкополосным излучением. Как в абсорбционной, так и в эмиссионной спектроскопии применение монохроматического излучения улучшает селективность, а в абсорбционной, кроме того, и увеличивает чувствительность. Использование монохроматического излучения в

качестве источника возбуждения часто бывает необходимым условием получения линейных зависимостей концентрации сигнала в широком динамическом диапазоне.

Для выделения узкополосных световых потоков используют *светофильтры* или *монокроматоры*.

Светофильтры

Светофильтры делятся на *абсорбционные* и *интерференционные*. Они различаются с точки зрения степени пропускания (интенсивности прошедшего света) и спектральной ширины пропускаемой. На рис. 3.8 можно сравнить сравнительные возможности обоих типов светофильтров в видимой области спектра.

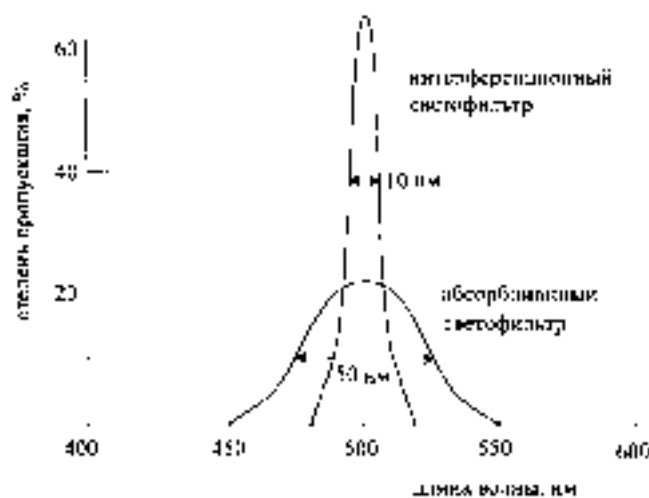


Рис. 3.8. Степень пропускания и эффективная спектральная ширина интерференционного и абсорбционного светофильтра.

Эффективная спектральная ширина пропускания типичного интерференционного светофильтра составляет около 10 нм, а абсорбционного — около 50 нм. Абсорбционные светофильтры, помимо большей спектральной ширины, обычно обладают и значительно меньшим уровнем пропускания по сравнению с интерференционными. Для решения многих практических задач спектроскопии светофильтры применяются до сих пор, несмотря на их существенно меньшие возможности по сравнению с монокроматорами. Они относительно недороги и очень удобны в использовании в специализированной и миниатюризированной аппаратуре.

Монокроматоры

Монокроматоры состоят из следующих частей:

- входная щель, вырезающая узкий прямоугольный пучок из падающего светового потока;
- система линз или вогнутых зеркал для получения параллельного светового потока;
- диспергирующий элемент — призма или дифракционная решетка;
- фокусирующее устройство для фокусирования потока на выходной щели;
- выходная щель, вырезающая из выходного светового потока пучок лучей желаемой спектральной ширины.

Часто в монохроматорах используют и вспомогательные светофильтры для отсеивания паразитных световых потоков, приходящих из окружающей среды. Типичные схемы призматных и решетчатых монохроматоров приведены на рис. 3.9.

В монохроматоре любой конструкции световой поток попадает сначала на входную щель. Затем его превращают в параллельный с помощью системы линз (в призматных монохроматорах, рис. 3.9 а) или вогнутых зеркал (в решетчатых, рис. 3.9 б). Ролью основного типичного диспергирующего элемента монохроматора были призма. Сейчас большинство спектрометров оснащены решетчатыми монохроматорами, причем отражательные дифракционные решетки преобладают над прозрачными (работающими на пропускание). После выхода из диспергирующего устройства лучи различных длин волны (на рис. 3.9 изображены лучи двух длин волны) фокусируют в фокальной плоскости с помощью линз или зеркала. Выходная щель, выходящаяся в фокальной плоскости, вырезает световой пучок малой спектральной ширины, длина волны которого определяется положением диспергирующего элемента.

Дифракционные решетки дешевле призмы. По сравнению с призмами разного размера они обладают лучшим спектральным разрешением, а дисперсия излучения одинакова во всем диапазоне длин волн. В то же время призма обладает большей светосилой. Но как только преломление материала призмы нелинейно зависит от длины волны, вследствие этого дисперсия призм неодинакова в различных спектральных областях. В области коротких волн она выше, чем в области длинных. Для кварцевых призм дисперсия в видимой области ниже, чем для стеклянных. Для любого оптического

материала наимышшая дисперсия (а, следовательно, и разрешающая способность) достигается вблизи края полосы поглощения.

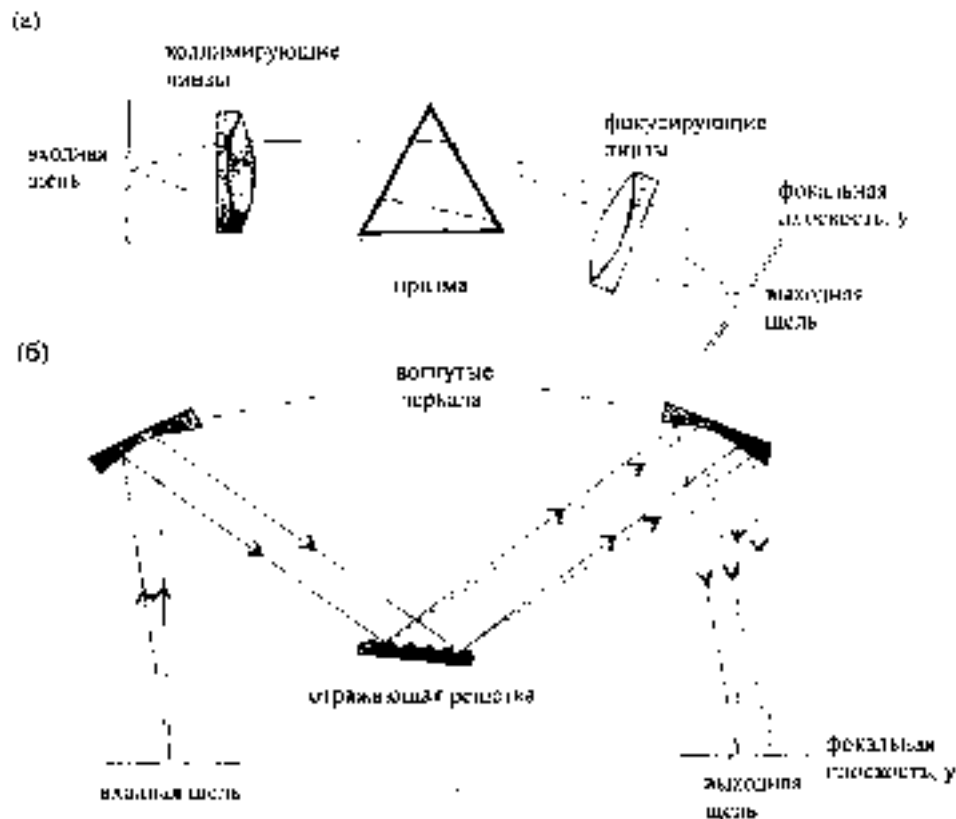


Рис. 3.9. Схемы монохроматоров на основе призма (монохроматор Бунзена) (а) и отражающей дифракционной решетки ("Черны-Тернера") (б).

Традиционно дифракционные решетки изготавливают механическим способом, процарапывая бороздки на поверхности полированного твердого материала алмазной пылью. Получаемые таким, весьма трудоемким, способом оригиналы затем тиражируют с помощью специальных устройств. Отражательные решетки для работы в УФ- и видимой областях содержат до 1200 штрихов на миллиметр. Решетки для работы в ИК области имеют 100–200 штрихов на миллиметр. Для обеспечения особенно высокой разрешающей способности (что необходимо, например, в атомно-абсорбционной спектроскопии) требуются решетки с еще большим числом штрихов на миллиметр.

Дисперсия и разрешающая способность монохроматора

Возможность разделения отдельных спектральных полос зависит от дисперсии монохроматора. В качестве характеристики дисперсии используют линейную (D) и, особенно часто, обратную линейную дисперсию.

Линейная дисперсия :
$$D = \frac{dy}{d\lambda}. \quad (3.7)$$

Обратная линейная дисперсия :
$$\frac{1}{D} = \frac{d\lambda}{dy}. \quad (3.8)$$

Обратная линейная дисперсия D^{-1} показывает, какая разность длин волн наблюдается в двух точках фокальной плоскости, отстоящих на 1 мм. Она выражается в нм/мм или Å/мм.

Разрешающая способность характеризует возможность раздельного наблюдения двух спектральных линий, близких по длинам волн. По определению, спектральная разрешающая способность, R равна

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (3.9)$$

где λ — средняя длина волны двух линий, а $\Delta\lambda$ — разность их длин волн (ср. с уравнением 1.16).

Для призмы разрешающая способность зависит от ширины ее основания b (рис. 3.9 а) и степени зависимости показателя преломления n от длины волны:

$$R = b \frac{dn}{d\lambda} \quad (3.10)$$

Величина $dn/d\lambda$ в коротковолновой области спектра значительно выше, чем в длинноволновой. Соответственно, в коротковолновой области выше и разрешающая способность.

Для дифракционных решеток разрешающая способность выражается следующим образом:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN, \quad (3.11)$$

где m — порядок отражения, N — число штрихов решетки.

В отличие от спектров, получаемых с помощью призм, при использовании решеток спектр получается неоднородным из-за возможного перекрывания линий разных порядков отражения. Обычно измерения производят в первом порядке отражения, так как с ростом порядка отражения уменьшается интенсивность линий. Используя решетки со сплюснутым (пильобразным) профилем бордюрок, можно сконцентрировать основную часть излучения (по крайней мере, в некотором спектральном диапазоне) данного порядка в определенной пространственной области. Решетки такого типа называются эшелеттами (см. рис. 3.30 в разделе 3.2.2). Типичная

решетка, используемая в молекулярной спектроскопии в видимой области и имеющая 1200 штрихов на миллиметр, при 530 нм в первом порядке отражения может разделить лучи с $\Delta\lambda = \lambda/mM = 500/(1 \cdot 1200) = 0,42$ нм (см. уравнение (3.11)).

Современные технологии производства дифракционных решеток основаны на использовании лазеров, позволяющих оптическим способом наносить бороздки на плоские или вогнутые поверхности. Изготовленные таким способом *голографические решетки* являются высококачественными. Они содержат до 6000 штрихов на миллиметр. Их используют, в частности, в спектрометрах с диодными детекторами (в том числе массивами диодов).

Спектральная ширина светового потока

Спектральная ширина светового потока, выходящего из монохроматора, определяется шириной его *входной* и *выходной* щелей.



Рис. 3.10. Эффективная спектральная ширина светового потока на выходе из монохроматора.

Практическое значение имеет *эффективная спектральная ширина*. Она в два раза меньше, чем общая спектральная ширина светового потока в случае, когда ширина входной щели равна ширине выходной. Эффективная ширина характеризует ту область длин волн, которую реально можно наблюдать на выходе из монохроматора (рис. 3.10). Ее можно оценить из величины обратной линейной дисперсии монохроматора

$$D^{-1} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta y}.$$

Если ширина щели не равна расстоянию между линиями в фокальной плоскости Δy , то эффективная спектральная ширина равна

$$\Delta\lambda_{\text{эфф}} = wD^{-1}. \quad (3.12)$$

Чем меньше эффективная спектральная ширина монохроматора, тем лучше можно разделить близко расположенные спектральные линии. Числовая разрешающая способность достигается при

использовании узких щелей при возможно большей дисперсии монохроматора.

Сосуды для проб и оптические материалы

В оптических спектрометрах пробы помещают в специальные сосуды. Для жидких проб используют кюветы, изготовленные из кварца (для исследований в УФ-области), стекла (для видимой и ближней ИК-области) или солей — NaCl, KBr (для ИК-области спектра). Из этих же материалов изготавливают призмы, линзы и негигиеские оканшки. Более подробно оптические материалы будут рассмотрены применительно к конкретным методам. Твёрдые образцы исследуют или непосредственно, или в виде таблеток, спрессованных из порошкообразного материала и подходящего наполнителя, например, KBr в ИК-спектроскопии.

Приемники излучения

Для детектирования излучения в оптической области используют приемники, действие которых основано на фотоэлектрических или термоэлектрических явлениях.

Явление *внешнего фотоэффекта* лежит в основе действия светочувствительных элементов таких, как фотоэлементы или фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Фотоэлемент содержит катод, из которого фотон при падении на него выбивает электрон. Вследствие этого в вакуумном пространстве между катодом и анодом возникает электрический ток. Коэффициент полезного действия (квантовый выход) такого фотоэлектрического прибора аппарата не очень высок. Материалом катода обычно служит сплав щелочных металлов. Например, катоды из сплава K/Cs очень чувствительны к излучению в УФ-видимой области вплоть до 600 нм (рис. 3.11). В более длинноволновой области применяют другие многокомпонентные материалы — Na/K/Cs/Sb или Ag/O/Cs. Высокой и практически постоянной чувствительностью в широком спектральном диапазоне обладает фотокатоды на основе Ga/As.

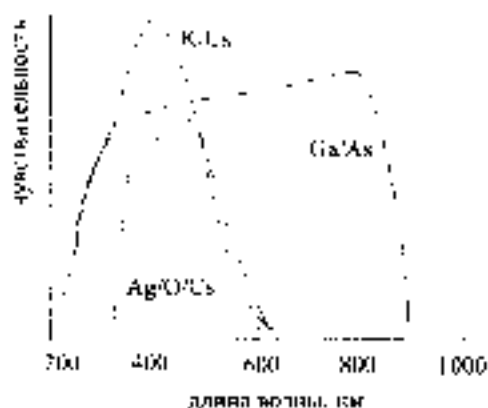


Рис. 3.11. Спектральная чувствительность различных материалов для фотокатодов

Чувствительность можно значительно увеличить, если поместить между катодом и анодом дополнительные электроды (так называемые диоды). В этом случае электрон, вылетающий из катода, бомбардирует ближайший к нему электрод и выбивает из него несколько вторичных электронов. Те, в свою очередь, бомбардируют следующий электрод, и в результате число выбитых электронов возрастает лавинообразно. Описанное устройство называется фотоэлектронным умножителем. При коэффициенте умножения числа электронов на каждом катоде от 4 до 6 применение ФЭУ позволяет увеличить результирующий ток в 10^4 – 10^7 раз по сравнению с простым фотоэлементом. Однако ФЭУ можно применять не в любых спектральных приборах ввиду их больших размеров и необходимости подачи высокого напряжения до нескольких сотен вольт.

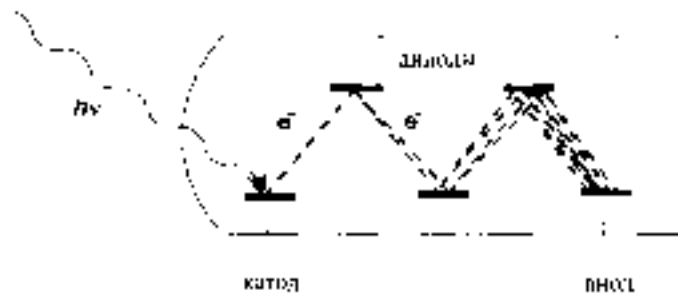


Рис. 3.12. Схема строения фотоэлектронного умножителя (ФЭУ)

Фотоприемниками на основе *внутреннего фотоэффекта* являются полупроводниковые фотоэлементы и фотодиоды. В качестве примера рассмотрим устройство полупроводникового диода, изображенного на рис. 3.13. На слой полупроводникового материала с электронной проводимостью (n) нанесен слой с собственной проводимостью (i), а затем — тонкий слой с дырочной проводимостью (p). Последний из них образует кольцо, так что падающий свет

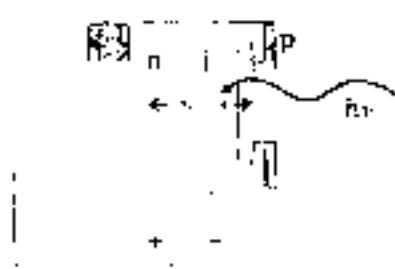


Рис. 3.13. Схема устройства фотодиода.

попадает непосредственно на i-слой. Напряжение к диоду подведено таким образом, что он находится в запорном состоянии. При этом по цепи не протекает никакого тока, кроме незначительного темнового. Когда же на фотодиод падает поток света, то каждый (в идеале) фотон генерирует в полупроводнике пару носителей заряда — электрон и дырку. Электрон при этом перемещается к положительно заряженному электроду, а дырка — к отрицательно за-

ряжешому р-слою. При этом в цепи возникает импульс электрического тока в ответ на каждый падающий фотон. В настоящее время производятся кремниевые фотодиоды, чувствительные к излучению в отдельных спектральных областях от 190 до 1100 нм.

Для одновременного измерения интенсивностей во всей области спектра все большее распространение находят многоканальные детекторы (массивы фотодиодов, диодные линейки). В них отдельные фотоприемники (светочувствительные элементы) расположены таким образом, чтобы световой поток, разложенный в спектр, освещал все светочувствительные элементы одновременно (рис. 3.14). Расстояние между отдельными элементами составляет порядка 0,025 мм, а высота каждого элемента — около 2,5 мм. Ширина щели монохроматора выбирается так, чтобы световой поток отдельного спектрального диапазона падал только на один элемент. Число фотоприемников в диодной линейке может составлять от 64 до 4096. Используя диодные линейки, можно одновременно регистрировать весь спектр излучения.

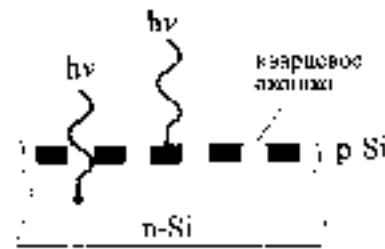


Рис. 3.14. Схема диодной линейки.

Одновременная регистрация всего спектра возможна и с использованием элементов-видиконов, применяющихся, в частности, в видеокамерах. Следует иметь в виду, что для полупроводниковых детекторов описанного типа большинство характеристик — чувствительность, рабочий диапазон, отношение сигнал/шум — хуже, чем для ФЭУ. С этой точки зрения представляется очень перспективным использование в спектроскопии светочувствительных полупроводниковых приборов нового типа — так называемых приборов с переносом заряда (ПЗС).

Регистрация *инфракрасного излучения* представляет собой более серьезную проблему, чем регистрация видимого или УФ-излучения. Интенсивность излучения и потока энергии в ИК-области ниже, чем в УФ или видимой. Фотоэлектрические детекторы здесь неприменимы, поскольку в ИК-области фотоэффект не наблюдается. Устройства для регистрации ИК-излучения описаны в разделе 3.3.1. Они работают по принципу термодетекторов. Их характеристики намного хуже, чем у ФЭУ.

Обобщение понятия «спектроскопия»

Первоначально спектроскопическими методами называли лишь те, которые основаны на взаимодействии вещества с электромагнит-

ным излучением. Сейчас это понятие трактуется более широко, включая в него и методы с использованием электронных и ионных пучков, и методы на основе акустических явлений (такие, как акустическая спектроскопия). К спектроскопическим относятся и масс-спектрометрия, в основе которой лежит процесс разделения ионов. Этот метод также будет рассмотрен в данной главе.

3.2. Методы атомной спектроскопии

Теоретические основы

Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения и испускания света свободными атомами, а также их люминесценции. При использовании излучения УФ- и видимой области спектра возбуждаются внешние, а рентгеновской – внутренние электроны атомов.

В первых трех разделах, посвященных атомной спектроскопии, мы познакомимся с методами, основанными на изменении энергии валентных электронов свободных атомов. Эти процессы протекают при высокой температуре, например, в пламени или плазме. Первые атомные спектры были использованы для получения химической информации в ходе астрономических исследований. Еще в начале XIX века Волластон в 1802 г. и, независимо от него, Фраунгофер в 1815 г. обнаружили в непрерывном спектре солнечного излучения темные линии. Объяснить происхождение этих линий, называемых *фраунгоферовыми*, удалось существенно позднее – лишь в 1859–1869 гг., когда Кирхгоф и Бунзен исследовали поведение паров солей в пламени. Основные выводы из их экспериментов состояли в следующем.

- Наблюдаемые линии в спектре обусловлены наличием *свободных атомов*, а не их соединений.
- Атомы, способные поглощать свет определенной длины волны, испускают свет той же длины волны (*закон соответствия процессов испускания и поглощения*).
- Линии, наблюдаемые в спектрах, являются *характеристическими для определенного элемента*.

Открытие Кирхгофа и Бунзена означало появление первого метода атомной спектроскопии, названного *спектральным анализом*.

Первоначально он использовался лишь для *качественного* и *полуквантитативного* анализа. Наблюдение атомных эмиссионных спектров позволило еще в XIX веке открыть ряд новых элементов Kb и Cs (Кирхгоф, Бунзен), Tl (Крукс), In (Райх), Ga (Лекок де Буабодран).

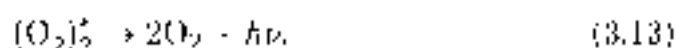
Начиная с 20-х годов XX века, спектральный анализ превращается в метод *количественного* анализа. Дальнейшими важными этапами являются создание в 1960-е годы методов атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивной или емкостной связанной плазмой. Плазма звезд, с которой, собственно, и началась вся спектроскопия, словно бы спустилась на землю, и круг замкнулся.

Типы спектров

При высокотемпературном воздействии на химическое вещество возможно возникновение спектров трех типов: непрерывных, полосатых и линейчатых.

Излучение с *непрерывным спектром* испускается раскаленными твердыми телами. Непрерывные спектры излучения и поглощения можно наблюдать и для отдельных молекул в плазме, например, при протекании следующих процессов диссоциации.

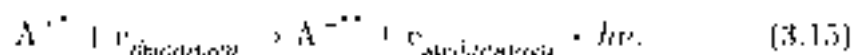
Непрерывный спектр излучения:



Непрерывный спектр поглощения:



Сталкивание возбужденных атомов (A) или ионов с быстрыми электронными плазма тоже может вызвать появление непрерывных спектров. Примером такого излучения, называемого тормозным излучением электронов, может служить излучение, возникающее в ходе процесса



Непрерывные спектры не являются характеристичными для отдельных элементов и сильно зависят от условий термического возбуждения.

Полосатые спектры типичны для молекул, находящихся при высокой температуре — CN, N₂⁺, CH, C₂, SrOH. Эти спектры отража-

ют сложные процессы, связанные с изменением электронной, колебательной и вращательной энергии молекул.

Линейчатые спектры обусловлены переходами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов. Как мы увидим в дальнейшем, именно спектры этого типа представляют наибольший интерес для аналитической химии.

Атомные спектры

Как установили еще Кирхгоф и Бунзен, расположение линий в атомном спектре характерно для данного атома или иона. Таким образом, положение спектральных линий можно использовать для обнаружения элементов (*качественное анал.*). Для объяснения линейчатой (дискретной) природы атомных спектров можно использовать Боровскую модель атома. Эта модель изучается в курсе общей химии. Здесь мы лишь воспользуемся некоторыми ее важнейшими положениями.

Серийная структура линий атомных спектров

Линии в атомном спектре можно сгруппировать в серии таким образом, чтобы все линии серии соответствовали переходам электронов на один определенный уровень энергии. Для атомов водорода можно, в соответствии с моделью Бора, написать следующие соотношения между энергией испущенного фотона и главными квантовыми числами электронных уровней энергии:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (3.16)$$

где ν — волновое число (см^{-1}),
 R — постоянная Ридберга,
 n_2, n_1 — главные квантовые числа электронных уровней более высокой и более низкой энергии, соответственно.

Для водородоподобных ионов (сближающихся со атомом водорода только зарядом ядра — He^+ , Li^{2+} и т.д.) в уравнение (3.16) необходимо включить и заряд ядра Z :

$$\nu = Z^2 R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.17)$$

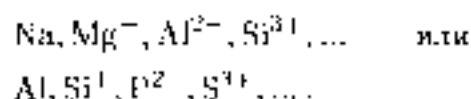
Увеличение главного квантового числа с ростом Z связано с увеличением притяжения электронов к ядру. Спектры таких ионов, содержащих только один электрон, весьма похожи на спектр атома водорода.

да. Для водородоподобных ионов энергии электронного состояния с главным квантовым числом n выражается как

$$E = -Z^2 \frac{R \cdot h \cdot c}{n^2}, \quad (3.18)$$

где h и c — постоянная Планка и скорость света, соответственно.

Сходные закономерности в спектрах можно наблюдать и для других элементов, следующих друг за другом в Периодической системе. Эта закономерность известна как *правило сдвига Коссея-Земмерфельда*. Оно гласит, что спектр каждого элемента подобен спектру однократно ионизированного атома элемента, следующего за ним. Эта же закономерность распространяется и на многократно ионизированные атомы. Так, наблюдается сходство в атомных спектрах в рядах



Переходы между дискретными уровнями энергии подчиняются *правилам отбора*. Применительно к главным квантовым числам правила отбора гласят, что в атомных спектрах наблюдаются только такие линии, для которых $\Delta n = 1, 2, 3, \dots$. Для многоэлектронных систем возможны и переходы с $\Delta n = 0$.

Многоэлектронные системы с одним валентным электроном

Наличие множества спектральных серий для атомов щелочных металлов, обладающих единственным валентным электроном, привнесло Земмерфельда к мысли о существовании, наряду с главным, еще одного, побочного, или орбитального, квантового числа l , принимающего значения от $l = 0$ до $l = n - 1$ и характеризующего орбитальный момент импульса электрона. С учетом этого квантового числа выражение для энергии электронного состояния выглядит так (см. формулу (3.18)):

$$E = -Z^2 \frac{R \cdot h \cdot c}{[n - \alpha(l)]^2}, \quad (3.19)$$

Величина $\alpha(l)$, по мысли Земмерфельда, отражает изменение энергии вследствие эксцентриситета электронной орбиты. Для $l = 0$ эта величина наибольшая. Электронные состояния с $l = 0, 1, 2, 3$ по традиции обозначаются символами *s, p, d, f* соответственно. Они происходят от английских названий серий спектральных линий, соответствующих переходам в такие состояния: *singlet* (резкая), *principal*

ра) (главная), diffuse (диффузная) и fundamental (фундаментальная). На рис. 3.15 показана схема электронных переходов, вызывающих появление линий этих серий, для атома лития. Соответствующие спектральные серии изображены на рис. 3.16. Правило отбора для побочного квантового числа выражается в виде $\Delta l = \pm 1$.

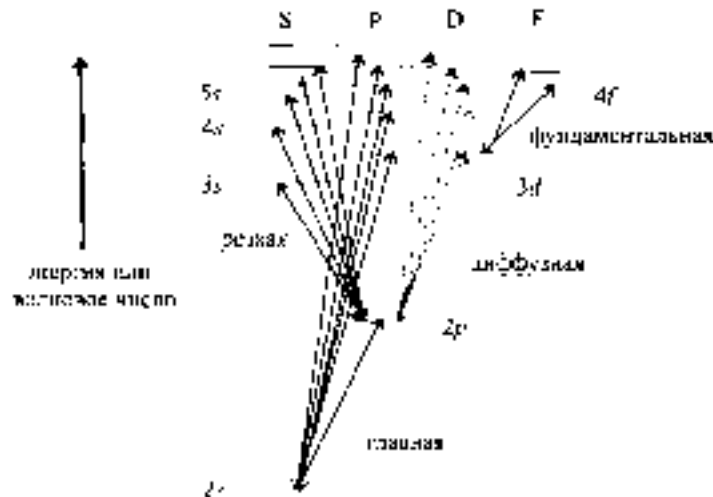


Рис. 3.15. Схема электронных переходов в атоме лития для серий спектральных линий с историческими названиями «резкая» (sharp), «главная» (principal), «диффузная» (diffuse) и «фундаментальная» (fundamental).

Обнаружение мультиплетов у некоторых спектральных линий, в частности, дублета в спектре атома натрия при 589,0 и 589,6 нм привело к необходимости введения еще одного, *спинового* квантового числа s . Оно принимает значения $s = \pm 1/2$ и характеризует собственные моменты импульса электрона. Взаимодействие орбитального и собственного моментов импульса электрона дает квантовое число $j = l + s$, характеризующее полный момент импульса электрона.

В атомах щелочных металлов для $l = 1$ и двух возможных значений $s = \pm 1/2$ могут реализоваться состояния с $j = 1/2$ и $j = 3/2$. Соответствующие им уровни энергии очень близки, но все же различны (см. рис. 3.17, схема уровней атома натрия). Правило отбора для j гласит: $\Delta j = \pm 1$ или $\Delta j = 0$. Последний тип переходов, связанный с одновременным изменением квантовых чисел l и s , наблюдается редко.

Многоэлектронные системы с несколькими валентными электронами

В многоэлектронных системах с несколькими валентными электронами последние взаимодействуют, образуя одно общее энергетиче-

ское состояние. Для элементов с наибольшими атомными номерами это взаимодействие выражается в том, что орбитальное и спиновое квантовые числа отдельных электронов складываются, давая общее орбитальное L и спиновое S квантовые числа атома в целом:

$$l_1, l_2, l_3, \dots \rightarrow L,$$

$$s_1, s_2, s_3, \dots \rightarrow S.$$

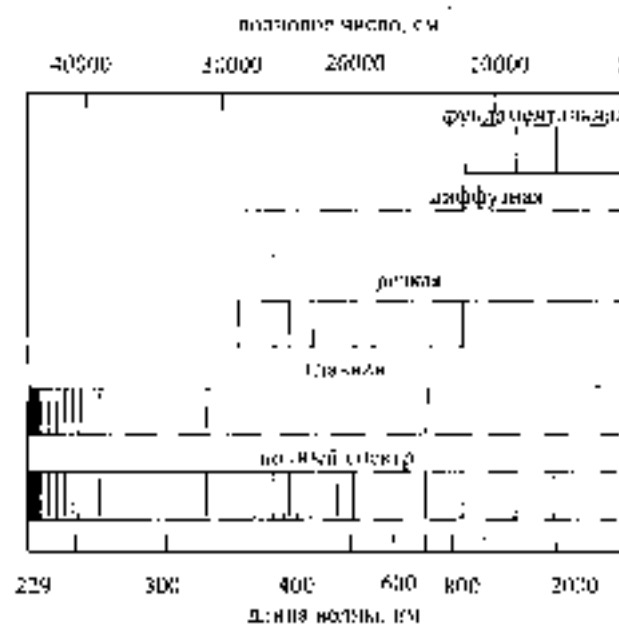


Рис. 3.16. Схематическая структура атомного спектра на примере спектра атома натрия

Эти квантовые числа образуют число $J = L + S$ (связь Рассел-Саундерса). Мультиплетность электронного состояния атома вычисляется так же, как и для отдельного электрона: $2S + 1$. Максимальное значение мультиплетности достигается только при определенных значениях L . Электронное состояние атома обозначается с помощью специального набора символов, называемого термом. Он имеет следующий вид:

$$n^2 L^{\text{мультиплетность}} J, \quad (3.20)$$

Так, для атома натрия (многочастичная система с одним валентным электроном, рис. 3.17) можно записать:

$$\text{для основного состояния} \quad 3^2 S_{1/2}, \quad (3.21)$$

$$\text{для возбужденных состояний} \quad 3^2 P_{1/2} \quad \text{и} \quad 3^2 P_{3/2}. \quad (3.22)$$

и т.д. На рис. 3.17 в числе других показаны и переходы, соответствующие хорошо известной дублетной линии атома Na с длинами волны 589,0 и 589,6 нм. Для систем с несколькими валентными электронами действует правило отбора:

$$\Delta l = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

$$\Delta L = \pm 1,$$

$$\Delta J = \pm 1(0).$$

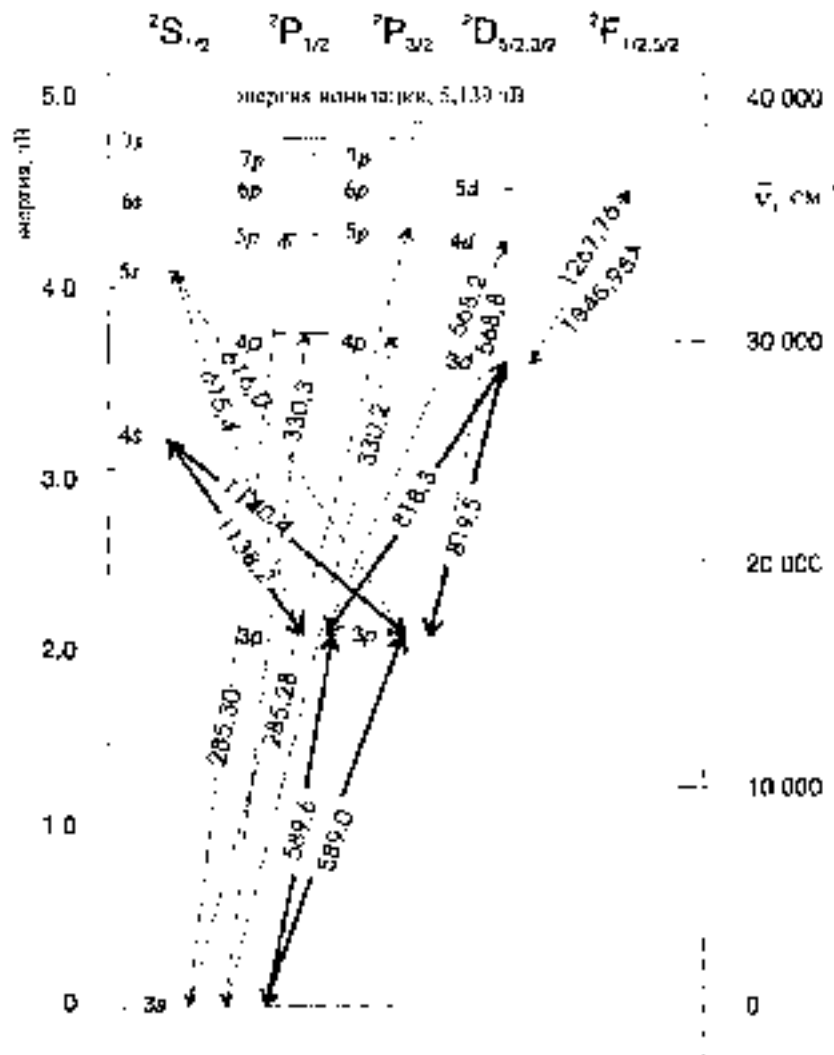


Рис. 3.17. Схема энергетических уровней и длины волн некоторых спектральных линий (в нм) для атома натрия (цифры, написанные поперек стрелок).

Тяжелые элементы

Для элементов с большими атомными номерами структура электронных уровней значительно сложнее. Ввиду дополнительных видов взаимодействий электронных состояний спектры становятся столь богаты линиями, что их серийную структуру становится почти невозможно распознать. Например, для вольфрама известно около 8000 атомных спектральных линий. Такая сложность спектров, однако, не является препятствием для их практического использования в анализе.

Название «спектральная линия» возникло исторически. При использовании такой техники регистрации, как спектроскоп или фотопластинка, структурные элементы атомных спектров, имеющие ширину порядка 10^{-1} нм, воспринимались действительно как линии. Современные аналитические приборы, оснащенные регистрирующими устройствами на основе компьютеров или плоттеров, позволяют разложить отдельные детали спектральной линии и трактовать ее как спектральную полосу, имеющую определенную форму и вполне измеримую ширину.

Интенсивность атомной спектральной линии

При обсуждении энергетических переходов в атоме мы уже упоминали о том, что отдельные переходы более или менее вероятны. Эти различия в вероятности электронных переходов приводят к тому, что различные спектральные линии имеют различную интенсивность.

Насколько различаются, к примеру, интенсивности одной и той же спектральной линии в спектрах возбуждения и испускания? Для ответа на этот вопрос следует иметь в виду, что, например, температуры пламени (низкотемпературной плазмы) достаточно для возбуждения лишь весьма незначительного числа атомов. Подавляющая часть атомов в этих условиях находится в основном энергетическом состоянии. В соответствии с законом распределения Больцмана при тепловом равновесии числа частиц в возбужденном N^* и основном N_0 состояниях относятся как

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3.23)$$

где g^* , g_0 — статистические веса возбужденного и основного состояний;
 ΔE — разность энергий возбужденного и основного состояний;
 k — константа Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹).

Для иллюстрации вычислим доли атомов в возбужденном состоянии при температурах пламени для некоторых элементов — Na, Ca и Zn (табл. 3.4).

Применительно к плазме — низкотемпературной плазме с температурами от 1000 до 4000 К — справедливы следующие утверждения.

- Подавляющее большинство атомов находится — даже при высоких температурах — в основном электронном состоянии. Таким образом, величина N_0 практически равна общему числу атомов в плазме. Вероятность порождения света атомами выше, чем вероятность испускания, и абсорбционные измерения в плазме в принципе чувствительнее эмиссионных.
- Вероятность порождения света — в отличие от испускания — практически не зависит от температуры. Повышение температуры на 1000 К значительно изменяет число возбужденных частиц. Число же невозбужденных частиц остается при этом почти неизменным. На практике в атомно-абсорбционном анализе зависимость сигнала от температуры наблюдается, но она вызвана совершенно другими причинами (изменением степени атомизации вещества).

Таблица 3.4. Оценка из заселенностей возбужденных и основных энергетических состояний атомов некоторых элементов при температурах плазмы

Элемент	Длина волны, нм	Энергия возбужденн., эВ	g^*/g_0	N^*/N_0 при	
				2273 К	3273 К
Na	589	2.1	2	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-7}$
Ca	324	3.8	2	$4.8 \cdot 10^{-10}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$
Zn	213	3.8	3	$7.5 \cdot 10^{-12}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$

Еще один важный вывод состоит в том, что абсорбционные спектры существенно беднее линиями, чем эмиссионные. Причина состоит в том, что реально могут наблюдаться лишь линии поглощения, связанные с переходами из основного состояния. В то же время линии испускания могут быть обусловлены переходами из множества различных возбужденных состояний.

В высокотемпературной плазме, при температурах до 13000 К, спектры испускания становятся еще сложнее, поскольку с ростом температуры возможно возбуждение частиц до все более высокоэнергетических состояний. Поэтому различные источники возбуж-

дения в атомно-эмиссионной спектроскопии требуют отдельного обсуждения (разд. 3.2.2).

В качестве *количественной меры* интенсивности спектральной линии в атомно-эмиссионной спектроскопии не используют интенсивность излучения (в физическом смысле) как таковую. Градуировочной функцией служит зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации определяемого элемента. В атомно-абсорбционной спектроскопии интенсивность процесса поглощения света описывают с помощью закона Ламберта-Бера.

3.2.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия: поглощение света свободными атомами

Использование явления поглощения света свободными атомами в аналитических целях берет свое начало в 1955 г. и связано с именем Уильяма, предложившего метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). На рис. 3.18 представлена принципиальная блок-схема

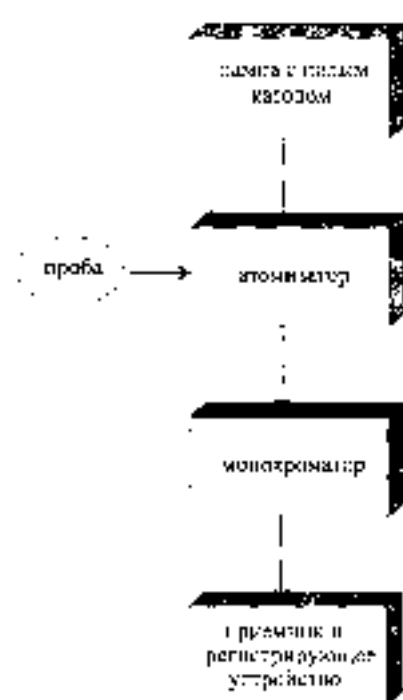


Рис. 3.18. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра.

точники излучения, дающие непрерывный спектр. Из него с помощью монохроматора выделяют спектральную полосу, лежащую в требуемом диапазоне.

ААС-спектрометра. Проба в нем вводится в *атомизатор* (например, пламя), где распадается до свободных атомов. Возбуждение атомов осуществляется потоком света УФ-видимой области, исходящего из лампы с широким спектром. Отсечение постороннего излучения и детектирование производится при помощи устройств, уже обсужденных ранее — монохроматора и ФЭУ, соединенного с устройством отображения информации.

Источники излучения

Чтобы измерить степень поглощения света аналитическим образцом, необходимо сравнить интенсивности света, падающего на образец и прошедшего через образец.

Спектры молекул имеют достаточно широкую полосу поглощения. В молекулярной спектроскопии используют источники излучения, дающие непрерывный спектр. Из него с помощью монохроматора выделяют спектральную полосу, лежащую в требуемом диапазоне.

В атомно-абсорбционной спектроскопии применение источников непрерывного спектра невозможно. Причина состоит в том, что атомные линии поглощения *очень узкие* - их ширина составляет $10^{-3} - 10^{-2}$ нм. При облучении атомов недостаточно монохроматичным источником света большая часть светового потока пройдет через образец без поглощения.

Поэтому в атомно-абсорбционной спектроскопии необходимо использовать источники света, дающие линейчатый спектр. При этом ширина линий в спектре излучаемого света должна быть не крайней мере сравнима с шириной линии атомного спектра.

Ширина атомных спектральных линий зависит от многих факторов. *Естественное уширение* спектральной линии, обусловленное соотношением неопределенностей Гейзенберга, составляет порядка 10^{-5} нм. Доплывательное уширение вызвано эффектом Доплера. Ширина линий зависит также от давления в атомизаторе и интенсивностей электрического и магнитного полей.

Доплеровское уширение

Эффект Доплера заключается в *изменении частоты излучения* при движении излучателя и приемника излучения друг относительно друга. В акустике этот эффект можно наблюдать в повседневной жизни: когда мимо вас на большой скорости проносится автомобиль, издающий громкий звуковой сигнал, высота звука непрерывно *изменяется*. В атомно-абсорбционной спектроскопии излучающими объектами являются атомы, совершающие беспорядочное тепловое движение в атомизаторе в разных направлениях относительно неподвижного приемника излучения. Их скорости движения подчиняются закону распределения Максвелла-Больцмана. Средняя скорость движения атомов пропорциональна корню квадратному из температуры. Атомы, движущиеся в направлении распространения излучения, поглощают при более низких частотах, а движущиеся навстречу излучению - при более высоких. В результате возникает симметричное уширение спектральной линии, называемое доплеровским. Его величина приблизительно в 100 раз больше, чем естественного. Уравнение (3.24) описывает зависимость доплеровского уширения от температуры (T), длины волны излучения (λ) и массы атома (M)

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \left(\frac{2kT}{M} \ln 2 \right)^{1/2}, \quad (3.24)$$

где k - постоянная Больцмана, c - скорость света.

Лоренцевское уширение

Еще одной причиной уширения линий являются столкновения атомов в атомизаторе с другими атомами или ионами. Их вероятность повышается с ростом давления. Вследствие взаимодействия электронных состояний сталкивающихся частиц наблюдается расщепление их энергетических уровней и, следовательно, уширение спектральных линий. Этот тип уширения называется лоренцевским. Величина лоренцевского уширения также на два-три порядка больше, чем естественного. В пространстве лампы с полым катодом излучающие атомы находятся под давлением ниже атмосферного. Поэтому линии спектра излучения лампы более узкие, чем линии спектра поглощения атомов в атомизаторе.

Лампы с полым катодом как источники излучения в ААС

Таким образом, в ААС необходимо использовать источники излучения с шириной линий менее $10^{-3} - 10^{-2}$ нм. В качестве таковых обычно используют лампы с полым катодом (ЛПК). Излучение этих ламп обусловлено процессами возбуждения атомов при низкой температуре — более низкой, чем температура атомизатора. По этой причине ширина линий спектра лампы также меньше, чем ширина атомных линий поглощения (см. рис. 3.19). Столь монохроматичное излучение в заметной мере поглощается атомами. Побочные линии, присутствующие в спектре ЛПК, отсеиваются монохроматором.

Строение лампы с полым катодом изображено на рис. 3.20. Материал катода изготавливается из определяемого элемента. Внутреннее пространство лампы заполнено инертным газом — аргоном или неонем — при пониженном давлении (200–800 Па). Для питания лампы используется постоянное напряжение порядка 600 В. Материал катода под действием возникающего внутри лампы холодного тлеющего разряда излучает свет. Ширина линий излучения ЛПК составляет $10^{-3} - 10^{-2}$ нм.

Из некоторых материалов (As, Sb, Se, Te) трудно изготовить полый катод. Кроме того, излучение, даваемое этими неметаллами, часто находится в весьма коротковолновой области. Для его возбуждения требуется значительная энергия, а его интенсивность низка. В подобных случаях вместо лампы с полым катодом применяют безэлектродные разрядные лампы. Внутри такой лампы находится небольшое (1–2 мг) количество соответствующего элемента, который во время работы лампы под действием высокочастотного электрического разряда переходит в паробразное состояние. Как и для ЛПК, корпус безэлектродной разрядной лампы делают из кварца.

а внутреннее пространство заполнено инертным газом при пониженном давлении.

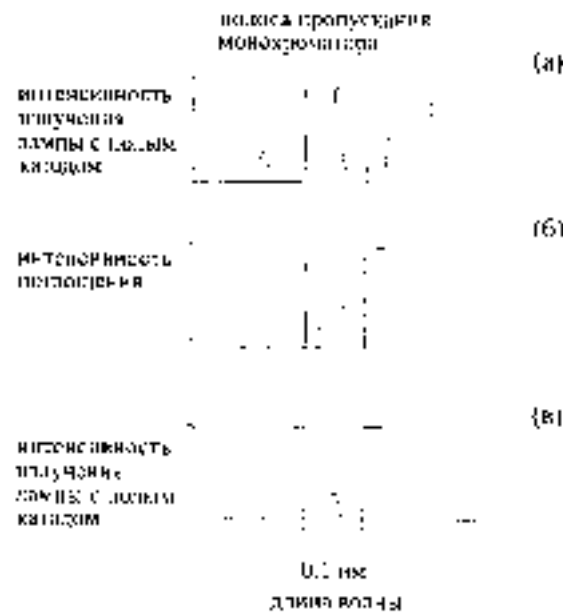


Рис. 3.19. Схема процесса поглощения аналитом света лампы с полым катодом: (а) — спектр испускаемого света лампы, (б) — ионные линии аналита, (в) — интенсивность света лампы, прошедшего через щель в монохроматоре и монохроматор.

Атомизаторы

Простейшим способом перевода растворенной пробы в атомарное состояние является использование пламени. Впоследствии для удлинения пути взаимодействия определена была предложен электрооптический способ атомизации с использованием графитовых ипчей. Рассмотрим сначала пламенные атомизаторы.

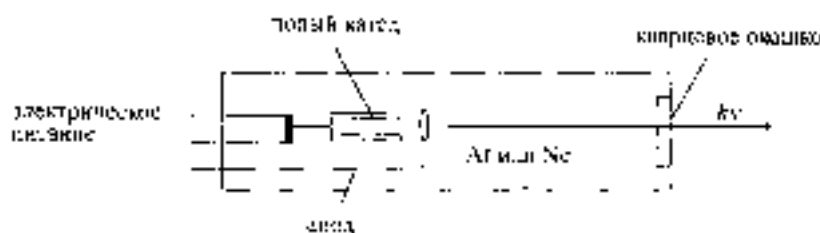


Рис. 3.20. Схема строения лампы с полым катодом.

ААС в пламени

При пламенном способе атомизации раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель. Устройство атомизатора имеет тип

на основе пеллетной горелки, дающей ламинарные пламя, изображено на рис. 3.21. Продольная длина пламени составляет 5–10 см.

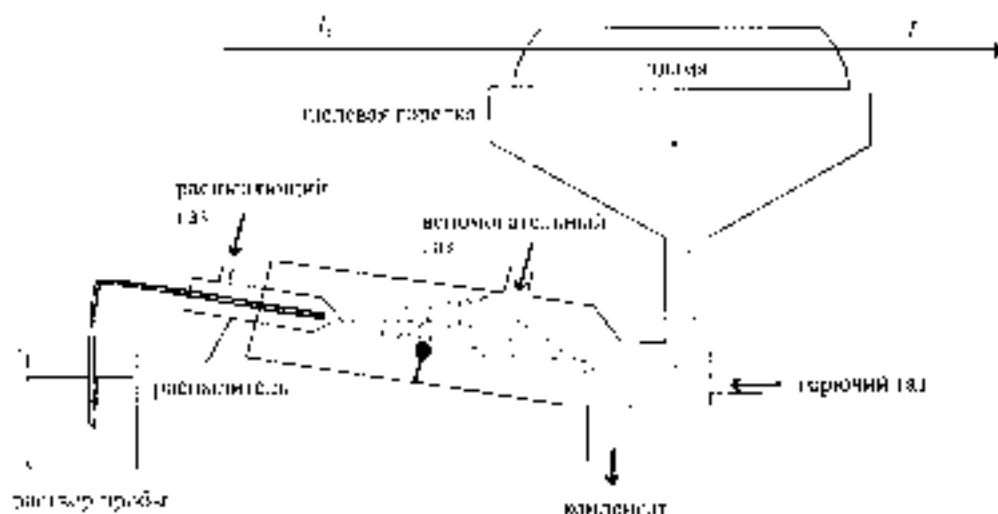


Рис. 3.21. Схема дилуэтора для плазменной ААС на основе пеллетной горелки. I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность прошедшего света

Горючая смесь для поддержания пламени состоит из *горючего газа* и *газа-окислителя*. Окислитель может одновременно служить распыляющим газом или подаваться в горелку отдельно (вспомогательный газ). Наиболее распространенные сочетания газов приведены в табл. 3.5. Для определения большинства элементов достаточно температур, даваемых смесью ацетилен-воздух.

Таблица 3.5. Составы газовых смесей для плазменной ААС

Газовая смесь (горючий газ — окислитель)	Температура, К	Определяемые элементы
ацетилен-воздух	до 2500	большинство
ацетилен-закись азота	до 3100	B, Al, Si, Be, элементы 3–5 побочных подгрупп
водород-воздух	до 2300	As, Se
метан-воздух	до 2000	щелочные металлы

Недостаток ацетилен-воздушного пламени — значительное собственное поглощение при длинах волн менее 230 нм. Для трудно атомизируемых или трудно летучих элементов — Be, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, редкоземельные элементы — необходимы при более высоких температурах. Для этого можно использовать смесь ацетилен-закись азота, дающую температуру до 3100 К. Однако столь горячее пламя обладает большим собственным испускани-

нием. Для элементов, атомы которых поглощают в очень короткой волновой области (As, Se), целесообразно использовать пламя водорода-воздух, не обладающее заметным поглощением вплоть до 210 нм. Для определения легко атомизируемых плотных металлов достаточно температуры пламени металл-воздух.

Процессы, происходящие в пламени

В пламени происходят *термические* составных частей пробы, их *диссоциации* на свободные атомы, *возбуждение* атомов под действием ионизирующего излучения и, как побочный процесс, *ионизация* атомов. Эти же процессы протекают и в атомизаторах других типов, рассматриваемых далее.

Испарение. Первым компонентом пробы, переходящим в газообразное состояние, является растворитель. Затем испаряются твердые компоненты, находящиеся в растворе. При использовании органических растворителей наблюдается их горение. Испарение твердых компонентов может происходить непосредственно или через стадию плавления. Последний случай сопровождается гомогенизацией пробы и может привести к образованию весьма трудно летучих *сложных оксидов* или *фосфатов*. В этих случаях необходимо правильно подобрать состав и температуру пламени: температура должна быть достаточно высокой, а среда в пламени — восстановительной. Подобными свойствами обладает, например, пламя ацетилен-закиси азота, применяемое для определения Al, B, Si.

Мешающее влияние матрицы можно устранить также с помощью добавок специальных реагентов. Так, при определении кальция в фосфатных растворах добавляют хлорид лантана в качестве восстановительной добавки. В пламени лантан образует фосфат LaPO_4 , предотвращая тем самым образование трудно летучего пирофосфата кальция. Можно использовать и добавку ЭДГА. Кальций при этом образует комплекс с ЭДГА, который более устойчив, чем фосфатный, и легко атомизируется вследствие сгорания органического лиганда.

Диссоциация и восстановление. На следующей стадии испарившиеся соединения металлов диссоциируют на свободные атомы. Процесс диссоциации сопровождается одновременно восстановлением ионов до свободных атомов металлов:



Подобные равновесия можно охарактеризовать с помощью обычных величин, применяемых для описания химических равновесий —

случае диссоциации α и константы диссоциации K_D . Константы в этом случае выражают через парциальные давления компонентов:

$$K_D = \frac{p_{\text{Na}} p_{\text{Cl}}}{p_{\text{NaCl}}}, \quad (3.26)$$

$$\alpha = \frac{p_{\text{Na}}}{p_{\text{Na}} + p_{\text{NaCl}}}. \quad (3.27)$$

Степень диссоциации зависит от температуры пламени, энергии диссоциации соединения, его концентрации и степени влияния на положение равновесия со стороны посторонних компонентов.

С увеличением температуры степень диссоциации возрастает, поскольку при этом увеличивается константа диссоциации K_D .

Таблица 3.6. Энергии диссоциации некоторых молекул.

Молекула	Энергия диссоциации, эВ
NaC	4,9
NaI	3,1
AlF	6,8
KCl	5,1
InCl	4,5
InO	3,3

Энергии диссоциации некоторых молекул приведены в табл. 3.6. Ввиду различий в энергиях диссоциации молекул степень диссоциации может зависеть от состава пробы. Наличие посторонних веществ может сказываться на величине аналитического сигнала и вследствие их влияния на положение равновесия диссоциации. Например, в присутствии высоких содержаний KCl равновесие диссоциации хлорида натрия (3.25) смещается влево (из-за возрастания p_{Cl}), и степень диссоциации снижается. Поэтому градуировочные зависимости, построенные с использованием чистых водных растворов NaCl, могут оказаться непригодными для определения натрия в присутствии KCl. Чтобы избежать погрешностей, следует строить градуировочные зависимости, используя растворы, близкие по составу к анализируемой пробе.

Из уравнения (3.27) следует также, что степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации определяемого вещества. Вследствие этого может нарушиться пропорциональная зависимость между концентрацией натрия в анализируемом растворе и парциальным давлением атомов натрия в пламени и, как результат, наблюдаться *искривление градуировочной зависимости*.

Возбуждение. Число не возбужденных свободных атомов, способных к возбуждению под действием излучения лампы с щельным катодом, определяется в соответствии с рассмотренным ранее законом распределения Больцмана (3.23).

Ионизация. Наряду с диссоциацией происходит (особенно интенсивно — при высоких температурах) и нежелательный процесс ионизации свободных атомов

$$M \rightleftharpoons M^+ + e^-, \quad (3.28)$$

Для этого равновесия можно записать выражение константы ионизации (K_1) и степени ионизации (β):

$$K_1 = \frac{P_{M^+} P_{e^-}}{P_M}, \quad (3.29)$$

$$\beta = \frac{P_{M^+}}{P_M + P_{M^+}}. \quad (3.30)$$

Чем ниже энергия ионизации, тем выше доля ионизированных атомов. Как видно из табл. 3.7, явление ионизации особенно заметно в случае щелочных металлов.

Таблица 3.7. Энергии ионизации атомов некоторых металлов.

Элемент	Энергия ионизации, эВ
Cs	3,803
Rb	4,176
K	4,339
Na	5,138
Li	6,390
Ba	5,210
Mg	7,644
Ca	8,990
Hg	10,430

Положение равновесия ионизации непосредственно зависит от парциального давления свободных электронов в пламени. Оно, в свою очередь, может зависеть от состава смеси. Для поддержания парциального давления электронов на постоянном и высоком уровне к пробе часто (особенно при использовании высокотемпературных пламен таких, как ацетилен-закись азота) добавляют избыток соли легко ионизирующегося элемента, например, натрия или калия. Такие добавки называют *спектроскопическими буферами*.

Электротермический способ атомизации

Еще один способ атомизации состоит в использовании графитовых трубок, нагреваемых электрическим током. Их часто называют графитовыми кюветами (Львов, 1958; Максман, 1970). На рис. 3.22 показано устройство такой графитовой кюветы. Длина трубки составляет обычно от 30 до 50 мм, внутренний диаметр — около 10 мм. Раствор пробы (порядка 10 мкл) вводят в кювету и нагревают ее по специальной температурной программе, подводя напряжение через металлические контакты. Таким способом можно достичь температур порядка 3000 К.

Путем программируемого довышения температуры до 105–110°C раствор пробы сначала *испаряется* в вакуумной атмосфере инертного газа (например, аргона). Затем пробу осаждают, поднимая температуру до 500–700°C. В процессе осаднения удаляются летучие компоненты матрицы соединения ртути, органические вещества, некоторые галогениды. При этом также протекает ряд реакций разложения — дегидратация кристаллогидратов и гидроксидов, разложение нитратов. Кроме того, многие компоненты пробы под действием графита

восстанавливаются: сульфаты до сульфидов, некоторые ионы металлов — до свободных металлов. При этом также могут образоваться и нежелательные побочные продукты: термически устойчивые нитриды или труднолетучие окислы, например, бора или фосфора.

Затем температуру довышают до 2000–3000 К. При этом происходят процессы диссоциации, восстановления и ковалентности, аналогичные описанным ранее в применении к пламенным атомизаторам.

Гидридная техника

Очень эффективный способ атомизации состоит в превращении определяемого компонента в летучее соединение и вводе его в пламенный (обычно используют водородно-воздушное пламя) или графитовый атомизатор в виде пара или газа. Таким образом можно опре-

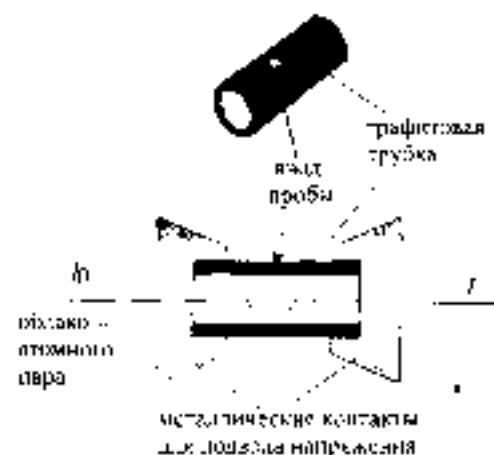


Рис. 3.22. Схема графитовой кюветы для электротермической атомизации. I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность прошедшего света.

делять ртуть, обладающую значительным давлением насыщенного пара уже при обычных условиях. Такие элементы, как As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, переводят в летучие гидриды восстановлением боргидридом натрия NaBH_4 .

Сравнение пламенного и электротермического способов атомизации

В целом о возможностях двух описанных способов атомизации в ААС можно сказать следующее.

- **Чувствительность.** При электротермическом способе атомизации в атомизатор попадает все количество пробы, а при распылении в пламя — не более 10%. Время пребывания пробы в электротермическом атомизаторе значительно выше, чем в пламенном. Вследствие этого пределы обнаружения при использовании электротермических атомизаторов обычно на несколько порядков ниже (см. табл. П.8 приложения).

Для повышения эффективности атомизации в пламени в последнее время применяют способ прямого ввода раствора пробы в атомизатор (пламенно-инжекционная техника).

- **Селективность.** Электротермический способ атомизации позволяет непосредственно в ходе анализа удалить из пробы часть компонентов матрицы. Вследствие этого мешающие влияния посторонних компонентов при электротермической атомизации ниже, чем при пламенной.
- **Анализ твердых образцов.** При использовании электротермической атомизации существует принципиальная возможность (при проведении соответствующей градуировки) непосредственно анализировать твердые образцы (например, биологических тканей или частиц минералов).

Электротермический способ атомизации требует наличия специальных устройств для очень быстрого нагрева пробы, применения защитного инертного газа, а графитовые кюветы должны быть изготовлены из сверхчистого графита. Поэтому электротермический способ атомизации более дорогостоящий, чем пламенный.

К числу *недостатков* электротермического способа следует отнести возможность образования в ходе анализа труднорастворимых карбидов металлов. Однако этого явления можно избежать, применяя

графитовые печи с платформами. Примером может служить изображенный на рис. 3.23 графитовый затвор с вставленной в нее пластиной из тантала. Графитовая печь служит в этом случае исключительно для нагрева, а процесс атомизации происходит на платформе. Применяют и печи с платформами, сделанными из графита. Преимущество таких печей по сравнению с обычными состоит в более равномерном нагревании пробы. При этом воспроизводимость результатов анализа значительно улучшается.



Рис. 3.23. Графитовый атомизатор с платформой.

Монохроматоры и детекторы

Поскольку, как было отмечено ранее, спектральные линии, испускаемые лампами с полым катодом, чрезвычайно узкие, то можно задать вопрос: зачем в таком случае в атомно-абсорбционных спектрометрах вообще нужны монохроматоры? Ответ состоит в следующем. В атомно-абсорбционной спектроскопии роль монохроматора заключается в отсеивании лишних линий испускания лампы с полым катодом (рис. 3.19, а), молекулярных полос и постороннего внешнего излучения. Диапазон длин волн, представляющий интерес для ААС, простирается от 193,7 нм (резонансная линия аргона) до 851 нм (линия, используемая для определения цезия). Ввиду слишком широких спектральных полос пропускания использование светофильтра в ААС невозможно. Обычно для монохроматизации используют дифракционные решетки, содержащие 500–3000 штрихов на миллиметр (общее число штрихов достигает при этом порядка 10^5). Обратная линейная дисперсия таких решеток (уравнение 3.8) составляет от 0,5 до 5 нм/мм.

В качестве приемников излучения применяют ФЭУ. Пример непрерывной регистрации атомно-абсорбционного сигнала во времени в ходе программируемого нагревания электротермического атомизатора приведен на рис. 3.24.

Количественный анализ

Зависимость между интенсивностью светового потока, прошедшего через атомизатор, от концентрации поглощающих частиц пробы выражается с помощью закона Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}, \quad (3.31)$$

или, вводя величину A , называемую *оптической плотностью*,

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} l c, \quad (3.32)$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения,
 I — интенсивность прошедшего излучения,
 ϵ_{λ} — коэффициент поглощения при длине волны λ ,
 l — длина оптического пути.

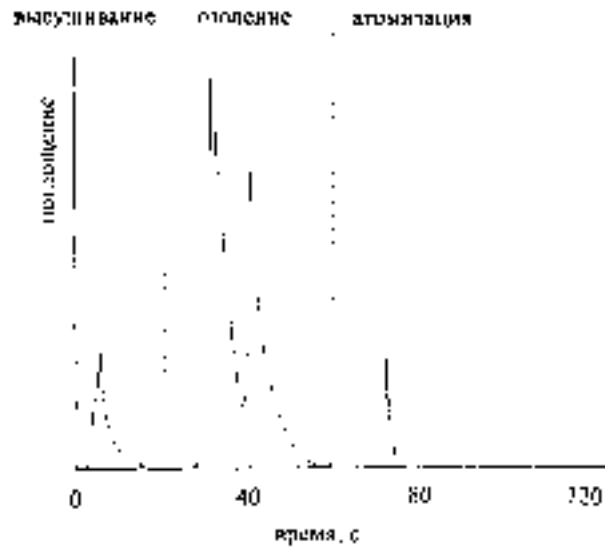


Рис. 3.24. Изменение атомно-абсорбционного сигнала в ходе атомизации пробы в графитовой чашке.

В ААС коэффициент поглощения косвенно связан с величиной доплеровского уширения спектральной линии. Кроме того, в указанное выражение следует ввести еще и коэффициент пропорциональности, связывающий концентрацию порождающих частиц в атомизаторе и концентрацию определяемого компонента в растворе пробы. При контролируемых условиях атомизации этот коэффициент остается примерно постоянным. Поэтому можно построить градуировочную зависимость, непосредственно по значениям концентраций стандартных растворов.

Факторы, влияющие на величину абсорбционного сигнала

Многие явления могут вызвать искажение величины абсорбционного сигнала. Испускание света возбужденными атомами, флуоресценция атомов или неспецифическое излучение самого атомизатора уменьшают регистрируемую величину светопоглощения. Это приводит к снижению чувствительности определения, повышает предел обнаружения. Для устранения помех, вызванных *испусканием*

света, излучение лампы с полым катодом модулирует с частотой около 100 Гц. При помощи соответствующей настройки приемника излучения (частотной и фазовой фильтрации) на желаемой длине волны можно удалить немодулируемую часть излучения.

Рассеяние света и неспецифическое поглощение молекулами (фонное поглощение) увеличивает регистрируемую величину поглощения. Рассеяние света происходит в первую очередь на твердых, не испарившихся частях, присутствующих в атомнаторе. В соответствии с законом Релея интенсивность рассеянного излучения пропорциональна третьей степени радиуса частиц и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны:

$$\frac{I_s}{I_0} = 24\pi^3 V \frac{N n^2}{\lambda^4}, \quad (3.33)$$

где I_s — интенсивность рассеянного излучения,

N — число частиц,

r — радиус частицы,

v — объем частицы.

При переходе от 800 к 200 нм интенсивность рассеянного света при прочих равных условиях возрастает в 256 раз. На практике это означает необходимость особенно тщательной пробоподготовки при работе в коротковолновой области.

Молекулярные спектры поглощения отличаются от атомных наличием весьма низких пелок — от нескольких нанометров до 100 нм и более. Влияние поглощения света молекулами флуа можно устранить различными способами — используя источник непрерывного спектра излучения (дейтериевую лампу), метод «двух линий» или эффект Земана.

Коррекция фонового поглощения

Коррекция при помощи дейтериевой лампы

В этом методе для коррекции фонового поглощения используют два источника света с различной спектральной шириной светового потока: узкополосные, дающие линейчатый спектр (лампы с полым катодом или безэлектродные разрядные лампы) и широкополосные, дающие непрерывный спектр (дейтериевая лампа). Поглощение, измеренное при длине волны резонансной линии ЦК, складывается из специфического поглощения атомов определяемого элемента и неспецифического поглощения фона. При облучении дейтериевой лампой поглощает только фон. Пробу попеременно облучают световыми

потоками ЛЛК и дейтериевой лампы (выделяя из нее монохроматором полосу шириной 0,1 нм) и находят величину специфического (атомного) поглощения $A_{\text{пр}}$ по разности:

$$A_{\text{пр}} = A_{\text{ЛЛК}} - A_{D_2} = \lg \frac{I_0}{I_{\text{ЛЛК}}} - \lg \frac{I_0}{I_{D_2}} = \lg \frac{I_{D_2}}{I_{\text{ЛЛК}}}, \quad (3.34)$$

где $I_{\text{ЛЛК}}$ и I_{D_2} — интенсивности световых потоков ЛЛК и дейтериевой лампы на выходе из атомизатора.

Этот способ коррекции фонового поглощения чрезвычайно распространен. При его использовании следует ясно отдавать себе отчет в его возможностях и границах применимости. Поскольку измерения потоков производятся поочередно, колебания оптических характеристик среды могут привести к погрешностям. Кроме того, использование дополнительного источника света и устройства для переключения световых потоков (прерывателя) увеличивает отношение сигнала шум. Дейтериевая коррекция фона возможна лишь при длинах волн не выше 350 нм, поскольку при больших длинах волн интенсивность излучения дейтериевой лампы резко падает.

Метод двух линий

Метод двух линий позволяет устранить мешающее влияние фона путем одновременного измерения поглощения при двух длинах волн. В этом методе рядом с резонансной линией поглощения атома выбирают еще одну линию испускания ЛЛК, при длине волны которой поглощает только фон. Величину поглощения, измеренного при этой длине волны, используют для коррекции. Выбор такой длины, поглощение при длине волны которой не зависело бы от концентрации определяемого элемента и соответствовало фоновому поглощению при длине волны резонансной линии, может представлять проблему. Кроме того, для одновременного измерения поглощения при двух длинах волн необходим спектрометр специальной конструкции.

Применение эффекта Зеемана

Еще один способ коррекции фонового поглощения в ААС основан на использовании *эффекта Зеемана*. Этот способ особенно эффективен в случае сильного фонового поглощения возникающего, например, при анализе биологических образцов. Эффект Зеемана состоит в расщеплении электронных уровней атома под действием магнитного поля.

В простейшем случае при действии магнитного поля атомная спектральная линия расщепляется на три близко расположенные ли-

нии (рис. 3.25). Они называются π - и σ -компонентами. Положение π -компоненты совпадает с длиной волны исходной линии λ_0 , а обе σ -компоненты расположены симметрично относительно нее в области больших и меньших длин волн. При этом излучение π - и σ -компонент по-разному поляризовано: π -компоненты — параллельно, а σ -компонент перпендикулярно вектору магнитного поля. При пропускании светового потока через поляризационный светофильтр обе компоненты можно разделить. Применяя специальную схему измерения, можно добиться, чтобы поглощение при длине волны π -компоненты соответствовало суммарному специфическому и неспецифическому поглощению, а при длине волны σ -компоненты — только специфическому. Магнитное поле можно налагать на излучатель или атомизатор. Чаще используется второй способ.

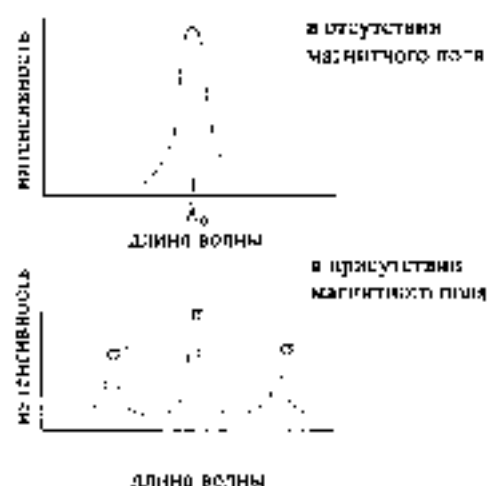


Рис. 3.25. Зеемановское расщепление возбужденных электронных уровней атома в ААС.

Практическое применение

Методом ААС можно определять 60–70 элементов, главным образом металлов. Неметаллы, как правило, непосредственно определять нельзя. В то же время существуют способы косвенного определения неметаллов по величине поглощения молекулярных газов. Атомно-абсорбционный метод широко используют как метод массовых, инертных, селективных и достаточно точных определений металлов. Методом ААС принципиально возможно определить как следовые, так и достаточно высокие содержания (в последнем случае — после соответствующего разбавления). Чаще всего этим методом определяют малые содержания: в плазменной ААС — порядка нанogramмов микрограммов на миллилитр, в электротермической — пикограммов нанogramмов на миллилитр. Пределы обнаружения различных элементов приведены в табл. VIII приложения. Ввиду того, что объем пробы в электротермической ААС составляет всего 10–200 мкл, этим методом можно определять очень малые абсолютные количества — вплоть до нескольких фемтограммов.

Недостаток ААС состоит в том, что это *обязательный* метод анализа. Для определения каждого элемента необходимо использовать свою лампу с полым катодом. Для достаточно быстрого определения нескольких элементов можно установить несколько ламп во вращающийся барабан и попеременно облучать атомизатор. Однако проводимость такого устройства все же недостаточно высока, а соотношение производительность/затраты ниже, чем для атомно-эмиссионного метода. Трудности могут возникнуть и при определении методом ААС с электротермической атомизацией сверхмалых количеств элементов в матрицах сложного состава. В подобных случаях для получения правильных результатов необходимо сочетание ААС с химическими методами пробоподготовки, например, отделения определяемого компонента от матрицы с помощью ионнообменной хроматографии (раздел 2.6).

3.2.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия: самый популярный многоэлементный метод анализа

Устройство спектрометра для измерения интенсивности излучения света, испускаемого возбужденными атомами, в целом соответствует принципиальной схеме, изображенной на рис. 3.1. Единственное отличие состоит в том, что отдельный, внешний источник излучения как таковой отсутствует: сама проба, т.е. ее возбужденные атомы, служат в этом случае источником излучения. Атомизация и возбуждение атомов происходят в атомизаторе одновременно. Атомизатор представляет собой источник низкотемпературной (плама) или высокотемпературной плазмы.

Источники атомизации и возбуждения

Пламена

В простейшем случае атомизатором может служить пламя. Раствор пробы распыляется в пламя, и возникающее излучение термически возбужденных атомов можно измерить непосредственно.

Как нам уже известно, в пламени можно достичь лишь температур до 3000 К. В соответствии с законом распределения Больцмана (уравнение (3.23)): при таких температурах в достаточных количествах возбуждаются лишь атомы наиболее легко возбуждаемых элементов - щелочных и щелочноземельных металлов. В принципе можно создать и пламена с более высокими температурами. Однако они обладают значительным собственным излучением и для аналитических целей непригодны. Пламенно-флуоресцентный фотометр

для определения щелочных и щелочноземельных металлов выпускается промышленностью. Ими оснащены все лаборатории, выполняющие определение этих элементов в водах, почвах, растительных объектах, в сфере клинического анализа (табл. 3.8). Многие пламенные атомно-абсорбционные спектрометры также можно перестроить для работы в эмиссионном режиме.

Таблица 3.8. Определение щелочных и щелочноземельных металлов в биологических жидкостях с использованием четырехканального плазменно-эмиссионного флуориметра в атмосфере азота (или воздуха)

Образец	Концентрация элемента, мкг/л			
	Na	K	Ca	Li
Моча	0-300	0-200	0-10	
Плазма крови	0-200	0-10	0-5	0-2
Длина волны испускания, нм	589	766	620	671

Для достижения более высоких температур необходимы другие источники атомизации и возбуждения. К ним относятся атомизаторы на основе дугового и искрового разряда, а также пламенные (с индуктивной или емкостной связью).

Дуговой и искровой разряды

Высоких температур, достаточных для возбуждения атомов большинства элементов, можно достичь с помощью стационарного (дугового, постоянного или переменного тока) или нестационарного (искрового) электрического разряда. Разряд возникает и протекает между двумя электродами. На нижний электрод помещается проба (либо проба сама служит электродом, например, при анализе металлов). Верхний электрод представляет собой заточенный стержень из железа или спек гравьяно чистого углерода. На рис. 3.26 приведены примеры конструкций электродов для анализа твердых материалов, порошков и растворов.

Для получения воспроизводимых результатов поверхность металлических образцов перед анализом шлифуют. Непроводящие порошкообразные материалы смешивают в определенной пропорции с угольным порошком и помещают в полость графитового электрода. В углубление графитового электрода можно помещать и растворы. Однако в связи с развитием атомно-эмиссионных методов с плазменными атомизаторами, которые значительно более удобны для анализа растворов, в настоящее время дуговой и искровой источник атомизации применяют исключительно для анализа *твердых*

образцов. Примером массовых анализов с использованием искровых атомизаторов может служить экспресс анализ сплавов (доставляемых в лабораторию по пневматической почте) на металлургических производствах.

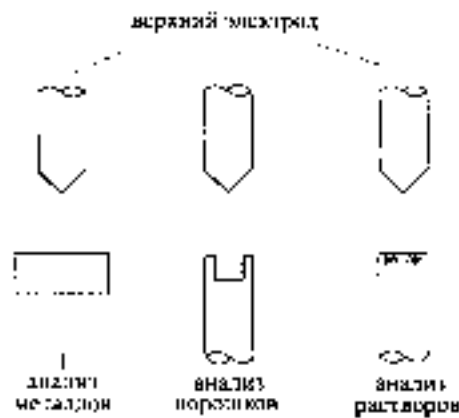


Рис. 3.26. Конструкции электродов для атомно-эмиссионного анализа с дуговым или искровым возбуждением.

Для дугового разряда переменного тока воспроизводимость выше, чем для постоянного.

Искровой разряд является нестационарным. Он возникает при кратковременном замыкании конденсатора колебательного контура на разрядный промежуток. Частота колебаний искрового разряда составляет 120–1800 Гц. В искровом разряде достигаются температуры 10000–20000 К и выше. Ввиду того, что температура столь высока, в искровом спектре ионные линии преобладают над атомными. Более высокая, чем для дугового разряда, воспроизводимость служит предпосылкой к использованию искрового разряда для количественного анализа.

Плазменные атомизаторы

Современными источниками атомизации и возбуждения служат индуктивно связанная плазма (ИСИ, ИСП), плазма постоянного тока (ИСП), а также микроволновая плазма с емкостной (СМР) или индуктивной (ИР) связью.

Дуговой разряд представляет собой стационарный электрический газовый разряд между электродами. Напряжение между электродами составляет 30–80 В, сила тока — 1–35 А. Разряд обусловлен переносом ионов и электронов и плазме. Температура дугового разряда составляет 4000–6000 К. При таких температурах атомы большинства элементов находятся в ионизированном состоянии. Поэтому дуговые спектры состоят в основном из атомных линий. Доля ионных линий незначительна. Дуговой разряд в принципе можно использовать для количественного анализа металлических и порошкообразных проб. Однако воспроизводимость результатов при этом хуже, чем для искрового разряда. Чувствительность же достаточно низка. Поэтому дуговой разряд используют в основном для качественного (обзорного) анализа.

Чаще всего применяют источник ИСП. Устройство плазменной горелки этого типа приведено на рис. 3.27.

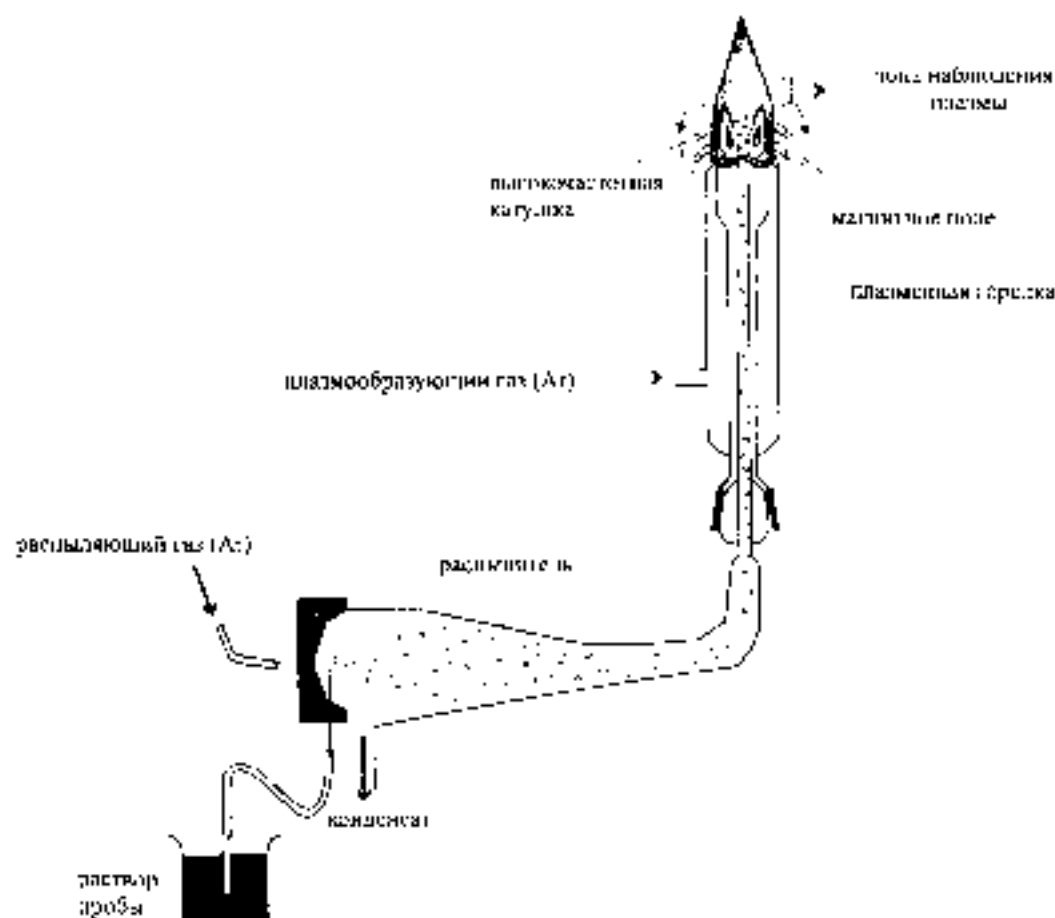


Рис. 3.27. Источник атомизации с индуктивно связанной плазмой.

Плазменная горелка состоит из трех концентрических кварцевых трубок, непрерывно продуваемых аргоном. Верхняя часть горелки помещена внутри катушки индуктивности высокочастотного генератора (обычно 27,12 или 40,68 МГц). Высокочастотная аргонная плазма инициируется с помощью искрового разряда. При этом аргон частично ионизируется, и в нем возникают свободные носители заряда. Затем в электропроводящем газе индуцируется высокочастотный ток, вызывающий дальнейшую лавинообразную ионизацию газа. Благодаря малому сопротивлению плазмы она быстро нагревается до температур 6000–10000 К без прямого контакта с электродами. В центральный канал горелки в виде аэрозоля поступает раствор пробы. При этом стабильность плазмы не нарушается. В плазме происходит высушивание пробы, диссоциация на атомы, ионизация и термическое возбуждение образующихся атомов и ионов.

Ввиду относительно долгого пребывания пробы в плазме и высо- ких температур условия атомизации и возбуждения близки к опти- мальным. Химические матричные эффекты в ИСП обычно отсут- ствуют. По этим причинам пределы обнаружения элементов мето- дом ИСП очень низки (табл. П.8 приложения). Дополнительным достоинством метода является возможность плазмой регулировать условия атомизации и возбуждения. Поэтому при анализе методом ИСП можно подобрать «компромиссные» условия, обеспечивающие одновременное определение множества различных элементов. Та- ким образом, ИСП АЭС-типичный многоэлементный метод анали- за. *Динамик характеристик* градуировочного графика в этом методе достигает пяти-шести порядков, а правильность и воспроизводи- мость достаточно высоки.

Недостатком метода является *очень большой расход аргона*. Рас- ход плазмообразующего газа достигает 10–19 л/мин, а распыляюще- го газа — 1 л/мин. Часто в средний канал горелки подает еще и поток вспомогательного газа (также аргон). Для лаборатории на металлургическом заводе такие расходы аргона велики по сравне- нию с расходами на основном производстве. Однако многим другим аналитическим лабораториям приходится выходить из положения, используя горелки уменьшенного размера или заменяя аргоны дру- гим газом.

Атомизатор на основе плазмы постоянного тока (ИСП) мож- но использовать для анализа ртутной вместо дуговой дугоразряда. Температура такой плазмы составляет порядка 5000 К. По сравне- нию со спектром ИСП здесь преобладают линии атомов, а не ионов. Приборы, использующие плазму постоянного тока (плазматроны), выпускаются промышленностью. Однако анализе этого метода по сравнению с ИСП велик.

Большое распространение в аналитической практике получили детекторы микроволновой плазмы — с индуктивной (МНП) или ем- костной (СМР) связью. Источники с индуктивной связью работают при атмосферном давлении, используя ионизированный гелий. Они находят все более широкое применение в качестве специфических детекторов отдельных элементов в газовой хроматографии, позво- ляющих детектировать не только металлы, но и трудно возбуди- мые неметаллы. В частности, при газохроматографическом анализе органических и металлоорганических соединений можно с высокой чувствительностью и точностью детектировать как свинец, так и хлор и даже углерод, входящий в состав всех определяемых веществ (неспецифическое детектирование: см. раздел 5.2).

Источники тлеющего разряда

Особым источником ионизации и возбуждения служит источник *тлеющего разряда* (источник Гримма). С этим видом электрического разряда мы уже встречались, обсуждая принцип действия ламп с холодным катодом и ААС. При ионизации в тлеющем разряде пробу используют в качестве катода. Ионы, возникающие в пространстве между катодом и анодом в результате разряда, бомбардируют поверхность катода и выбивают из нее отдельные атомы. Последние переходят в возбужденное состояние и испускают излучение. Таким образом, в тлеющем разряде происходит постоянное травление поверхности катода-пробы, что позволяет использовать этот метод для *распределительного анализа* (раздел 8.2). При этом не представляет проблем определение *неметаллов*, поскольку энергии разряда достаточно для возбуждения даже наиболее трудно возбуждаемых элементов (излучающих с длиной волны менее 220 нм). Недостаток метода состоит в необходимости вакуумирования пространства, в которое помещается проба.

Типы спектрометров

Спектрометры в ААС и АЭС различаются не только в точки зрения способа ионизации пробы, но и конструкцией используемых монохроматоров и детекторов.

В пламенных спектрометрах используют изображенные на рис. 3.9 *монохроматоры* конструкции Черни-Тернера. Входная щель выделяет пучок из светового потока от источника возбуждения, а через выходную щель свет направляется на ФЭУ.

Для дугового и искрового возбуждения чаще применяют монохроматоры схемы Эберта. Иногда их используют и в ИСП-спектрометрах. Устройство монохроматора Эберта изображено на рис. 3.28. Он отличается от монохроматора Черни-Тернера тем, что здесь используется единственное зеркало как для коллимации, так и для фокусирования световых потоков.

Для одновременной регистрации нескольких спектральных линий в спектрометрах используют устройство на основе круга Роуленда. На рис. 3.29 приведен пример одного из таких устройств (Пашена Рунге). Поток света от ионизатора падает на голографическую решетку, расположенную на круге Роуленда. Она служит одновременно и для разложения света, и для его фокусировки. Для детекции используют набор ФЭУ, расположенный за выходными щелями монохроматора в фиксированных положениях. Число таких ФЭУ может составлять от 4 до 48. Подобные многоканальные спек-

чремерья очень удобны для проведения быстрых многоэлементных анализов, в частности, в металлургии.

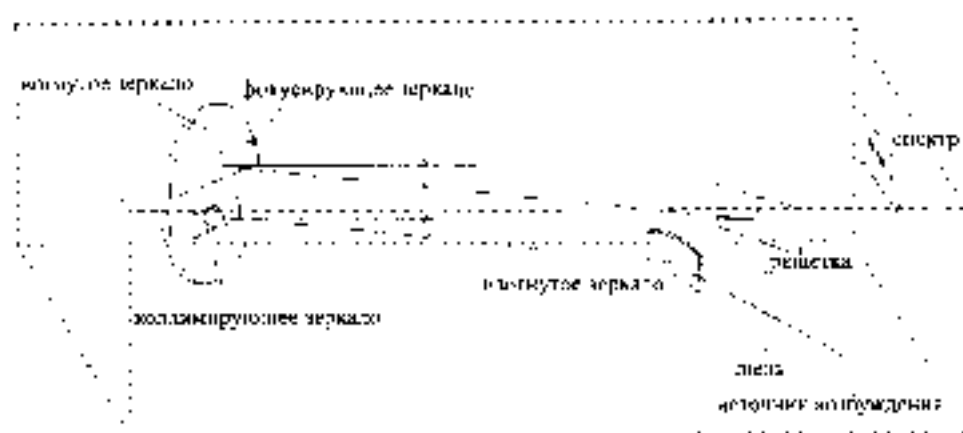


Рис. 3.28. Схема монохроматора модели Эберта на основе компенсирующего миллиметрового фокусирующего зеркала.



Рис. 3.29. Многочисленный спектрометр с монохроматором Пашена Рунге на основе круга Рундана.

можно добиться того, чтобы излучение одного порядка концентрировалось вдоль определенного направления. При этом в меньших порядках отражения концентрируются более длинноволновые, а в больших — более коротковолновые лучи. Разрешение такой решетки составляет примерно 0,012 нм в первом и 0,006 нм во втором порядке отражения в области длин волн 170–350 нм. Обратная линейная дисперсия D^{-1} составляет около 0,4 нм/мм в первом и 0,2 нм/мм во втором порядке.

Рабочий диапазон спектрометров обычно составляет примерно от 170 до 800 нм. Для измерений в области менее 200 нм необходимы либо вакуумирование (до давления ниже 4 Па), либо работа в атмосфере азота. Дифракционными решетками обычно служат голографические решетки-этенеты, содержащие 2400–3600 штрихов на миллиметр. Подбором соответствующей величины угла β (называемого углом блеска) между плоскостью решетки и гранью бороздки (рис. 3.30 (а))

Значительно более высоким разрешением обладают решетки типа эшелле (рис. 3.30 (б)). В обычных решетках эшелеттах углы отражения и интерференция достаточно велики, а в эшелле — значительно меньше. Напротив, угол блеска для решеток-эшелле существенно больше. В силу этого характер зависимости между направлениями падающих, отраженных и интерферирующих лучей изменяется. Для решеток-эшелле углы падения α и углы отражения ρ близки:

$$\alpha \approx \rho - \beta,$$

Поэтому если для обычных дифракционных решеток условие возникновения интерференционного максимума выглядит как

$$n\lambda = d(\sin \alpha + \sin \rho), \tag{3.35}$$

то для решеток-эшелле как

$$n\lambda = 2d \sin \beta, \tag{3.36}$$

где n — порядок отражения, d — постоянная решетки (расстояние между отражающими плоскостями)

Для обычных решеток эшелеттов высокое разрешение достигается за счет большой густоты штрихов и большого расстояния дифракционной плоскости. В решетках-эшелле это достигается путем выбора угла β и использования высоких порядков n . Даже при значительно меньшем числе штрихов на миллиметр можно добиться разрешения на порядок выше, чем в эшелеттах. Сравнение характеристик двух типов дифракционных решеток — обычных и эшелле приложено в табл. 3.9.

Использование высоких (часто выше 80) порядков отражения и обусловленная этим чрезвычайно высокая дисперсия приводит к сильному перекрытию излучения различных длин волн. Из-за этого возникает необходимость дополнительного разложения излучения. Обычно совместно с решеткой-эшелле используется призма. При этом решетка и призма разлагают свет во взаимно перпендикуляр-

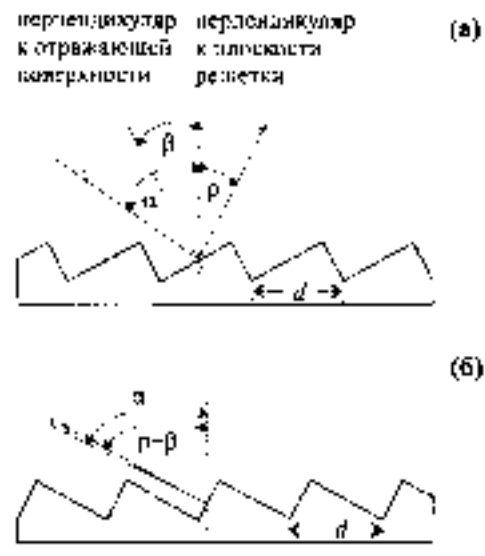


Рис. 3.30. Решетки типа эшелетт (а) и эшелле (б) α — угол падения, ρ — угол отражения, d — расстояние между отражающими поверхностями, β — угол блеска.

ных плоскостях. При этом в фокальной плоскости возникает двумерный спектр. Типичное расположение световых потоков различных длин волн в таком спектре показано на рис. 3.31. Монохроматоры на основе щелев обычно собирают по схеме Черна-Турнера.

Таблица 3.9. Сравнение характеристик дифракционных решеток, типов решеток и щелев.

Параметр	Облачные (решетки)	Щелев
Длина фокальной плоскости	0,5 м	0,5 м
Число штрихов на мм	1200	79
Угол блеска β	$10^{\circ}22'$	$63^{\circ}26'$
Порядок отражения при 300 нм	1	75
Разрешение при 300 нм, $\lambda/\Delta\lambda$	52400	763000
Средняя линейная дисперсия D	1,6 нм/мм	0,15 нм/мм

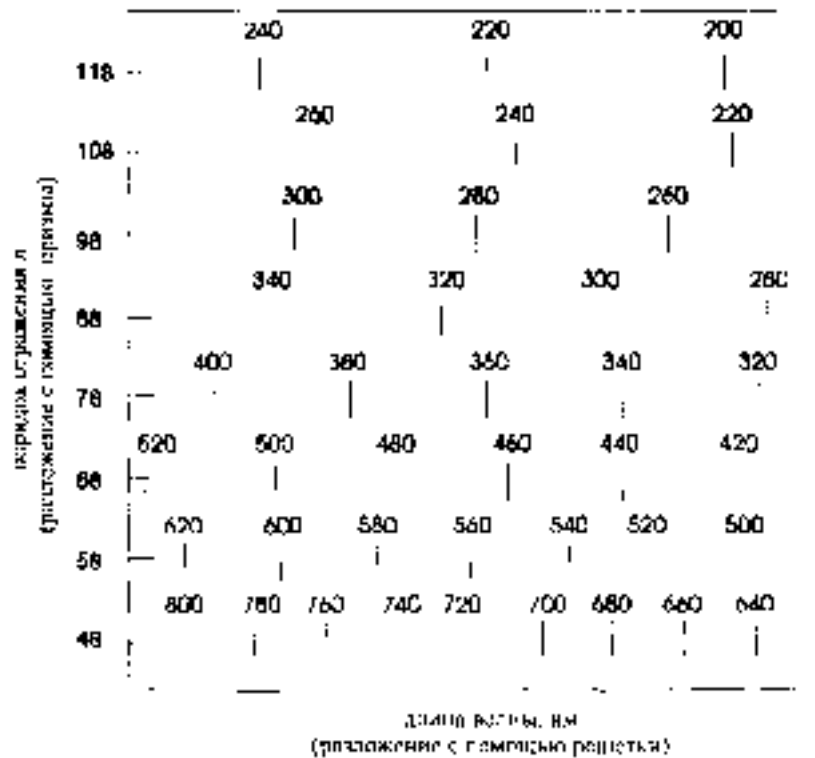


Рис. 3.31. Расположение длин волн в двумерном спектре, полученном с помощью решетки щелев.

Для детектирования излучения первоначально использовали фотоматришки. Сейчас преобладает фотодетективный способ регистрации. В щелевых спектрометрах для количественного используют также камеры пассивной или активной регистрации на основе приборов с

зарядовой связью (ИЗС). Они позволяют одновременно регистрировать множество спектральных линий точно так же, как и «классические» фотопластинки.

Количественный и качественный анализ

Для количественного анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии плазма как источник возбуждения предпочтительнее, чем дуговой или искровой разряд. Наиболее распространенный плазменный источник (ИСП) характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фоновых сигналов. Мешающие влияния со стороны матриц атомизатора — от электрических и дуговых, искровых разрядов или при использовании плазмы постоянного тока — отсутствуют. Химические плазменные и матричные эффекты для ИСП также выражены слабее, чем для атомизаторов других типов.

Все методы атомно-эмиссионной спектроскопии являются относительными, т.е. требуют градуировки и использования подходящих стандартов. В случае ИСП, где диапазон линейности градуировочной зависимости составляет несколько порядков величины концентрации, градуировка очень проста. Для этого часто достаточно лишь измерить сигналы одного единственного стандарта и фона. Регистрация сигнала осуществляется при помощи ФЭУ. Время регистрации составляет несколько секунд, если регистрируется весь пик, и несколько миллисекунд — при измерении в области его максимума. Пример спектра, полученного с помощью ИСП (определение меди по ее линии при 324,746 нм в матрице на основе железа), показан на рис. 3.32.

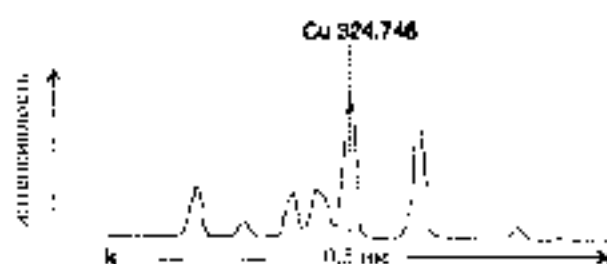


Рис. 3.32. Эмиссионный спектр (ИСП) образца при определении меди в диапазоне длин волн 0,5 нм. Концентрация меди 1 мкг/мл, концентрация железа 10 г/л.

Для дугового и искрового атомизаторов вследствие их недостаточной высокой стабильности время измерения может составлять

до 20 с. Это означает, что при многоэлементном анализе практически возможна только одновременная регистрация всех спектральных линий (в противном случае время анализа будет слишком большим). Для повторяющихся однотипных анализов (например, в ходе контроля качества продукции на металлургическом заводе) удобно использовать многоканальные детекторы с несколькими ФЭУ (см. рис. 3.29).

При использовании фотопластины (рис. 3.33) для количественного анализа измеряют величину почернения спектральной линии S при помощи денситометра. Она равна логарифму отношения интенсивностей света, прошедшего через незаэкспонированную часть пластинки (I_0) и через спектральную линию (I):

$$S = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (3.37)$$



Рис. 3.33. Эмиссионный спектр 29 элементов в желтом диапазоне.

Отметим, что соотношение между почернением и интенсивностью света, выраженное соотношением (3.37), справедливо только в определенных границах. В целом же кривая почернения фотопластины имеет S-образный вид (рис. 3.34). Однако на этой кривой можно выделить отдельные приблизительно линейные участки. С помощью некоторых преобразований привести к линейному виду и всю кривую в целом. Можно также использовать специальные методы хемометрики, предназначенные для анализа нелинейных зависимостей. В любом случае для количественного анализа нельзя непосредственно использовать данные, полученные с помощью денситометра. Их следует тем или иным способом преобразовать с помощью кривой почернения.

Вследствие колебаний условий возбуждения при определении концентрации элемента, как правило, следует для сравнения использовать линию еще какого-либо элемента, называемого внутренним стандартом. Отношение интенсивности линии определяемого элемента I к интенсивности линии внутреннего стандарта I_N связано

с соответствующими концентрациями (c, c_H) следующим эмпирическим выражением:

$$\frac{I}{I_H} = a \left(\frac{c}{c_H} \right)^b, \quad (3.38)$$

где a и b — константы.

При использовании фотопластинки как чувствительной среды проводят путем сопоставления спектра образца со стандартными спектрами отдельных элементов или со спектром железа. Спектр железа особенно удобен для идентификации, поскольку он богат линиями во всех областях спектра, где могут находиться линии различных элементов. Для качественного анализа фотопластинку непосредственно просцируют на атлас линий спектра железа (рис. 3.35), спектры совмещают по положению какой-либо известной линии и далее идентифицируют неизвестные линии, руководствуясь атласом. Для совмещения спектров часто используют линии железа, содержащиеся в спектре образца (поскольку при съемке спектра второй электрод обычно бывает изготовлен из железа).

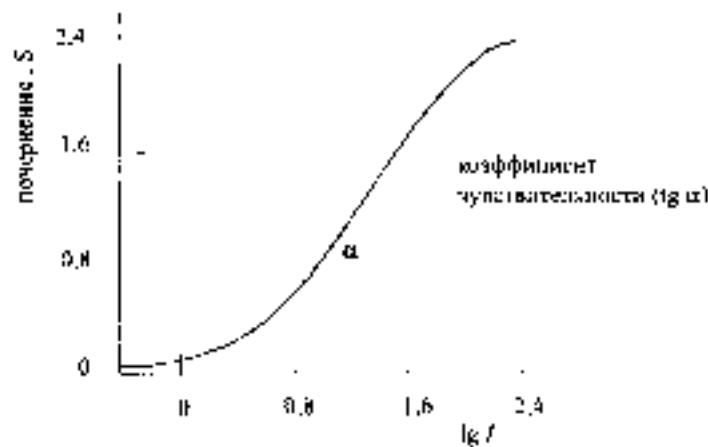


Рис. 3.34. Зависимость почернения фотопластинки от логарифмичности падающего света.

Вид эмиссионного спектра зависит от *уловой аттоизации* и *возбуждения*. Как уже было сказано, дуговой спектр состоит в основном из атомных линий, а искровой — из ионных. Необходимое условие идентификации — *точное совпадение* положения линии. При этом для надежной идентификации элемента необходимо совпадение не одной, а нескольких линий. В первую очередь следует искать наиболее интенсивные линии элементов, обусловленные излучением нейтральных атомов вследствие перехода электронов из первого возбужденного состояния в основное. Такие линии называются «по-

сдвигом, поскольку при уменьшении концентрации элемента (или последовательном ослаблении излучения с помощью ступенчатого нейтрального светофильтра) они исчезают в последнюю очередь.

С использованием плазменных атомизаторов также возможен качественный анализ на металлы и те неметаллы, энергии возбуждения которых лежат в УФ-видимой области. При этом для идентификации также используют наиболее интенсивные линии. Современные спектрометры снабжены базами данных, содержащими до 50000 важнейших линий различных элементов. Путем последовательного сканирования всей области длин волн на таких приборах можно провести полный качественный анализ за достаточно небольшое время — порядка 45 мин. Новейшие модификации приборов с эшелле-монохроматорами и детекторами с ПЗС позволяют выполнять обзорный анализ за то же время, что и с использованием фотопластинок.

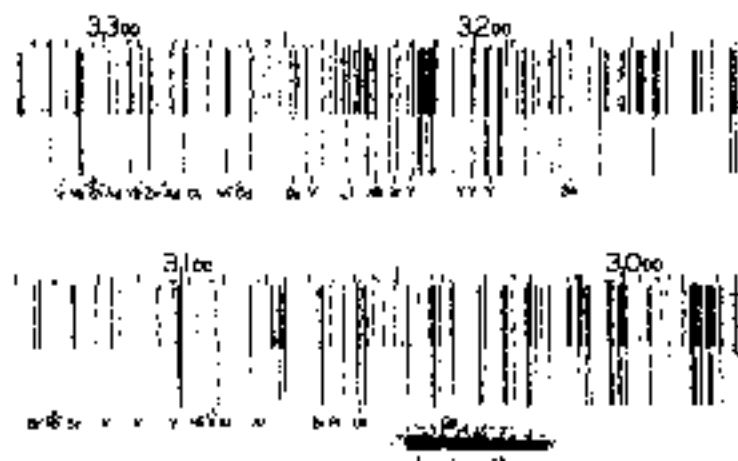


Рис. 8.35. Фрагменты линий излучения спектра железа. Длины волн приведены в ангстремах. Так, 3300 Å соответствует 330 нм.

Практическое применение

Атомно-эмиссионная спектроскопия находит применение везде, где требуется *многоэлементный* анализ: в металлургии, медицине, при исследовании состава руд, минералов, силикатов, вод. Предельные обнаружения, приведенные в табл. 11.8 приложения, показывают высокую чувствительность атомно-эмиссионного метода, его применимость для определения следов. В то же время его можно с равным успехом использовать и для определения главных и сопутствующих компонентов.

3.2.3. Рентгеновская и электронная спектроскопия: возбуждение внутренних электронов

Все рассмотренные ранее спектроскопические методы основаны на возбуждении валентных электронов. Для возбуждения электронов внутренних оболочек необходимо излучение более высокой энергии. Такое излучение находится в рентгеновской области спектра. Использование рентгеновского излучения лежит в основе множества методов анализа, в частности, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, методов рентгеновской дифракции, оже- и фотоэлектронной спектроскопии.

Основы рентгеновской спектроскопии

Общие основы дифракционных методов рассмотрены нами в разделе 3.1. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом имеет ряд особенностей, более подробно обсуждаемых ниже. Рассмотрим взаимодействие твердого образца с рентгеновским излучением (рис. 3.36).

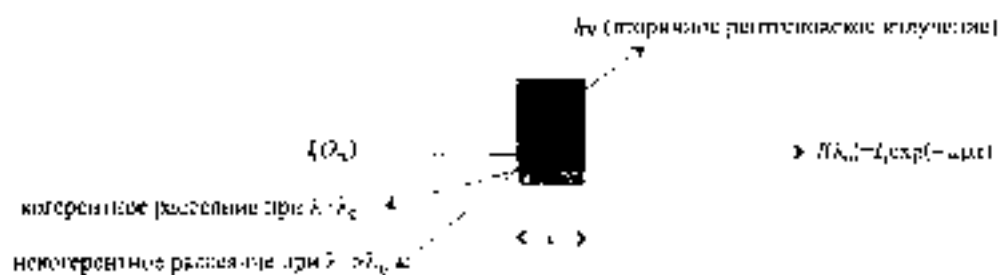


Рис. 3.36. Взаимодействие рентгеновского излучения с твердым образцом.

Пусть образец облучается рентгеновским излучением (называемым первичным) с длиной волны λ_0 и интенсивностью $I_0(\lambda_0)$. При прохождении через образец интенсивность первичного рентгеновского излучения уменьшается. Его интенсивность на выходе из образца $I(\lambda_0)$ зависит от *толщины* образца x , *плотности* материала образца ρ и коэффициента поглощения. В рентгеновской спектроскопии обычно применяется массовый коэффициент поглощения μ .

Помимо поглощения, часть рентгеновского излучения рассеивается. Кроме того, возникает *вторичное* рентгеновское излучение самого образца. *Рассеянное* рентгеновское излучение может иметь длину волны ту же, что и первичное (это называется когерентным) или более высокую (некогерентное рассеяние). Изучение рассеяния рентгеновского излучения используется для установления *кристаллической структуры* веществ.

Процессы, обуславливающие явление поглощения и испускания рентгеновского излучения, будут рассмотрены в следующем разделе.

Механизм возбуждения внутренних электронов

Снова представим себе строение атома для помощи модели Бора. Взаимное расположение трех ближайших к ядру электронных уровней энергии изображено на рис. 3.37.

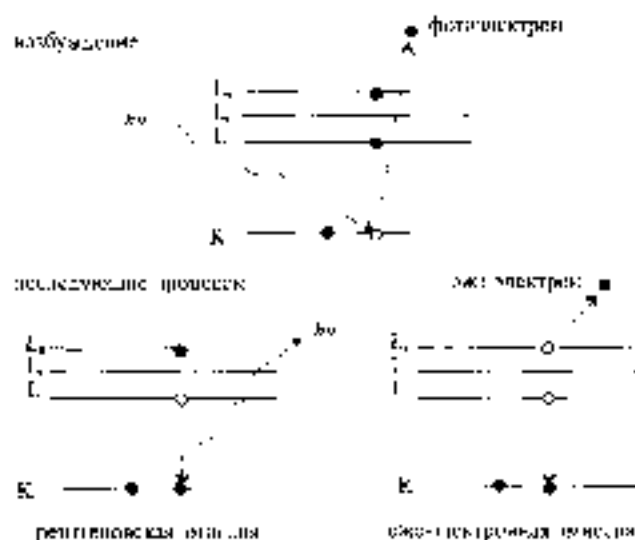


Рис. 3.37. Механизм электронного возбуждения в рентгеновской спектроскопии (черные кружки — электроны, светлые — вакансии)

На рисунке приведены обозначения уровней энергии электронов, общепринятые в рентгеновской спектроскопии. Символами K , L_1 , L_2 , L_3 , M , N , O , P обозначаются уровни энергии с главными квантовыми числами, равными, соответственно, 1, 2, 3, 4, 5, 6, т.е. в порядке удаления электронных оболочек от ядра.

При взаимодействии первичного рентгеновского излучения с атомом сначала происходит выбивание электрона с одного из внутренних электронных уровней. Этот электрон (фотоэлектрон) обладает кинетической энергией, равной разности энергии падающего кванта первичного излучения $h\nu$ и энергии связи электрона с ядром E_B :

$$E_{kin} = h\nu - E_B. \quad (3.39)$$

Получившаяся электронная конфигурация неустойчива: электроны более высоких энергетических состояний стремятся заполнить образовавшуюся вакансию. При переходе электрона с более высокого на более низкий энергетический уровень испускается квант вторичного рентгеновского излучения. Таким образом в данном случае

как источник возбуждения, так и возникающее излучение имеют одну и ту же природу (рентгеновское излучение). Такой процесс называется *рентгеновской флуоресценцией*. Если для возбуждения атомов использовать электроны высоких энергий, процесс называется *рентгеновской эмиссией* (раздел 8.2).

Переход внутреннего электрона на нижний уровень может происходить и безызлучательным процессом. Энергия, высвобождающаяся в результате такого перехода, может пойти на выбивание одного из электронов более высоких энергетических уровней. Этот процесс (*ожг-эффект*) протекает параллельно с испусканием рентгеновского излучения. Доля ожг-электронов зависит от многих факторов, в первую очередь — от порядкового номера элемента.

В отличие от фотоэлектронов, кинетическая энергия ожг-электронов не зависит от энергии возбуждающего излучения. Она определяется только энергиями связи всех трех электронов, участвующих в процессе. Для процесса с участием K -, L_1 - и L_{II} -электронов, изображенного на рис. 3.37, кинетическая энергия ожг-электрона равна

$$E_{kin} = (E_K - E_{L_1}) - E_{L_{II}}. \quad (3.40)$$

Важнейшие для рентгеновской спектроскопии электронные переходы изображены на рис. 3.38. В рентгенофлуоресцентной и ожг-электронной спектроскопии принято обозначать уровни энергии заглавными латинскими буквами. В *фотоэлектронной спектроскопии* (ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа) используют обычные квантовохимические обозначения.

В этой главе мы рассмотрим рентгеновский флуоресцентный и дифракционный методы. Методы ожг- и электронной (ЭСХА) спектроскопии будут рассмотрены в разделе 8.2, посвященном анализу материалов.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) основан на измерении интенсивности вторичного рентгеновского излучения. Для примера рассмотрим конкретный электронный переход, вызывающий излучение линии меди $K_{\alpha 1}$. Она возникает при выбивании электрона с K -уровня и последующем переходе электрона с L_{II} уровня (см. рис. 3.38). Энергия перехода равна разности энергий связи соответствующих электронов:

$$\Delta E = E_K - E_{L_{II}} = (8,973 - 0,993) \text{ кэВ} = 8,010 \text{ кэВ}.$$

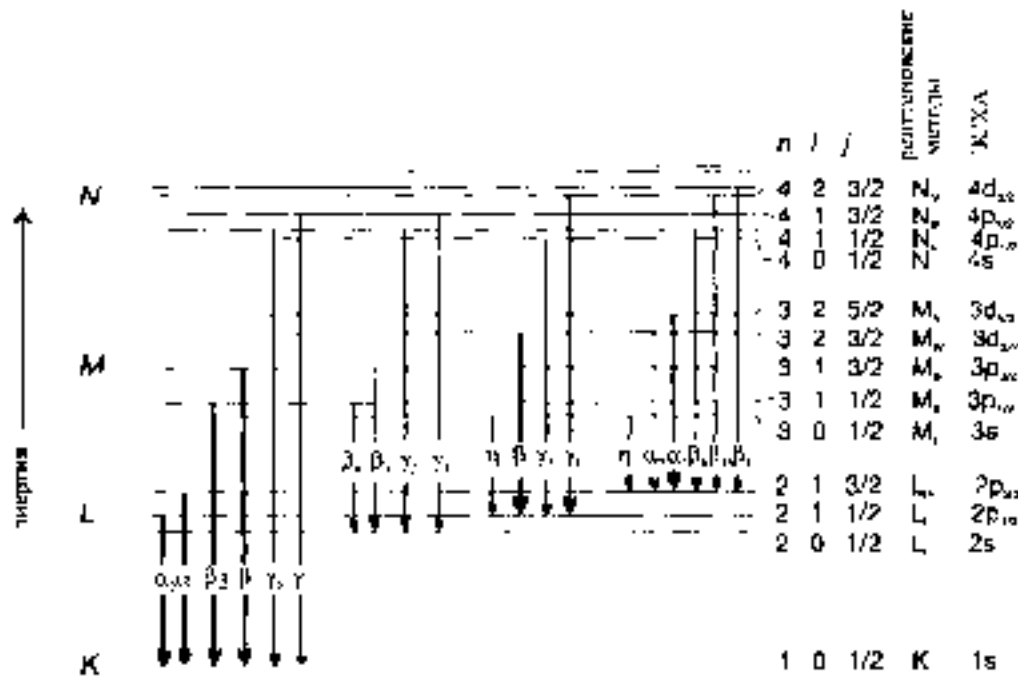


Рис. 3.38. Обзор важнейших электронных переходов между внутренними уровнями атомных уровней. n, l, j — главное, побочное и полное квантовые числа (см. раздел 3.1).

В РФА излучение находится в диапазоне энергий (0,5–6) кэВ. Это соответствует длинам волн от 0,02 до 2 нм или, как более принято в рентгеновской спектроскопии, от 0,2 до 20 Å (1 Å = 0,1 нм). Связь длины волны излучения λ (Å) и его энергии E (кэВ) выражается следующей формулой (см. (3.6)):

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12,398}{E[\text{keV}]} \quad (3.41)$$

Для каждого элемента самой интенсивной является его K_{α_1} -линия. Другие линии приведены на рис. 3.38. Наиболее интенсивные из них выделены жирными стрелками. Как и в оптической атомной спектроскопии, линии в РФА группируются в *серии*. Все линии K -серии соответствуют переходам, заканчивающимся на K уровне. Аналогичное происхождение имеет L -, M - и N -серии.

Линии K -серии имеют наибольшую интенсивность. Соотношение интенсивностей линии определяется *относительными вероятностями переходов* уровней, которые можно рассчитать теоретически. Чем дальше электрон отстоит от ядра, тем меньше интенсивность линии. Исходя из теоретических соображений, можно ожидать следу-

ющего соотношения интенсивностей линий K -серии:

$$K_{\alpha_2} : K_{\alpha_1} : K_{\beta_1} = 4 : 2 : 1. \quad (3.42)$$

В рентгеновском спектре K -серия выглядит приблизительно так, как показано на рис. 3.39. Но можно наблюдать не всегда, поскольку для тяжелых элементов для возбуждения излучения K серии требуются очень высокие энергии. В этом случае работает с линиями L -серии.

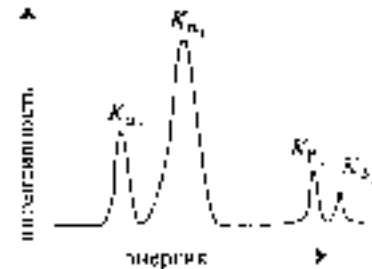


Рис. 3.39. Соотношение интенсивностей линий K -серии.

Устройство рентгеновского спектрометра

Основные узлы спектрометра — источник излучения, щель, диспергирующее устройство и детектор — в приборах для рентгенофлуоресцентного анализа соответствуют рентгеновской трубке, коллиматору (обычно из молибденовой фольги), кристаллу-анализатору и приемнику излучения в виде разрядной трубки илицинтилляционного детектора (рис. 3.40). Помещение для пробы часто вакуумируют.



Рис. 3.40. Основные узлы рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией.

Источники излучения для РФА

Излучение для возбуждения рентгеновской флуоресценции может возникать в результате бомбардировки металлической мишени электронами или исходить от радиоактивного материала. В классической модели рентгеновского спектрометра с волновой дисперсией используют рентгеновские трубки, действие которых основано на первом из названных принципов. В состав рентгеновской трубки входят катод и анод. Анод изготавливается из тяжелого метал-

ля испускающего рентгеновское излучение под действием электронов — Cr, Rh, W, Mo, Ag, Au (рис. 3.41). Напряжение между катодом и анодом составляет 60–80 кВ, сила тока — около 70 мА. Электроны, вылетающие из катода и ускоряющиеся под действием приложенного напряжения, бомбардируют анод. В результате соударения кинетическая энергия электронов переходит главным образом в тепло, поэтому анод необходимо непрерывно охлаждать. Однако порядка 1% энергии переходит в излучение. Излучение выходит из трубки через окошко, сделанное из материала, не взаимодействующего с рентгеновскими лучами, например, бериллия.

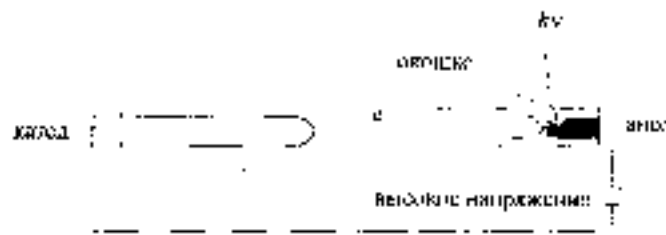


Рис. 3.41. Устройство рентгеновской трубки.

Спектр излучения рентгеновской трубки лежит в достаточно широком интервале длин волн. В его состав входит тормозное излучение, которое возникает в результате торможения электронов и представляет собой непрерывное распределение по энергиям. Наименьшая длина волны тормозного излучения связана с напряжением U , приложенным к трубке, согласно уравнению Льюиса Ханта:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,398}{U}. \quad (3.43)$$

Она не зависит от материала анода.

Другая составная часть спектра рентгеновской трубки — характеристическое излучение материала анода (рис. 3.42). Его длина волны не зависит от приложенного напряжения и определяется только энергиями связей электронов и, следовательно, природой материала анода. Связь между длиной волны характеристического излучения и атомным номером элемента описывается законом

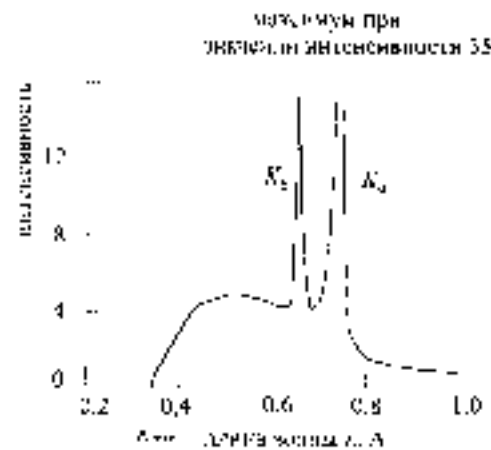


Рис. 3.42. Распределение интенсивности рентгеновской трубки с молибденовым анодом по длине волн.

Мозли. Согласно этому закону, корень квадратный из обратной длины волны излучения пропорционален атомному номеру Z . С учетом поправки на экранирование σ закон Мозли можно записать в виде

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = K(Z - \sigma), \quad (3.44)$$

Коэффициент пропорциональности K имеет свое значение для каждой линии определенной серии (рис. 3.43). Определить в пробе элемент, из которого состоит анод, невозможно, поскольку излучение этого элемента присутствует в спектре рентгеновской трубки изначально.

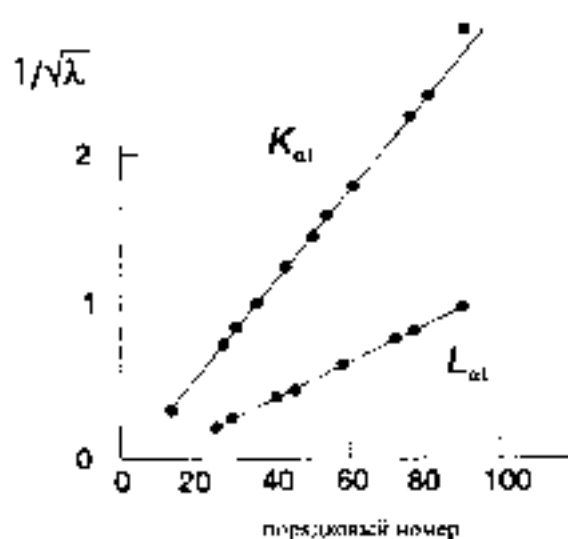


Рис. 3.43. Связь между обратной длиной волны λ (в Å) рентгеновского излучения и порядковым номером элемента для отдельных линий K- и L-серий в соответствии с законом Мозли.

Другим источником излучения могут служить радиоактивные изотопы такие, как Fe^{55} , Am^{241} или Cd^{109} . Эти источники особенно удобны для создания портативных РФА-спектрометров.

Кристалл-анализатор

Разношение полихроматического рентгеновского излучения осуществляется по принципу интерференции при помощи кристалла, определенным образом ориентированного относительно кристаллографических осей, например, $\text{LiF}(420)$. На рис. 3.44 схематически изображено строение кристалл-анализатора. Исходящее излучение вследствие интерференции происходит тогда, когда разность хода лучей равна целому числу n длин волн λ . Связь этих величин с углом

между лучом и плоскостью кристалла θ , а также межплоскостным расстоянием в кристалле (постоянной решетки) d описывает закон Брэгга, открытый в 1912 г.

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (3.45)$$

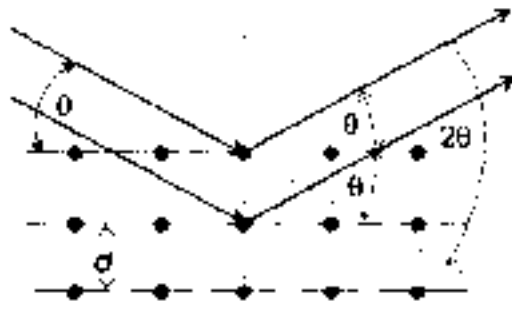


Рис. 3.44. Интерференция лучей на кристалле анализаторе с межплоскостным расстоянием d при угле падения лучей θ

его со скоростью, вдвое большей, чем кристалл (см. рис. 3.40).

В рентгенофлуоресцентном анализе необходимо покрыть всю область длин волн от 0,2 до 20 Å. На практике угол θ не может превышать 75° . Согласно уравнению Брэгга (3.45), для такого угла $n\lambda = 2d \cdot 0,96$. Если подставить в это соотношение $\lambda = 20 \text{ Å}$, то получится, что величина $2d$ должна составлять 21 Å. Эта величина слишком большая. Разрешение в этом случае оказалось бы неудовлетворительным. Напомним, что чем меньше постоянная решетки d , тем выше ее разрешающая способность.

Для обеспечения высокого разрешения в разных диапазонах длин волн используют разные кристаллы-анализаторы, различающиеся значениями $2d$. Некоторые из распространенных кристаллов анализаторов для РФА вместе с их параметрами (величина $2d$ и кристаллографическая ориентация в соответствии с индексами Миллера) перечислены в табл. 3.10. Для определения легких элементов невозможно применять кристаллы с высокой разрешающей способностью типа LiF. В этих случаях используют, например, кристаллы пиролюбитического графита (PG) или пентаэритрита (PE).

Детекторы

Для регистрации рентгеновского излучения применяют газоразрядные трубки, сцинтилляционные или полупроводниковые детекторы.

Положение кристалла, соответствующее необходимому углу, устанавливается при помощи вращающегося столика (*гонометра*). В отличие от оптической спектроскопии, в рентгеновской всегда одновременно регистрируют только излучение *одной* длины волны. Чтобы с помощью кристалла зарегистрировать весь спектр, необходимо одновременно в кристаллах поворачивать и детектор, вращая

Газоразрядная трубка заполнена инертным газом — аргоном, ксеноном или криптоном. Рентгеновские фотоны, проникающие в трубку, ионизируют находящийся в ней газ. Образующиеся ионы притягиваются анодом, находящимся под напряжением порядка 1,5 кВ. Величина возникающего излучения тока пропорциональна интенсивности излучения. В зависимости от прилагаемого напряжения и других особенностей различают следующие типы газоразрядных трубок — ионизационные камеры, счетчики Гейгера-Миллера и пропорциональные счетчики. Газоразрядные трубки особенно подходят для определения легких элементов, излучающих в области 1,5–20 Å.

Таблица 3.10. Кристаллы-анализаторы для РФА-спектрометров с возможной дисперсией.

Кристалл	$2d, \text{Å}$	Определяемые элементы (порядковый номер)
LiF (420)	1,502	обеспечивает высокое разрешение
LiF (220)	2,848	
LiF (200)	4,028	≥ 20
PCl	6,715	P(15), S(16), Cl(17)
PE	8,742	от Al(13) до K(19)

Сцинтилляционный детектор изготавливают обычно из кристаллов иодида натрия с добавками цезия. При падении рентгеновского кванта на такой кристалл вследствие люминесценции возникает вспышка света, которая регистрируется при помощи ФЭУ. Рабочий диапазон детектора составляет 0,3–2,5 Å. Для регистрации излучения во всем диапазоне длин волн обычно используют газоразрядные трубки в сочетании со сцинтилляционными детекторами.

Особым типом приемников излучения является *полупроводниковый детектор*. Полупроводниковый детектор представляет собой кристалл кремния, активированный литием и охлаждаемый жидким азотом. Он работает как дискриминатор фотонов по энергиям и не нуждается в использовании кристалла-анализатора и коллиматора. Излучение поступает непосредственно на многоканальный анализатор, каждый из каналов которого чувствителен к рентгеновским лучам в определенной области энергии. Приборы с такими детекторами называются РФА-спектрометрами с энергетической дисперсией (рис. 3.45).

Приборы с энергетической дисперсией значительно дешевле и проще по своей конструкции, чем приборы с волновой дисперсией. Ввиду того, что излучение падает непосредственно на детектор,

не наблюдается потеря интенсивности потока излучения. Поэтому в таких приборах можно использовать маломощные рентгеновские трубки или радиоактивные источники. Недостаток спектрометров с энергетической дисперсией — низкая разрешающая способность в области длин волн выше 1 Å.

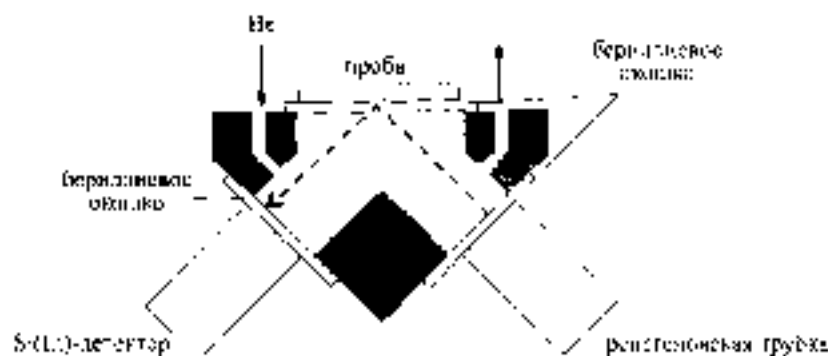


Рис. 3.45. Устройство РФА-спектрометра с энергетической дисперсией на основе полупроводникового детектора.

Качественный анализ

Для качественного анализа предпочтительнее использовать приборы с волновой дисперсией ввиду их более высокой разрешающей способности. Для идентификации элемента следует в первую очередь руководствоваться положением его линии в спектре. При этом необходимо иметь в виду следующее:

- В рентгеновском спектре всегда будут присутствовать линии элементов, входящих в состав материала анода рентгеновской трубки и других деталей прибора.
- В первую очередь следует искать наиболее интенсивную линию элемента. В K -серии это K_{α_1} , в L -серии — L_{α_1} -линия.
- Необходимо иметь в виду возможность наблюдения линий высших порядков отражения, в первую очередь — второго.
- Как и в других спектроскопических методах, следует учитывать возможность перекрывания линий. Это явление можно частично предотвратить путем подбора напряжения рентгеновской трубки или порога дискриминации импульсов.

Кроме положенных линий, следует учитывать и соотношение их интенсивностей. Как показано на примере K -серии (уравнение (3.42)), в пределах каждой серии существует определенное статистически

обусловленное соотношение интенсивностей линий. Однако наблюдаемые соотношения могут измениться в зависимости от состава пробы. Классическим примером служит искажение соотношения интенсивностей K -линий железа в присутствии марганца (рис. 3.46).

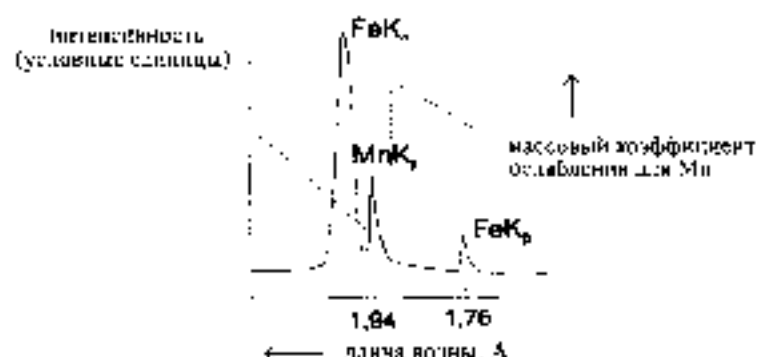


Рис. 3.46. Ослабление линии $FeK\beta$ в присутствии элемента матрицы — марганца.

Теоретически отношение интенсивностей линий $FeK\alpha$ и $FeK\beta$ должно составлять 4 : 1. В присутствии Mn интенсивность линии $FeK\beta$ значительно снижается из-за сильного поглощения атомами марганца излучения при этой длине волны. Возможность подобных явлений следует иметь в виду при интерпретации спектров.

Характер приведенной на рис. 3.46 зависимости массового коэффициента ослабления Mn от длины волны является весьма общим. Для каждого элемента вблизи его линии (на краю поглощения) наблюдается скачкообразное изменение коэффициента ослабления.

Количественный анализ

Важная особенность метода РФА — наличие сильных матричных эффектов, вызванных физическими причинами. Помимо непосредственного возбуждения атомов определяемого элемента первичным рентгеновским излучением, может наблюдаться ряд других явлений взаимодействия излучения с веществом. Среди них следующие:

- Возбуждение атомов определяемого элемента под действием вторичного излучения от атомов элементов матрицы. Это приводит к завышению аналитического сигнала.
- Поглощение первичного излучения элементами матрицы. Вследствие этого интенсивность возбуждающего излучения уменьшается, а величина аналитического сигнала оказывается заниженной.

- Провождение вторичного излучения, испускаемого атомами определяемого элемента, атомами матрицы (*вторичное рассеяние*). Это также приводит к занижению сигнала.

В РФА детекторы регистрируют число импульсов в единицу времени — так называемую *скорость счета*. В отсутствие указанных эффектов скорость счета была бы прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента. В реальности же, с учетом поглощения части излучения как определяемым элементом (А), так и элементом матрицы (М), имеют место следующее соотношение:

$$\frac{N_A}{N_{A100}} = \frac{\mu_{АСА}}{\mu_{АСА} + \mu_{МСМ}}, \quad (3.46)$$

где N_A — скорость счета, измеренная для пробы,

N_{A100} — скорость счета для чистого вещества А,

$\mu_{АМ}$ — массовые коэффициенты поглощения (ослабления) для элементов А и М,

$\rho_{АМ}$ — концентрации элементов А и М.

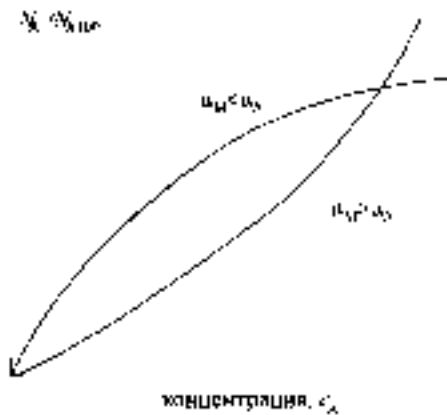


Рис. 3.47. Зависимости относительной скорости счета от концентрации определяемого элемента при различных соотношениях массовых коэффициентов ослабления

В соответствии с уравнением (3.46) можно ожидать линейной зависимости скорости счета от концентрации А лишь тогда, когда массовые коэффициенты ослабления определяемого элемента и компонента матрицы равны друг другу. В любом другом случае зависимость окажется искривленной (рис. 3.47). Поэтому в методе РФА следует ожидать, что градуировочный график в общем случае будет нелинейным. Эта нелинейность сначала представляла собой серьезную проблему, ограничивавшую возможности РФА как метода количественного анализа. В настоящее время разработано много способов коррекции матричных эффектов.

Важнейшие из них следующие

Коррекция матричных эффектов

Одна из возможностей состоит в использовании *внешнего стандарта* — образца, максимально близко соответствующего по составу

анализируемой пробе. В этом случае матричные эффекты в равной мере сказываются на скорости счета и для образца, и для стандарта, и их нет необходимости учитывать в иском виде. Независимую концентрацию элемента c_A можно рассчитать непосредственно из соотношения интенсивностей, измеренных для пробы (I_A) и внешнего стандарта (I_{st}):

$$c_A = c_{st} \frac{I_A}{I_{st}}. \quad (3.47)$$

Подобным образом можно изобразовать и метод внутреннего стандарта (см. раздел 1.3).

Матричные эффекты можно уменьшить и с помощью специальной *пробоподготовки*. Например, пробу можно сильно разбавить слабо поглощающим материалом — сахарозой или целлюлозой. В этом случае матричные влияния становятся пренебрежимо малыми. Подобный эффект разбавления наблюдается сам по себе при анализе серии образцов с одинаковой матрицей и малыми (10^{-2} – 10^{-1} %) содержащими определяемого элемента. В этом случае массовые коэффициенты ослабления для всех образцов одинаковы, а градуировочная зависимость — линейна. Иногда для обеспечения постоянства коэффициента ослабления, наоборот, разбавляют пробу сильно поглощающим материалом.

Наконец, возможна коррекция матричных эффектов и *расчетным путем* — с использованием теоретических представлений о взаимодействии вещества с рентгеновским излучением или эмпирических математических процедур.

Для *теоретической* («физической») коррекции применяют ту или иную физическую модель взаимодействия излучения с веществом, включающую ряд *фундаментальных параметров*: массовые коэффициенты ослабления, выход флуоресценции, угол облучения поверхности образца, положение края поглощения и т.д. С помощью такой модели можно затем теоретически рассчитать концентрации компонентов по величинам интенсивности излучения. Коррекция с использованием фундаментальных параметров особенно ценна образца в применении к способу регистрации с энергетической дисперсией.

Эмпирический («математический») подход основан на общих принципах анализа многокомпонентных систем (раздел 6.3). В этом случае создают формальную математическую модель, описывающую зависимость интенсивности линий от концентрации в виде линейной, квадратичной или иной (обычно полиномиальной) функции.



Она включает также члены, описывающие взаимные влияния элементов. Можно применить и так называемую обратную градуировку — зависимость концентрации от интенсивности. Необходимые расчетные процедуры часто включают в состав программного обеспечения приборов. Производители оборудования могут поставлять также и *наборы стандартных образцов* для градуировки.

Практическое применение

Традиционно рентгенофлуоресцентным методом определяют главные компоненты — при анализе материалов металлургической, строительной, стекольной, керамической, топливной промышленности, в геологии. В последнее время наблюдается расширение сферы применения метода за счет использования его для анализа объектов окружающей среды, в медицине и научно-исследовательских целях.

Методом РФА принципиально возможно определять 83 элемента, от фтора ($Z = 9$) до урана ($Z = 92$). Определение легких элементов, однако, вызывает трудности, поскольку для элементов с малыми порядковыми номерами *выход флуоресценции* (отношение вероятностей испускания рентгеновского кванта и оже-электрона) невелик (рис. 3.48). Кроме того, калужение легких элементов лежит в длинноволновой области. Такое излучение характеризуется малой проникающей способностью (лишь около 1 мкм), поэтому регистрируемая *интенсивность излучения* мала. В силу этих причин даже натрий ($Z = 11$) можно определять лишь на некоторых типах приборов.

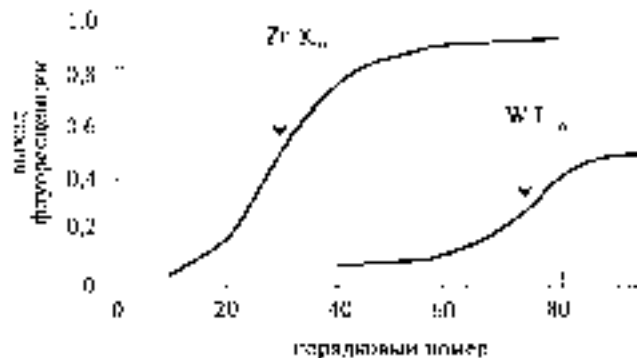


Рис. 3.48. Зависимость выхода рентгеновской флуоресценции от порядкового номера элемента для двух длин волн возбуждающего излучения.

Методом РФА анализируют главным образом твердые образцы — порошкообразные, стеклообразные, металлические. *Пробы* должны иметь размер зерна менее 30 мкм для того, чтобы избежать

связанные с рассеянием излучения, были воспроизводимыми. Образцы предварительно прессуют в таблетки без наполнителя или в смеси с целлюлозой, графитом либо поливиниловым спиртом. Для гомогенизации пробы можно использовать и метод *малагасья*. В этом случае образец сплавляют с боратом натрия или лития в однородную стеклообразную массу. Этот способ пробыподготовки первоначально применяли при рентгенофлуоресцентном анализе продуктов стекольного производства. *Металлические образцы* анализируют непосредственно.

Важная особенность РФА состоит в том, что это *неразрушающий* метод анализа. Он исключительно удобен для анализа поверхностного слоя материалов и изделий искусства. В последнем случае метод РФА часто оказывается просто незаменимым благодаря наличию портативных спектрометров с радиоактивными источниками излучения и детекторов с энергетической дисперсией. Такие приборы можно легко доставить непосредственно к анализируемому объекту.

В качестве примера использования РФА для исследования произведений искусства на рис. 3.49 приведен спектр слоя глубокой краски с картины Рафаэля «Мадонна на дугу». На основании этого спектра был идентифицирован пигмент краски, которой написана накидка мадонны. Знание этого состава было необходимо для проведения реставрационных работ. Предполагалось, что красящим веществом мог быть либо азурит ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), либо ультрамарин ($\text{Na}_8\text{-}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2\text{-}_4$). По спектральным данным установлено, что красящим веществом является ультрамарин.

Наряду с главными компонентами, метод РФА позволяет определять и сопутствующие, а также — после концентрирования — следовые компоненты. Однако для определения следов лучше использовать не традиционные, а один из современных вариантов РФА с энергетической дисперсией, называемый РФА с полным отражени-

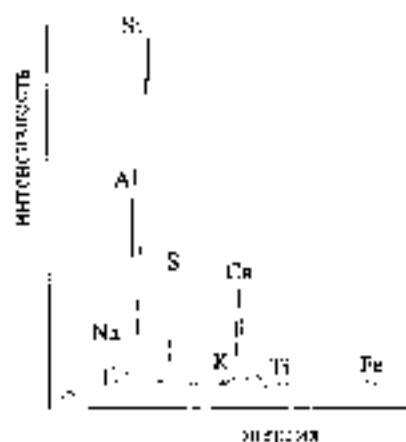


Рис. 3.49. Рентгенофлуоресцентный спектр слоя краски на картине Рафаэля «Мадонна на дугу», зарегистрированный с помощью спектрометра с энергетической дисперсией



см. В традиционном варианте углы между поверхностью образца и падающим (а также испускаемым) излучением составляют порядка 45° (рис. 3.45). В варианте с полным отражением эти углы должны быть несколько меньше (порядка $0,1^\circ$), чтобы обеспечить полное отражение луча (см. раздел 3.1, уравнение (3.3)) на границе сред (рис. 3.50).



Рис. 3.50. РФА с энергетической дисперсией и полным отражением

При использовании полного отражения пределы обнаружения составляют порядка нескольких частей на миллион и даже миллиард. Помехи за счет вторичного возбуждения пренебрежимо малы. Это связано с тем, что в данном варианте, в отличие от традиционного, анализирует тончайший слой образца (несколько мкм), нанесенного в виде пленки на подложку (искусственный кварц). В этом случае построение градуировочной зависимости не вызывает проблем, а одна и та же зависимость может быть использована для анализа образцов с разными матрицами.

Рентгенодифракционные методы

В основе рентгенодифракционных методов лежит тот факт, что дифракционная картина, получаемая в результате рассеяния рентгеновского излучения, характеристична для определенного типа кристаллических структур или индивидуальных кристаллических веществ.

Среди методов рентгеновской дифракции следует в первую очередь упомянуть метод *рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов*. Объектом исследования здесь является монокристалл, а результатом — картина пространственного расположения составляющих его атомов. С его помощью можно исследовать структуру не только простых соединений, но и весьма сложных таких, как стероиды, витамины, антибиотики.

Методами рентгеновской дифракции можно изучать и порошкообразные твердые вещества. *Порошковая рентгенография* дает

информацию о природе отдельных кристаллических фаз, содержащихся в образце. В отличие от рассмотренных ранее методов, она позволяет определять не только элементный, но и вещественный состав образца.

Картина рентгеновской дифракции каждого кристаллического вещества уникальна и представляет собой как бы «отпечатки пальце». Образец перед анализом методом порошковой рентгенографии измельчают. Полученный порошок представляет собой множество мельчайших кристаллов, ориентированных во всех направлениях. При облучении порошка рентгеновскими лучами можно ожидать, что найдется достаточное число частиц, для которых в соответствии с их ориентацией и, следовательно, величиной межплоскостного расстояния соблюдается условие дифракционного максимума (уравнение Брэгга, формула (3.44)).

Для получения дифракционной картины образец облучают монохроматическим излучением, например, линии $K\alpha$ меди или молибдена. Классическим устройством для регистрации порошковых рентгенограмм служит порошковая камера Дебая-Шерера (рис. 3.51). Для идентификации веществ используют положения линий дифракционных максимумов, выраженные в виде значений углов дифракции θ или 2θ , а также относительные интенсивности линий. Значение углы дифракции определяется тем или иным межплоскостным расстоянием кристалла d , которое может быть рассчитано из уравнения Брэгга (3.45) по известной длине волны и величине θ . Полученный набор значений d используют для идентификации кристаллической фазы, сопоставляя его с имеющимися данными (например, базой данных ASTM).



Рис. 3.51. Получение дифракционной рентгенограммы с помощью порошковой камеры.

Метод порошковой рентгенографии широко применяют для идентификации кристаллических фаз в минералогии, а также при исследовании твердофазных химических реакций.

3.3. Методы оптической молекулярной спектроскопии

В предыдущих разделах данной главы мы познакомимся с методами атомной спектроскопии, главное предназначение которых — определение элементного состава образца. Теперь мы рассмотрим методы молекулярной спектроскопии в оптическом диапазоне. С их помощью можно решать разнообразнейшие задачи — от исследования химической структуры молекул до анализа сложных многокомпонентных смесей.

3.3.1. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния: молекула начинает колебаться

В результате взаимодействия потока излучения с веществом исходная интенсивность потока (I_0) уменьшается вследствие процессов поглощения (на величину I_A), отражения (I_P) и рассеяния (I_S). Связь между этими величинами и интенсивностью потока I , прошедшего через вещество, выражается следующим соотношением:

$$I_0 = I + I_A + I_P + I_S. \quad (3.48)$$



Рис. 3.52. Возможные процессы, происходящие при прохождении потока излучения через образец

Отражение и рассеяние происходят с участием макроскопических частиц. Эти явления не представляют интереса для методов молекулярной спектроскопии и должны отсутствовать либо быть скомпенсированы путем выбора соответствующей схемы измерения.

В данном разделе рассматриваются методы, основанные на взаимодействии вещества с излучением ИК-области спектра. Они называются *абсорбционными*, основанными на явлении поглощения излучения. Эмиссионные методы в этой области спектра обычно не используют ввиду трудностей получения и регистрации спектров испускания.

В ИК-области для характеристики энергии фотонов, помимо приведенных ранее, часто используют еще одну величину, называемую волновым числом:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}. \quad (3.49)$$

Ее размерность — см^{-1} . Волновое число представляет собой число длин волн, укладывающихся на отрезке 1 см.

Вращательные спектры

Вращательная спектроскопия изучает процессы периодического изменения ориентации дипольных моментов молекулы (рис. 3.53). Этим методом можно исследовать лишь молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, например, HCl. неполярные молекулы, такие, как H_2 , методом вращательной спектроскопии изучать нельзя.

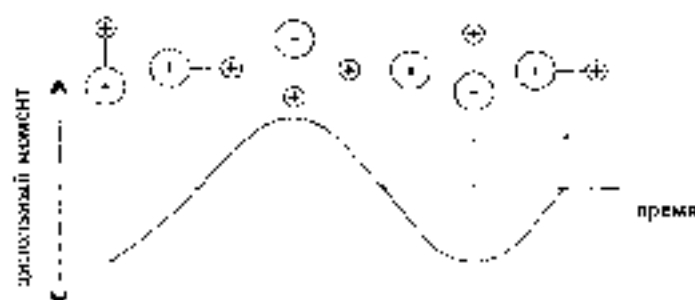


Рис. 3.53. Вращение молекулы, обладающей постоянным дипольным моментом.

Для возбуждения вращения молекулы требуется энергия, приблизительно в тысячу раз меньше, чем для возбуждения колебаний. В свою очередь, для возбуждения колебаний также требуется лишь тысячная доля энергии, необходимой для возбуждения высших энергетических состояний валентных электронов.

Модель жесткого волчка

Для описания вращательных переходов в молекуле мы рассмотрим сначала модель жесткого волчка.

Пусть двухатомная молекула состоит из атомов с массами m_1 и m_2 , расстояние между которыми r_0 фиксировано. Расстояние со соответствующих атомов от центра масс молекулы S обозначим как r_1 и r_2 (рис. 3.54).

Моменты инерции I такой молекулы равны

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2, \quad (3.50)$$

где символом μ обозначена так называемая приведенная масса.



Рис. 3.54. Модель гантелеобразной двухатомной молекулы.

Вращательные переходы, как и другие изменения внутренней энергии микрообъектов, квантуются. Возможные значения энергии вращательных состояний связаны с моментом инерции и *вращательным квантовым числом* J следующим образом:

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (3.51)$$

Эту энергию можно охарактеризовать при помощи *вращательного термина* $F(J)$ — величины, имеющей размерность см^{-1} и равной энергии вращательного состояния, деленной на $h \cdot c$:

$$F(J) = \frac{E_{\text{вр}}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1), \quad (3.52)$$

где $c = 2,99 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$.

Коэффициент, стоящий в формуле (3.52) перед квадратным числом, называется *вращательной постоянной* и обозначается B . Он имеет размерность $\text{кг} \cdot \text{м}^2$ и зависит от момента инерции молекулы следующим образом:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{27,986 \cdot 10^{-47}}{I} [\text{см}^{-1}], \quad (3.53)$$

В табл. 3.11 приведены значения вращательных постоянных для некоторых молекул. Из них можно рассчитать соответствующие вращательные термы по формуле

$$F(J) = B J(J+1). \quad (3.54)$$

Таблица 3.11. Вращательные постоянные некоторых молекул.

Молекула	B (см^{-1})
HF	20,91
HCN	10,594
HBr	8,474
CO	4,23

Для вращательных переходов существует *правило отбора*: $\Delta J = \pm 1$. С учетом этого правила и формула (3.54) приходим к выводу, что вращательный спектр состоит из набора линий, отстоящих друг от друга на равные промежутки $2B$. Волновое число каждой такой линии (рис. 3.55) равно

$$\bar{\nu}_{\text{вр}} = 2B(J+1). \quad (3.55)$$

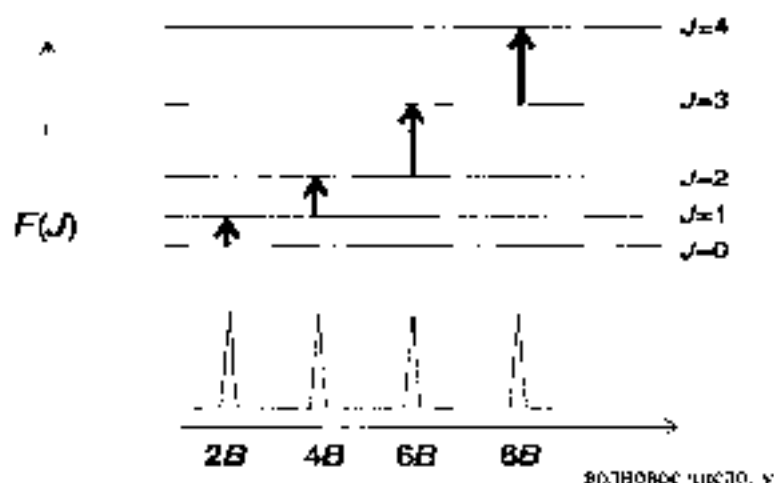


Рис. 3.55. Схема вращательных термов и вращательный спектр для модели жесткого вращателя.

Однако экспериментальные спектры значительно отличаются от теоретических, рассчитанных для модели жесткого вращателя. Основным отличием и их причиной состоит в следующем.

- В экспериментальном спектре расстояния между соседними линиями закономерно уменьшаются с увеличением волнового числа. Это свидетельствует о несовершенстве модели жесткого вращателя. С увеличением скорости вращения молекулы (т.е. с увеличением J) увеличиваются и центробежные силы, вызывающие увеличение межатомного расстояния r .
- Экспериментально наблюдаемые интенсивности спектральных линий проходят через максимум. Это связано с различиями в заселенностях соответствующих уровней энергии и их различными статистическими весами.
- При исследовании молекул, состоящих из смеси изотопов (элементов с нецелочисленными атомными массами), например, ^{35}Cl и ^{37}Cl — наблюдается расщепление спектральных линий.

Для малых молекул таких, как HCl или NH_3 — энергии, необходимые для возбуждения вращательных переходов, находятся в ИК области спектра. Для молекул большего размера, обладающих более высокими значениями момента инерции, эти энергии находятся в микроволновой области. Микроволновый спектрометр состоит из источника микроволнового излучения (кластрона), испускающего монохроматическое излучение в определенном диапазоне, камеры

для пробы и кремниевый или германиевый детектор-приемник излучения. Исследуемые газообразные образцы должны находиться при пониженном давлении (0,1–10 Па) для предотвращения межмолекулярных взаимодействий.

Колебательные спектры

Двухатомные молекулы

Рассмотрим колебания молекулы начнем с модели двухатомной молекулы (рис. 3.54), называемой моделью гармонического осциллятора. При возбуждении колебания такой молекулы межатомное расстояние изменяется на величину Δr . При этом возникает сила упругости F , связанная с Δr следующим соотношением классической механики:

$$F = -k\Delta r, \quad (3.56)$$

где k — силовая постоянная.

Согласно второму закону Ньютона, зависимость F от Δr и времени t описывается следующим образом:

$$F = \mu \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2}, \quad (3.57)$$

где символом μ снова обозначена приведенная масса молекулы. Решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$\Delta r = a \cdot \cos 2\pi\nu_{\text{кол}}t, \quad (3.58)$$

где a — некоторая константа. После подстановки соотношений (3.56) и (3.58) в уравнение (3.57) и дифференцирование получаем следующее выражение для частоты колебаний гармонического осциллятора:

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{с}^{-1}] \quad (3.59)$$

или

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{см}^{-1}]. \quad (3.60)$$

Значения частот колебаний $\nu_{\text{кол}}$ и соответствующих волновых чисел (формула) можно определить экспериментально. Из этих значений и известных масс атомов по уравнению (3.60) можно рассчитать силовые постоянные связей в различных молекулах. Они являются мерой прочности химической связи.

Потенциальная энергия колебаний

$$E_{\text{пот}} = \frac{1}{2}k(\Delta r)^2 \quad (3.61)$$

возрастает с ростом Δr . В точке равновесия она равна нулю. Уравнение (3.61) описывает параболу с вершиной, соответствующей равновесному расстоянию между атомами r_0 (рис. 3.56). Частота колебаний при этом не зависит от величины Δr .

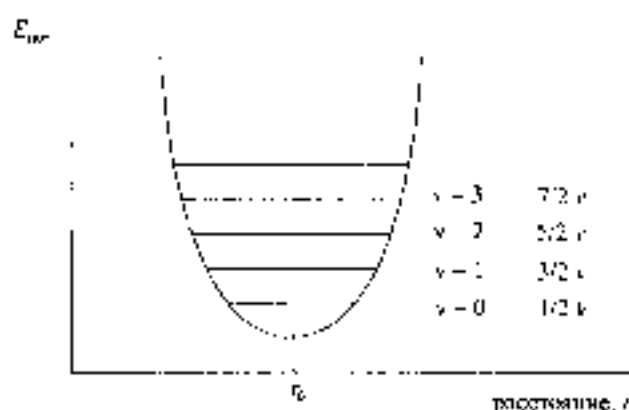


Рис. 3.56. Потенциальная кривая для гармонического осциллятора

Как и вращательная, колебательная энергия молекул также квантуется. Возможные значения энергии дает решение уравнения Шредингера:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu_{\text{кол}}, \quad (3.62)$$

где колебательное квантовое число n может принимать значения $0, 1, 2, 3, \dots$. Из уравнения (3.62) следует, что колебания молекул происходят всегда: даже при $n = 0$ колебательная энергия не равна нулю и составляет $h\nu_{\text{кол}}/2$. Этот вывод находится в полном соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга.

Термы колебательных состояний (ср. с уравнением (3.56)) представляют собой набор равноотстоящих значений:

$$G(n) = \frac{E_n}{hc} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\nu. \quad (3.63)$$

Для колебательных переходов правило отбора состоит в том, что $\Delta n = +1$. Например, для перехода с изменением n от 0 до 1

$$\Delta G = \left(1 + \frac{1}{2}\right)\nu - \left(0 + \frac{1}{2}\right)\nu = \nu. \quad (3.64)$$

Это же значение ΔG получится и для всех других разрешенных переходов. Таким образом, для гармонического осциллятора все линии для данного типа колебаний сливаются в одну.

В действительности же для определенного типа колебаний наблюдается несколько спектральных линий. Причина состоит в том, что выведение молекулы описывается моделью гармонического осциллятора лишь приближенно. С одной стороны, в ходе колебаний атомы не могут сближаться бесконечно: с уменьшением межатомного расстояния резко возрастает сила отталкивания. С другой стороны, межатомные расстояния не могут и бесконечно увеличиваться, поскольку в какой-то момент молекула распадается.

Таким образом, реальная зависимость энергии связи от межатомного расстояния (потенциальная кривая) не совпадает с таковой для гармонического осциллятора (рис. 3.56). Любая молекула представляет собой *ангармонический осциллятор*, потенциальная кривая которого имеет вид, изображенный на рис. 3.57.

Математически строгое описание ангармонического осциллятора достаточно сложно. С ростом квантового числа уровни энергии ангармонического осциллятора сближаются. Их положения ограничены энергией диссоциации. В уравнении, описывающем ангармонический осциллятор, входят энергия диссоциации и так называемая константа ангармоничности. Для ангармонического осциллятора, в отличие от гармонического, разрешены и переходы с $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$. В результате, например, для молекулы HCl в колебательном спектре наряду с основной частотой наблюдается ряд обертонов.

Основная частота: $\nu_0 \rightarrow \nu_1$; $\nu_1 = 2890 \text{ см}^{-1}$

Первый обертоны: $\nu_0 \rightarrow \nu_2$; $\nu_2 = 5668 \text{ см}^{-1}$.

Второй обертоны: $\nu_0 \rightarrow \nu_3$; $\nu_3 = 8347 \text{ см}^{-1}$.

Колебательно-вращательные спектры

В соответствии с приближением Вурна-Оппенгеймера энергетические термы колебательно-вращательных состояний суммируются

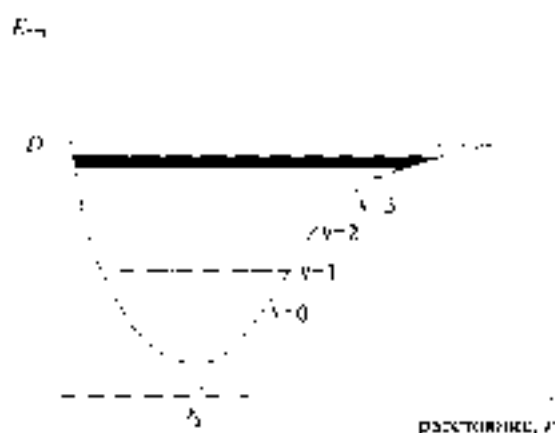


Рис. 3.57. Потенциальная кривая для ангармонического осциллятора. D — энергия диссоциации.

ся, давая общий колебательно-вращательный терм:

$$S(\nu, J) = G(\nu) + F(J). \quad (3.65)$$

Следует иметь в виду, что это простое приближение строго справедливо лишь применительно к моделям жесткого вольта и гармонического осциллятора. Подставляя в уравнение (3.65) значения соответствующих термов, выраженные через соответствующие квантовые числа (вращательное J и колебательное ν), получаем:

$$S(\nu, J) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\nu + B J(J + 1). \quad (3.66)$$

На рис. 3.58 показаны возможные колебательно-вращательные переходы между двумя колебательными уровнями двухатомной молекулы. Колебательно-вращательные спектры состоят из P-, Q- и R-серий (ветвей). Для линий, входящих в эти серии, справедливы следующие правила отбора.

P-ветвь: $\Delta \nu = \pm 1, \Delta J = -1$.

Q-ветвь: $\Delta \nu = \pm 1, \Delta J = 0$.

R-ветвь: $\Delta \nu = \pm 1, \Delta J = +1$.

Для двухатомных молекул переходы, принадлежащие Q-ветви, запрещены, поэтому на рис. 3.58 соответствующий переход показан пунктиром. Волновые числа линий, соответствующих R-ветви, больше, чем для P-ветви. Для многоатомной молекулы связь между волновыми числами произвольного колебательно-вращательного перехода и основного колебания в общем случае выражается следующим образом

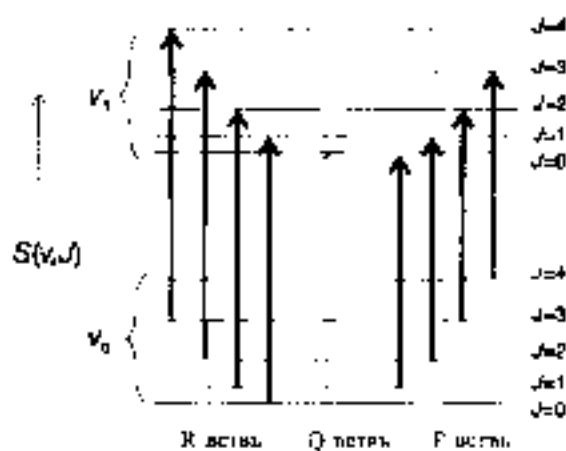


Рис. 3.58. Схема колебательно-вращательных термов двухатомной молекулы.

$$\nu_{J,\nu} = \nu_{\text{оск}} \pm 2B(J + 1). \quad (3.67)$$

В качестве примера на рис. 3.59 приведен колебательно-вращательный спектр газообразного хлористого водорода. Ввиду наличия в молекулах HCl изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl линии удваиваются. Волновые

число произвольной линии равно

$$\nu = G(v + 1) - G(v) + [F(J + 1) - F(J)], \quad (3.68)$$

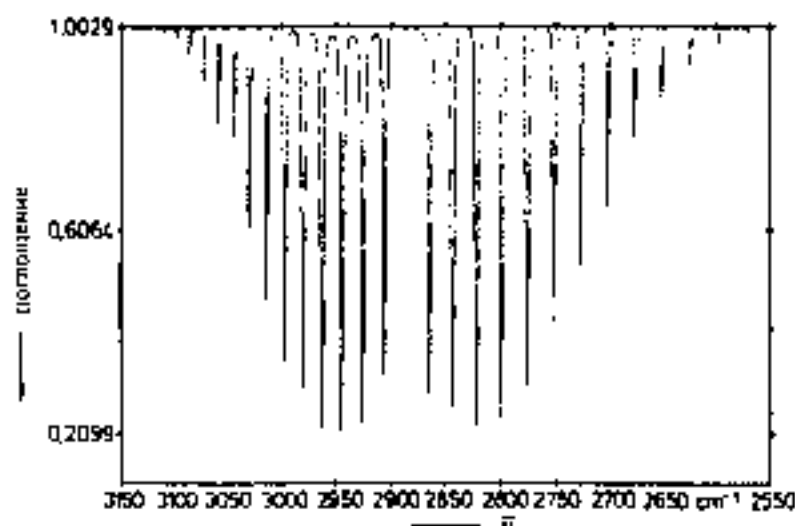


Рис. 3.59. Колебательно-вращательный спектр газообразного хлористого водорода (согласно Навмеру и Хеллеру).

При этом знак плюс относится к R-ветви, а минус — к P-ветви. Отдельные вращательные линии можно наблюдать только для газообразных веществ. В конденсированном состоянии они сливаются в одну широкую полосу.

Эффект комбинационного рассеяния

Эффект комбинационного рассеяния (рамановский эффект) относится к явлениям рассеяния света. Рассеяние света на макроскопических частицах называется эффектом Тиндалля, а на отдельных молекулах — эффектом Рэлея. При облучении светом молекула образца рассеивает приблизительно $1/1000$ энергии падающего излучения. При этом рассеяние происходит главным образом без изменения длины волны света. Однако в $1/1000$ случаев рассеяние происходит с изменением длины волны.

Явление изменения длины волны света при рассеянии называется комбинационным, или рамановским, рассеянием (КР). Для наблюдения этого явления непригодны ИК-спектрометры, которые позволяют регистрировать поглощение ИК-излучения при облучении образца полихроматическим световым потоком. В спектрографии комбинационного рассеяния используются монохроматические световые потоки

с длиной волны, не поглощаемой образцом. Обычно для этой цели применяют лазеры, излучающие в видимом диапазоне.

При облучении молекулы монохроматическим световым потоком ее электронная оболочка начинает совершать вынужденные колебания под действием периодически изменяющегося электромагнитного поля. Подвижные электроны переминаятся относительно положительно заряженного атомного ядра. При этом индуцируется наведенный дипольный момент μ_{ind} , являющийся как бы микроквантовой антенной молекулярных размеров. Величина μ_{ind} пропорциональна поляризуемости молекулы α и напряженности электрической составляющей электромагнитного излучения E_0 :

$$\mu_{ind} = \alpha E_0. \quad (3.69)$$

Условием проявления эффекта комбинационного рассеяния является изменение поляризуемости молекулы в ходе колебаний:

$$\frac{d\alpha}{d(\Delta r)} \neq 0. \quad (3.70)$$

Если молекула имеет центр симметрии, для нее справедливо правило *альтернативного запрета*: колебание может проявиться или в ИК-спектре, или в спектре комбинационного рассеяния.

В спектрах комбинационного рассеяния всегда наблюдается линия с волновым числом света источника излучения ν_0 . Она обусловлена эффектом релеевского рассеяния (рис. 3.66). Кроме того, наблюдаются полосы с волновыми числами $\nu_{\text{стокс}} = \nu_0 \pm \nu_{\text{об}}$, где $\nu_{\text{об}}$ — волновое число колебательной полосы. Полосы, смещенные в низкочастотную область ($\nu_0 - \nu_{\text{об}}$), называются *стоксовыми*, а в высокочастотную ($\nu_0 + \nu_{\text{об}}$) — *антистоксовыми*.

Стоксовы полосы возникают вследствие того, что некоторая часть излучения при взаимодействии с молекулами возбуждает их колебания. При этом часть энергии излучения расходуется. Поэтому стоксовы полосы характеризуются более низкими частотами и, соответственно, более большими длинами для волн. *Антистоксовы* полосы возникают при взаимодействии излучения с молекулами, находящимися в возбужденном колебательном состоянии. Кванты падающего света принимают колебательную энергию молекул, и полосы смещаются в более высокочастотную область. Поскольку это явление возможно только при взаимодействии с возбужденными молекулами, для которых при комнатной температуре лишь небольшая часть молекул находится в возбужденном состоянии, то соответствующие процессы происходят весьма редко, а интенсивность антистоксовых линий значительно ниже, чем стоксовых (рис. 3.66).

Комбинационное рассеяние и поляризация света

Полосы комбинационного рассеяния можно охарактеризовать не только частотой и интенсивностью, но и *степенью деполаризации* излучения. Явление деполаризации наблюдается в случае, если облучать образец поляризованным светом. Если молекула образца обладает *изотропией*, т.е. одинаковой по всем направлениям, поляризованной, то рассеянный свет останется полностью поляризованным. В случае *анизотропии*, неодинаковой вдоль различных направлений, поляризуемости, рассеянный свет окажется частично деполаризованным.

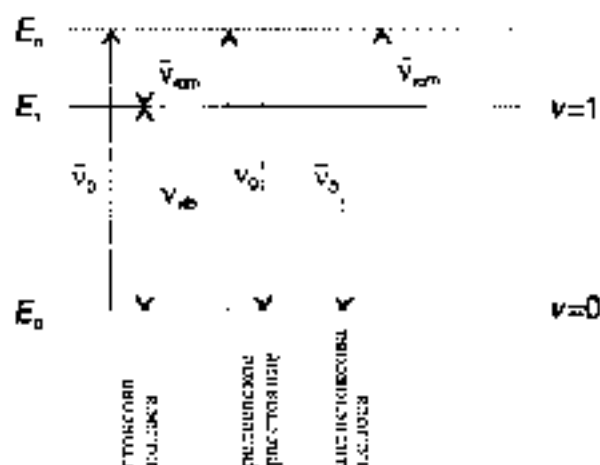
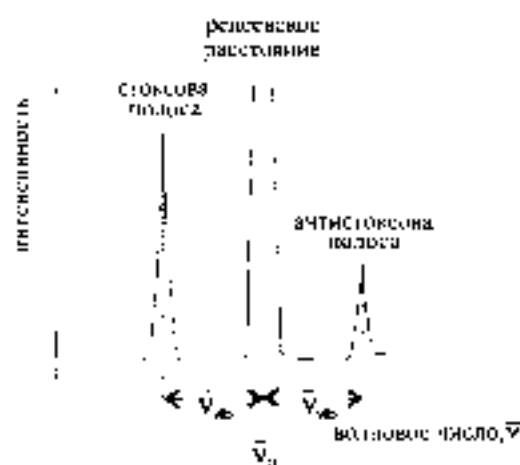


Рис. 3.60. Полосы спектра комбинационного рассеяния и соответствующие энергетические переходы.

Для регистрации деполаризации света используют поляризационные светофильтры. Сначала светофильтр устанавливается таким образом, чтобы интенсивность света, рассеянного в определенном

направлении, была максимальной. Эта интенсивность (I) представляет собой интенсивность поляризованной составляющей света. Затем светофильтр поворачивают на 90° и измеряют интенсивность деполаризованной составляющей (I_1). Степень деполаризации ρ равна

$$\rho = I_1/I. \quad (3.71)$$

В общем случае справедливы следующие соотношения:

полностью поляризованный свет $I_1 = 0$ и $\rho = 0$,
 полностью деполаризованный свет $I_1 = I$ и $\rho = 1$,
 частично поляризованный свет $0 < \rho < 1$.

Некоторые общие утверждения относительно спектров комбинационного рассеяния в поляризованном свете сводятся к следующему.

- Рассеянное рамановское излучение всегда поляризовано.
- Для полностью симметричных колебаний оптически изотропных молекул $\rho = 0$.
- Для симметричных колебаний оптически анизотропных молекул $0 \leq \rho \leq 3/4$.
- Для несимметричных колебаний $\rho = 3/4$. Такие полосы комбинационного рассеяния называются деполаризованными.

Колебания многоатомных молекул

Возможные изменения положения молекул в трехмерном пространстве сводятся к *поступательному*, *вращательному* и *колебательному* движению.

Молекула, состоящая из N атомов, имеет всего $3N$ степеней свободы движения. Эти степени свободы распределяются между видами движения по-разному и в зависимости от того, является молекула линейной или нет. Для молекул обоих типов существуют по 3 поступательных степени свободы, а число вращательных степеней свободы для нелинейных молекул равно 3, а для линейных — 2. Таким образом, на долю колебательных степеней свободы (рис. 3.61) приходится:

$$3N - 5 \text{ степеней свободы для линейных молекул.} \quad (3.72)$$

$$3N - 6 \text{ степеней свободы для нелинейных молекул.} \quad (3.73)$$

Основные типы колебаний молекулы называются *нормальными колебаниями*. На рис. 3.61 показаны нормальные колебания трехатомных молекул. Более строго, нормальными колебаниями называются такие колебания, которые происходят независимо друг от друга. Это означает, что при возбуждении нормального колебания не происходит никакой передачи энергии для возбуждения других колебаний. Нормальные колебания являются симметричными: в этом случае все атомы колеблются в одной фазе и с одинаковой частотой. Несимметричные движения атомов приводят к более сложным колебаниям. Каждое колебание может быть представлено как линейная комбинация некоторых нормальных колебаний.

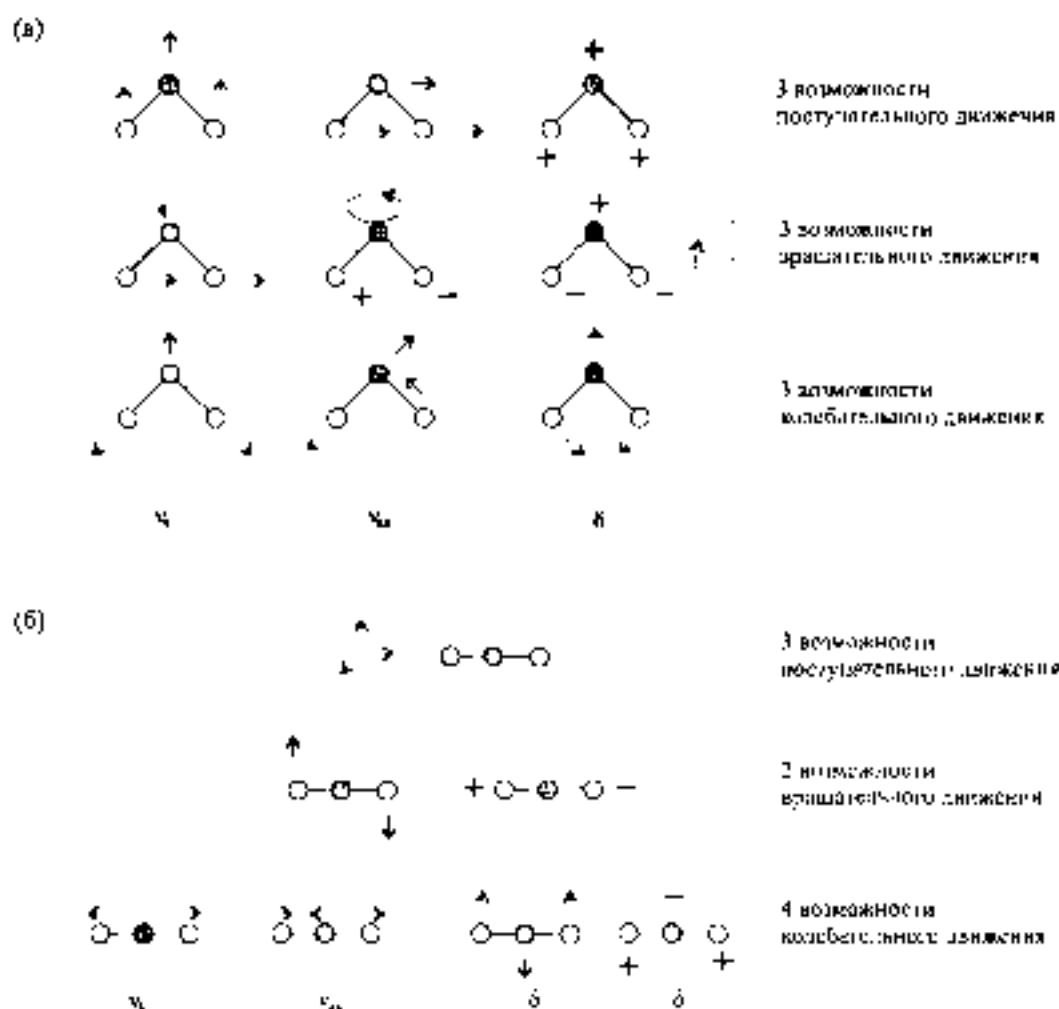


Рис. 3.61. Различные возможности движения трехатомных молекул. (а) Молекула H_2O (угловатый); (б) Молекула CO_2 (линейная). Символами \rightarrow и \leftarrow обозначены движения в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка.

С точки зрения формы колебаний различают:

- *валентные колебания* (обозначаемые как ν), которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния;
- *деформационные колебания* (δ), при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными.

Для молекул H_2O и CO_2 различные нормальные колебания приведены в табл. 3.12. Молекула CO_2 имеет два валентных и два деформационных колебания. Деформационные колебания CO_2 являются двукратно вырожденными, то есть обладают одной и той же энергией и наблюдаются в спектре при одном и том же значении волнового числа ($\nu_3 = \nu_4$).

Таблица 3.12. Нормальные колебания молекул H_2O и CO_2 .

Колебание	Волновое число	Проявляется в спектрах	
		ИК	KP
CO_2			
ν_3	$\bar{\nu}_1 = 1330\text{см}^{-1}$	-	+
$\nu_{3,2}$	$\bar{\nu}_2 = 2344\text{см}^{-1}$	-	-
δ	$\nu_3 = \nu_4 = 667\text{см}^{-1}$	+	-
δ	$\bar{\nu}_3 = \nu_4$	+	-
H_2O			
ν_3	$\bar{\nu}_1 = 3657\text{см}^{-1}$	+	+
$\nu_{3,2}$	$\bar{\nu}_2 = 3756\text{см}^{-1}$	+	+
δ	$\bar{\nu}_3 = 1595\text{см}^{-1}$	+	+

При поглощении инфракрасного излучения возбуждаются только те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента молекулы:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \Delta}\right) \neq 0 \quad (3.74)$$

Все колебания, в процессе которых дипольный момент не изменяется, в ИК-спектрах не проявляются. В КР-спектрах проявляются колебания, связанные с изменением поляризуемости молекулы (уравнение (3.70)). Как видно из табл. 3.12, колебания могут быть вырожденными. Вырождение колебаний может произойти и случайно, например, если бы какой-нибудь обертон симметричного валентного

колебания молекулы CO_2 (основное волновое число — 1330 см^{-1}) случайно совпал по частоте с каким-либо другим колебанием. В подобных случаях наблюдается единое резонансное колебание с передачей части энергии от одного колебания другому. При этом в спектрах комбинационного рассеяния может наблюдаться расщепление полос.

В экспериментальных полученных колебательных спектрах число полос часто не совпадает с теоретическим. Как правило, в экспериментальных спектрах полос меньше ввиду того, что не все возможные колебания возбуждаются, а некоторые из них являются вырожденными. Экспериментальный спектр может быть и более богат полосами по сравнению с теоретическим ввиду наличия обертонов и сложных колебаний. Частоты сложных колебаний равны линейным комбинациям частот различных валентных и деформационных колебаний. Такие дополнительные полосы требуют специальной интерпретации.

Аппаратура для колебательной спектроскопии

Принципиальная схема обычного ИК-спектрометра не отличается от общей схемы оптического спектрометра (рис. 3.4). В методах ИК-спектроскопии с фурье преобразованием и комбинационного рассеяния света используется специальная аппаратура, подробно обсуждаемая ниже. Сначала мы рассмотрим устройство традиционного ИК-спектрометра.

Источники излучения

В качестве источников излучения в ИК области используют раскаленные твердые тела. Для таких источников распределение интенсивности излучения по длинам волн зависит от температуры и описывается законом излучения Планка. Это распределение неравномерно и имеет четко выраженный максимум. Для ИК-спектроскопии необходимо получить интенсивное коротковолновое излучение в видимой области и оставить более длинноволновое и относительно менее интенсивное излучение — как правило, в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ (длина до 250 см^{-1}).

Наиболее распространенные источники ИК-излучения — *нитриды Нернста*, изготовленные из оксидов иттрия и циркония, и *глобары* из карбида кремния. Их нагревают до высоких температур электрическим током. Для нитридов Нернста рабочие температуры составляют около 1900°C , для глобаров — порядка 1350°C . Менее интенсивные, но более продолжительные в эксплуатации источники

изготавливают из тугоплавких сплавов (например, хрома и никеля). Их нагревают до температуры порядка 800°C.

Для дальней ИК-области (от 200 до 10 см⁻¹ или, соответственно, от 50 до 1000 мкм) необходимо использовать специальные источники излучения. Чаще всего применяют *ртутные разрядные лампы высокого давления*. В ближней ИК-области (4000–12800 см⁻¹, 2500–750 нм) можно использовать обыкновенные вольфрамовые лампы накаливания (см. табл. 3.1).

Отделение для пробы

В ИК-спектроскопии пробоподготовка часто более трудоемка, чем в спектроскопии видимого диапазона (где, как правило, пробу просто растворяют в воде или другом растворителе и помещают в стеклянную кювету той или иной толщины).

Для *газообразных* проб используют специальные вакуумированные кюветы толщиной от нескольких миллиметров до многих метров. Однако значительно чаще исследуют *жидкости* или *растворы*. При этом в качестве растворителя ни вода, ни спирт, как правило, непригодны, поскольку оба эти вещества интенсивно поглощают в ИК-области, а, кроме того, воздействуют на наиболее распространенные материалы кювет для ИК-спектроскопии (галогениды щелочных металлов). Поэтому любой органический растворитель, используемый в ИК-спектроскопии, следует тщательно избавить от следов воды.

На рис. 3.62 показано устройство съемных кювет для регистрации ИК-спектров жидкостей. Жидкая проба заливается в кювету (толщину которой можно регулировать с помощью специальных прикладок) через отверстие. В качестве материала для окошек кюветы обычно используют NaCl (прозрачен в области 4000–600 см⁻¹), реже KCl (3000–400 см⁻¹). Выбор растворителя, не поглощающего ИК-излучение, представляет серьезную проблему. Области прозрачности наиболее распространенных растворителей в ИК-диапазоне показаны на рис. 3.63. Чтобы собственное поглощение растворителя было как можно меньше, используют достаточно толстые кюветы толщиной от 0,61 до 1 мм.

Твердые образцы можно спектроскопировать непосредственно, если из материала образца можно приготовить достаточно толстый слой. Кроме того, твердые пробы часто смешивают с KBr или нуболом. При использовании KBr несколько миллиграммов образца тонко растирают в агаровой ступке вместе со 100 мг бромидом калия,

перемещают и прессуют в прозрачную таблетку с помощью гидравлического пресса под высоким давлением. Для спектроскопии в дальней ИК-области вместо KBr применяют полизистилен.

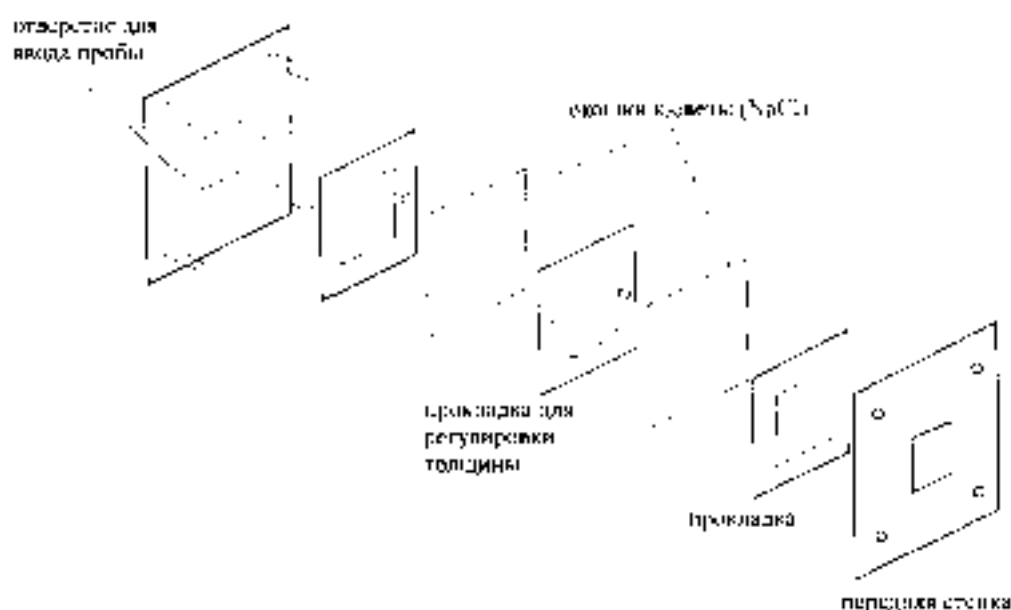


Рис. 3.62. Устройство жидкостной кюветы для ИК-спектроскопии.

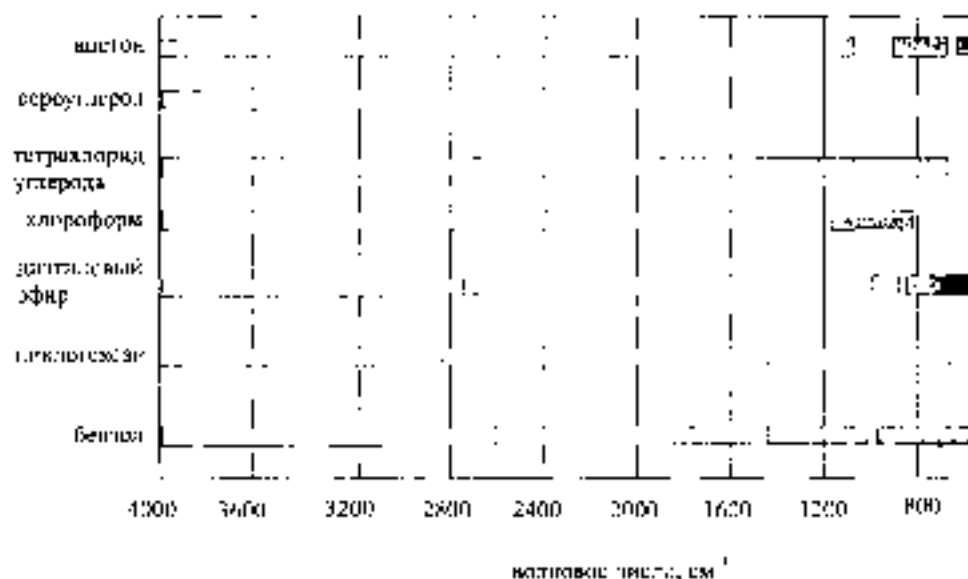
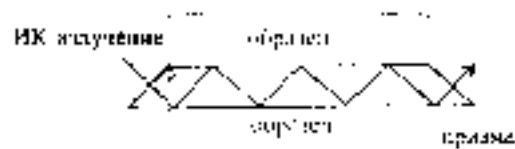


Рис. 3.63. Области прозрачности различных веществ в ИК-диапазоне при толщине пробы 0,1 см.

Нуйол (двухкомпонентная парафиновая фракция нефти) представляет собой вязкую жидкость. Имелась возможность в парниковую пробу смешивать с нуйолом, получая пастообразную суспензию. Ее поме-

щакот между двумя окошками кюветы. Окошки плотно прижимают друг к другу, чтобы избежать от возможных пузырьков. Поскольку в состав нуйола входят группы $-CH_2-$ и $-CH_3$, обладающие собственным поглощением в ИК-области, определение этих структурных фрагментов в образце невозможно. Для решения этой задачи вместо нуйола применяют фторированные или хлорированные производные такие, как перфторуглерод и др. В отличие от прессыования с КВг, использование нуйола позволяет исследовать образцы, чувствительные к атмосферному воздуху и влаге.

Рассмотренные способы пробоподготовки не позволяют решить ряд важных аналитических задач. К ним, например, относится исследование растворов в тех растворителях, которые сильно поглощают в ИК-области. Это, в частности, все водные растворы, в том числе биологические жидкости. Трудности также представляет исследование волокнистых материалов и различных покрытий. В последнем случае можно успешно применять специальный способ регистрации ИК-спектров, называемый ИК-спектрокопией с нарушением полным внутренним отражением (ИПВО). В этом способе используют призму из ТВг, ТЦ или германия и приводят ее в как можно более тесный контакт с исследуемым материалом. Выбор материала призмы связан с тем, что его показатель преломления должен быть больше, чем у материала пробы. Если пустить излучение на поверхность раздела под углом



большим, чем угол полного отражения (см. рис. 3.33), то на границе раздела сред наблюдается явление полного отражения. При таком отражении электромагнитная волна немного приближенно на 5 нм проникает в толщу образца, граница этого слоя при этом и частично поглощается. Измеряя интенсивности отраженного излучения при различных длинах волны, можно получить спектр поглощения материала образца. Качество спектра можно улучшить, если использовать многократное отражение (рис. 3.64).

Рис. 3.64. Метод ИПВО-ИК-спектроскопии для исследования концентрированных и сильно поглощающих образцов

Монохроматоры

В ИК спектроскопии в качестве монохроматоров можно применять как призмы, так и дифракционные решетки. В зависимости от исследуемого спектрального диапазона применяют призмы из кварца

(от 0,16 до 2,8 мкм), LiF (2–6 мкм), NaCl (2,5–15 мкм), KBr (12–25 мкм) или CsI (20–50 мкм). Однако в настоящее время преобладают решетчатые монохроматоры ввиду их многих преимуществ перед призмными (более высокая и равномерная разрешающая способность, механическая и химическая устойчивость, широкий рабочий диапазон спектра).

Детекторы

В качестве детекторов (приемников) инфракрасного излучения используют термические детекторы — термопары и болометры. *Термопара* (термоэлемент) преобразует энергию ИК-излучения в тепловую, а затем электрическую. Возникающую в результате этого процесса разность потенциалов регистрируют обычным способом. *Болометр* работает по принципу термометра сопротивления. Рабочим материалом болометра является металл или сплав (платина, никель, а также полупроводниковые материалы), электрическое сопротивление которых сильно изменяется с изменением температуры.

Общей проблемой измерения интенсивности ИК-излучения является наличие значительного *теплового шума* окружающей среды при относительно небольшом полезном сигнале. Детекторы ИК-излучения следует как можно лучше изолировать от окружающей среды. Кроме того, используют модуляцию полезного сигнала с помощью прерывателя, чтобы выделить его из теплового шума.

Устройство обычного ИК-спектрометра

Как правило, ИК-спектрометр работает по двухлучевой схеме: два параллельных световых потока пропускают через кювету с анализируемым образцом и кювету сравнения. Это позволяет уменьшить погрешности, связанные с рассеянием, отражением и поглощением света материалом кюветы и растворителем. Типичная схема ИК-спектрометра с вращающейся дисперсией показана на рис. 3.65. Свет, испускаемый источником, делится на два потока, один из которых проходит через *измерительную кювету*, а другой — через *кювету сравнения*. Затем оба потока падают на зеркало, вращающееся с определенной частотой (порядка 5 Гц). Вращающееся зеркало разделено на четыре равных (90°) сектора, два из которых — прозрачные, а два других — отражающие. Таким образом, световые потоки попеременно попадают на монохроматор (монохроматор, изображенный на рис. 3.65, собран по схеме Литтрова).

Световой луч отражается зеркалом Литтрова и дважды проходит через призму. Затем он с помощью системы зеркал направляет-

ется на выходную щель монохроматора. Сканирование спектра осуществляется при помощи поворота зеркала Литтрова или призмы.

В качестве детектора в приборе, схематически изображенном на рис. 3.65, применяется высокочувствительная термопара. Электрическая схема усилителя собрана так, чтобы при одинаковых интенсивностях измеряемого светового потока и потока сравнения результирующий ток был нулевым. При поглощении света в измеряемой кювете интенсивность соответствующего светового потока уменьшается. Это вызывает появление в цепи электрического тока, который (после усиления) приводит в действие мотор. Мотор перемещает клин-ослабитель, вводя его в световой поток сравнения настолько, чтобы снова выравнять интенсивности обоих сигналов. Таким образом, положение клина характеризует степень поглощения света. Одновременно информация о положении клина подается на регистрирующее устройство (сампицер, компьютер). Данные о текущей длине волны определяются положением зеркала Литтрова.



Рис. 3.65. Устройство обычного ИК-спектрометра с призменным монохроматором конструкции Литтрова.

ИК-спектрометр с фурье-преобразованием

В обычных ИК-спектрометрах (с волновой дисперсией) спектр регистрируется последовательно. Спектрометры же с фурье-преобразованием позволяют сразу получить всю информацию о спектре в форме интерферограммы.

Принципиальная схема классического интерферометра Майкельсона приведена на рис. 3.66. Рассмотрим сначала монохроматический пучок с длиной волны λ_0 . Пучок света попадает на по-

дуплицируемое зеркало, которое часть света отражает, а другую часть пропускает и, таким образом, делит световой поток на два когерентных пучка амплитуды. Эти пучки отражаются от зеркала и вновь попадают на дуплицируемое зеркало, где сближаются и снова интерферируют. При помощи системы линз результирующий поток фокусируется на детекторе. Если оптические пути обоих пучков одинаковы или различаются на целое число длин волн λ_0 , результатом интерференции будет взаимное усиление световых потоков (наблюдается интерференционный максимум). Одно из зеркал является подвижным. Легко видеть, что если его сместить на расстояние, равное $\lambda/4$, то разность оптических путей составит полуцелое число длин волн, и будет наблюдаться взаимное ослабление световых потоков (интерференционный минимум). Если перемещать подвижное зеркало со скоростью d мм/с, то вследствие непрерывного изменения во времени разности путей будет регистрироваться синусоидальный сигнал с частотой $d/(\lambda/4)$ Гц.

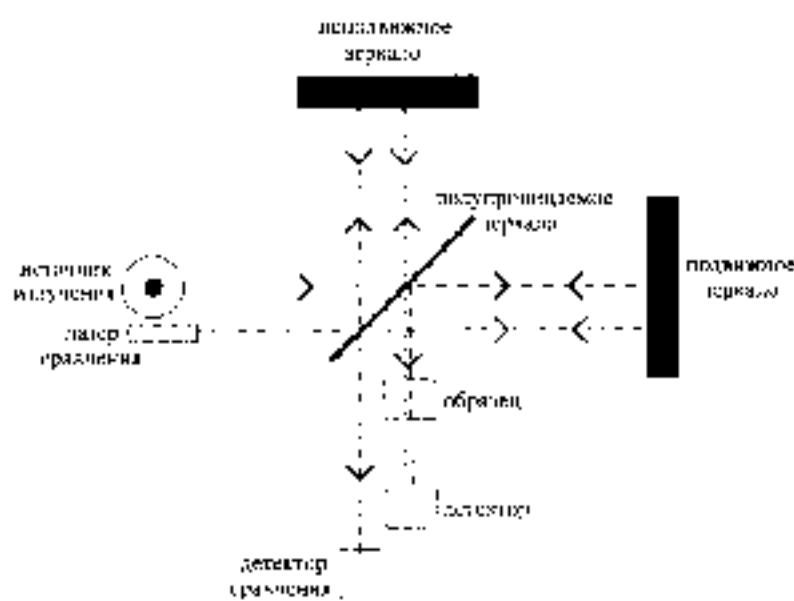


Рис. 3.66. Приближенная схема интерферометра Майкельсона.

При использовании полихроматического светового потока при равенстве оптических путей, разной длины, будет все-равно наблюдаться интерференционный максимум. Однако теперь зависимость результирующей интенсивности света от времени будет более сложной, поскольку для отдельных длин волн условия максимума или ослабления потоков отвечают различным положениям

зеркала. Как правило, в этом случае интенсивность отдельных максимумов закономерно уменьшается с увеличением разности оптических путей. Пример интерферограммы источника излучения приведен на рис. 3.102.

Путем специального преобразования, называемого преобразованием Фурье, из интерферограммы можно получить спектр источника излучения. Математические основы преобразования Фурье изложены в разделе 6.2. Лазер сравнения (опорный лазер, рис. 3.66) с монохроматическим излучением известной длины волны используется для калибровки интерферометра по абсолютным значениям волнового числа.

Спектрометр комбинационного рассеяния

По своей конструкции спектрометр комбинационного рассеяния больше напоминает спектрометр УФ-видимой области, чем ИК-спектрометр. Для наблюдения КР-спектров необходим интенсивный источник монохроматического излучения, а также обладающий высокой световой мощностью монохроматор и высокочувствительный детектор (поскольку интенсивность комбинационного рассеяния крайне мала). Первоначально для получения интенсивного монохроматического излучения использовали ртутные лампы высокого давления, выделяя из их спектра линию 435,8 нм. В настоящее время почти исключительно используются лазеры — едва ли не идеальные источники для спектроскопии КР. Основными типами лазеров являются гелий-неоновый, аргонный и лазер на основе Nd-иттрий-алюминиевого граната, дающий излучение с длиной волны 1064 нм (см. табл. 3.3). Последний тип источников используют в спектрометрах с фурье-преобразованием, позволяющих надежно отделить паразитное флуоресцентное излучение от весьма слабого полезного сигнала КР в ближней ИК-области.

Излучение комбинационного рассеяния наблюдают под прямым углом к падающему световому лучу. Его разлагают с помощью монохроматора и регистрируют при помощи ФЭУ (рис. 3.67). Очень существенным техническим упрощением является то обстоятельство, что в спектрометрах комбинационного рассеяния — в отличие от ИК-спектрометров — можно в качестве оптического материала (для линз, кювет, оптических оконек) использовать стекло вместо тяжелых галогенидов щелочных металлов.

Как ИК-, так и КР-спектроскопия может быть использована для определения структуры и идентификации вещества, а также для ко-

личественного анализа. Мы рассмотрим сначала возможности обоих методов в отношении структурного анализа.



Рис. 3.67. Количественное отлечение ИР-спектрометра с лазерным возбуждением.

Характеристические частоты функциональных групп

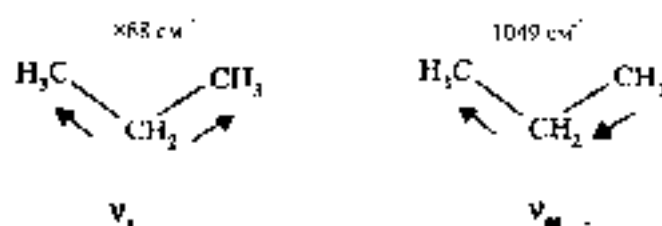
Из теории колебательной спектроскопии известно, что в каждом нормальном колебании, строго говоря, участвуют одновременно все атомы молекулы. Почему же некоторые структурные фрагменты молекул можно идентифицировать на основании характеристических частот их колебаний? Дело в том, что некоторые колебания могут быть локализованы таким образом на некоторых атомах и практически не затрагивать остальную часть остова молекулы. Это наблюдается в тех случаях, когда частоты колебаний группы атомов и остальных атомов сильно различаются между собой. В соответствии с моделью гармонического осциллятора (уравнение (3.60)) такое отличие может иметь место тогда, когда в рассматриваемый структурный фрагмент входят либо атомы, значительно отличающиеся от остальных по своей массе, либо связи со значительно отличающейся *силовой постоянной*.

Взаимодействие колебаний

Можно считать, что если *силовые постоянные* связей различаются на 25% и более, то такие связи колеблются практически независимо друг от друга. Сильные постоянные простейших двойной и тройной C-C-связей различаются как 1 : 2 : 3. Это различие достаточно велико для того, чтобы пренебречь взаимодействием колебаний кратных связей и основного остова и наблюдать в спектре отдельные харак-

тристических частоты колебания кратных связей. Если же колебания отдельных связей взаимодействуют между собой, то в спектрах обычно наблюдается расщепление полосы на две — в области более высоких и более низких частот.

Так, полоса колебаний простой C-C-связи имеет волновое число 993 см^{-1} . При взаимодействии колебаний двух таких связей наблюдается две полосы, соответствующие симметричному и асимметричному валентному колебанию:



Различие в массах колеблющихся атомов не приводит к взаимодействию колебаний, если оно составляет 2 и более раз. По отношению к атому углерода столь сильно отличающейся массой обладают атомы H, S, Cl, Br, I. Атомы O и N по массе достаточно близки к атому C, и если с участием таких атомов колеблется совместно,

Таблица 3.13. Области характеристических частот локализованных колебаний

3700	2500	2100	1900	1500 см^{-1}
X-H		X≡Y	X=Y	
валентные колебания		валентные колебания	валентные колебания	Деформационные колебания, нетривальные колебания, валентные колебания тяжелых атомов

X = C, O, N; Y = C, N

С учетом различий в силовых постоянных связей и массах атомов можно приблизительно очертить отдельные области характеристических частот структурных фрагментов (табл. 3.13). В коротковолновой области $3700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ находятся частоты колебаний связей атома водорода с атомами углерода, кислорода и азота. Затем следует область валентных колебаний тройных, а при еще больших длинах волн — двойных связей. Вышесказанное менее 1500 см^{-1} соответствует равнообратным совместным колебаниям простых связей молекулярного каркаса (*сетчатые колебания*), а также дефор-

мационным колебаниям и валентным колебаниям с участием тяжелых атомов, например, связей углерод-галоген. Характер спектра в этой области, очень богатой полосами, уникален для каждой отдельной молекулы. Поэтому ее часто называют *областью оптических пальцев*.

Типы деформационных колебаний

До сих пор мы рассматривали лишь грубое разделение колебательных процессов на два класса: валентные и деформационные. В свою очередь, деформационные колебания также можно подразделить на несколько классов. Часто к деформационным (в узком смысле слова) относят лишь плоские деформационные колебания, при которых связи колеблются подобно движениям вожниц. На рис. 3.68 изображены и три других типа деформационных колебаний.

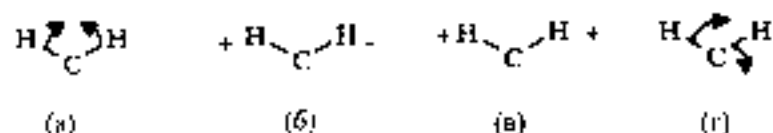


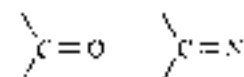
Рис. 3.68. Различные виды деформационных колебаний: (а) — изгибающие, (б) — крутильные, (в) — зонтичные, (г) — маятниковые. Стрелки означают движение в плоскости рисунка, дугки — и — перпендикулярно плоскости рисунка.

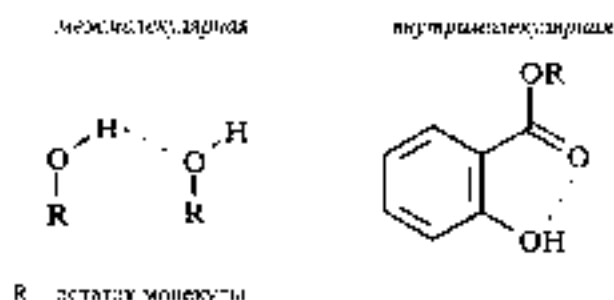
Факторы, влияющие на характеристические частоты

Агрегатное состояние вещества влияет на величины характеристических частот настолько, поскольку при изменении агрегатного состояния изменяются межмолекулярные взаимодействия. Так, для ацетона полоса колебаний связи $C=O$ при переходе из газообразного в жидкое состояние смещается от 1712 до 1718 см^{-1} вследствие некоторой ассоциации полярных молекул ацетона в жидкой фазе. В целом для полярных связей, представленных на рисунке, в полярных растворителях наблюдается смещение полос вследствие взаимодействия с растворителем.

В твердом состоянии может наблюдаться дальнейшее смещение полос — до 10 см^{-1} по сравнению с жидким.

Водородные связи также влияют на положение полос поглощения в ИК-спектрах. С помощью ИК-спектральной можно различить внутри- и межмолекулярные водородные связи.





Полоса колебания свободной OH-связи находится вблизи 3600 см^{-1} . При образовании водородной связи силовая постоянная связи O — H уменьшается, и полоса сдвигается до $3500\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$. Чем прочнее водородная связь, тем ниже частота колебаний. Два типа водородных связей можно легко различить, исследуя растворы вещества различных концентраций. Зависимость частоты колебаний OH-связи от концентрации наблюдается только в случае межмолекулярных водородных связей, поскольку в этом случае при разбавлении уменьшается степень ассоциации молекул. В случае внутримолекулярной водородной связи концентрация раствора не влияет на частоту колебаний.

Положение полосы поглощения может изменяться и под воздействием *лаксиронных эффектов*. Это явление можно легко описать с помощью предельных мезомерных структур молекулы. На рис. 3.69 приведены две предельные мезомерные структуры ацетифенола, замещенного в пара-положении аминогруппой. Рассмотрим, как при таком замещении изменится положение полосы колебаний карбонильной группы. В незамещенном ацетифеноле ее валентное число составляет 1691 см^{-1} . При введе-

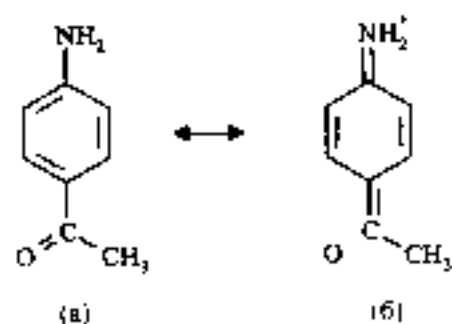


Рис. 3.69. Предельные мезомерные структуры п-амиоацетифенола

нии электронодонорных заместителей таких, как аминогруппа, в распределении электронной плотности преобладает мезомерная форма (b) (рис. 3.69), и кратность связи C — O уменьшается. Частота колебаний этой связи также уменьшается (табл. 3.14).

В случае электроакцепторных заместителей (галогены, нитрогруппа) в структуре молекулы преобладает форма (a), и частота колебаний повышается по сравнению с незамещенным ацетифенолом (табл. 3.14).

На положение характеристических частот оказывают влияние и другие факторы — эффект массы, напряжения в циклах, конформация молекулы.

Влияние массы атома на положение характеристических частот наблюдается особенно отчетливо при замещении атома его более тяжелым изотопом, например, водорода (протия) дейтерием. В соответствии с уравнением (3.60) увеличение массы атома приводит к сдвигу полосы в сторону меньших волновых чисел.

Таблица 3.14. Частоты колебания карбоксильной группы для различных пара-замещенных ацетобензолов.

Заместитель	ν , см^{-1}
аминь	1677
метил	1687
незамещенный	1691
хлор-	1692
бром-	1693
нитри	1700

Влияние напряжений в циклах проявляется, например, в том, что кратные связи в циклических структурах искажены тем сильнее, чем меньше размер цикла. Искажение кратных связей приводит к уменьшению силовых постоянных и частот колебаний. Так, в циклогексене, циклопентене и циклобутене валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ связей наблюдаются при 1646, 1611 и 1566 см^{-1} , соответственно.

Конформационные эффекты обусловлены различным взаимным расположением атомов и атомных групп в различных конформациях молекулы. Классическим примером служит различие в характере (и частотах) колебаний связей в циклогексане — аксиальные связи колеблются параллельно, а экваториальные — почти перпендикулярно оси симметрии молекулы (рис. 3.70).

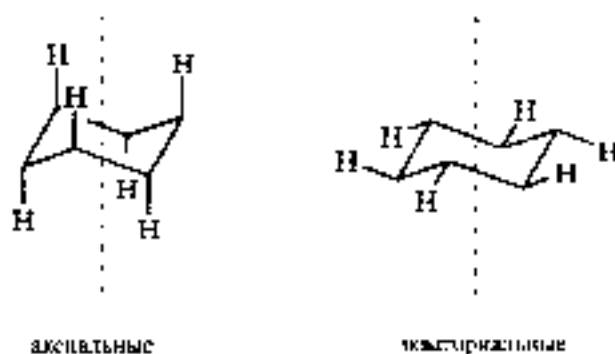


Рис. 3.70. Аксиальные и экваториальные связи в молекуле циклогексана (в конформации «кресло»).

В общем случае для заместителя X в экваториальном положении частота колебаний соответствующей связи выше, чем в аксиальном. Это можно объяснить тем, что для экваториального положения колебание C—X связи накладывается на колебание (растяжение-сжатие) всего остова и, таким образом, распределяется по большому числу атомов. Для аксиальной связи этого не происходит.

Качественный анализ: идентификация веществ и расшифровка структуры

Инфракрасные спектры можно использовать для решения различных задач. Во-первых, на основании ИК-спектра можно установить *природу* вещества. Для этого следует сравнить экспериментальный спектр неизвестного вещества со спектрами, имеющимися в спектральной библиотеке. В разделе 6.3 обсуждаются критерии сходства различных спектров.

Во-вторых, ИК-спектры позволяют выяснить, отвечает ли строение вещества предлагаемой формуле, а также выбрать среди нескольких структур наиболее вероятную. Наконец, можно даже предложить структуру вещества, о котором вообще ничего не известно заранее. При *исследовании структуры* веществ методом ИК-спектроскопии необходимо придерживаться следующих основных положений.

- Для регистрации ИК-спектра следует использовать чистое вещество.
- Всякая полезная любая дополнительная информация о веществе: значение молярной массы, элементный состав и т.д.
- Отсутствие полосы в некоторой области частот — весьма надежное доказательство того, что соответствующий структурный фрагмент в молекуле отсутствует. Однако наличие полосы еще не свидетельствует, что в молекуле имеется данная группа.
- Для рассматриваемой группы следует найти все ее характеристические спектральные полосы.
- Не все полосы ИК-спектра одинаково информативны. Необходимо в первую очередь исследовать полосы в тех областях спектра, где их мало.

- Достоверное отнесение структуры возможно лишь тогда, когда все характеристические полосы идентифицированы и имеется спектр аналогичной построенного соединения для сравнения.

Для расшифровки молекулярной структуры можно использовать различные таблицы положений характеристических частот. Классическими являются таблицы Колтупа. Необходимо иметь в виду, что ни один метод, включая ИК-спектроскопию, не может дать исчерпывающей информации о структуре вещества. Поэтому по возможности следует использовать сочетание нескольких методов. В первую очередь необходимо (возможно, методом перебора) определить, к какому классу соединений относится исследуемое вещество, а затем более детально изучать его функциональный состав.

Основные классы органических соединений. Насыщенные, ненасыщенные и ароматические соединения можно различить на основании характеристических частот валентных колебаний C–H, C=C- и C≡C-связей, а также изгибных деформационных колебаний C–H-связей (табл. 3.15).

Таблица 3.15. Типичные области ИК-спектра, применяемые для идентификации классов органических соединений

Колебания	Класс веществ	ν , см ⁻¹
C–H, валентные	алифатические	2800–3000
C–H, валентные	ненасыщенные	3000–3100
C–C-, валентные	алкены	1630–1680
C=C-, валентные	ароматические	1500–1600
C≡C-, валентные	алкины	2100–2260
C–H, изгибные	алкены, ароматические	700–1000

Наличие полос валентных колебаний C–H-связей в области 2800–3000 см⁻¹ свидетельствует об алифатическом характере вещества. Для непредельных соединений эти полосы находятся обычно в области 3000–3100 см⁻¹. Олефины обладают характерными полосами при 1630–1680 см⁻¹. Для ароматических соединений обычно наблюдаются две полосы в областях 1600 и 1500 см⁻¹, а часто и дополнительная полоса при 1580 см⁻¹.

Частота полосы изгибных вращательных деформационных колебаний в области 700–1000 см⁻¹ позволяет получить информацию о природе заместителя в непредельном или ароматическом соединении (рис. 3.71).

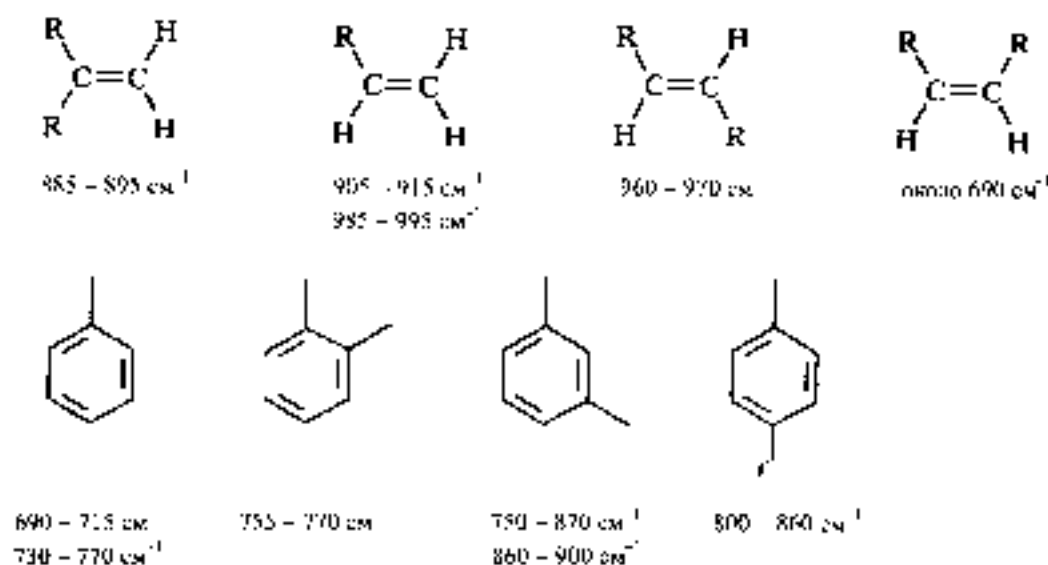


Рис. 3.71. Частоты зонных деформационных колебаний для различных замещенных алкенов и ароматических соединений.

Функциональные группы. После отнесения вещества к тому или иному классу следует более детально изучить полосу, приписанную функциональным группам. Так, наличие полосы колебаний O-H группы при $3200 - 3650 \text{ cm}^{-1}$ позволяет отнести вещество к спиртам, фенолам или карбоновым кислотам. Наличие полосы карбонильной группы в области 1700 cm^{-1} свидетельствует о том, что это вещество — альдегид, кетон, сложный эфир или карбоновая кислота (табл. 3.16). Ввиду наличия множества вариантов отнесения полос следует перебрать все возможные структуры. Классическим способом областей характеристических частот являются корреляционные таблицы Коулсона (рис. 3.73). Для более детального отнесения можно использовать компьютерные системы интерпретации ИК-спектров, рассматривающие все важнейшие характеристики спектров в их взаимосвязи.

Таблица 3.16. Типичные области частот колебаний функциональных групп

Функциональная группа	$\nu, \text{ cm}^{-1}$	Интенсивность
O-H	3200-3650	переменная
N-H	3300-3500	средняя
C-O	1050-1300	сильная
C=O	1650-1760	сильная
NO ₂	1300-1370	сильная

В качестве примера рассмотрим отнесение полос в ИК-спектре фенола, приведенном на рис. 3.72. Полосу в области $3000-3100\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям ароматической С—Н-связи. Редко выраженные полосы валентных колебаний С—С-связей в области $1500-1600\text{ см}^{-1}$, также полосы внутренних колебаний при 700 см^{-1} свидетельствуют об ароматическом характере соединения. Этот вывод подтверждается и наличием полос между 1000 и 1200 см^{-1} , которые можно отнести к маятниковым колебаниям связей С—Н. О наличии гидроксильной функциональной группы свидетельствуют полосы валентных колебаний связей О—Н при 3400 см^{-1} и С—О при 1220 см^{-1} . Полосу при 1380 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям связи О—Н.

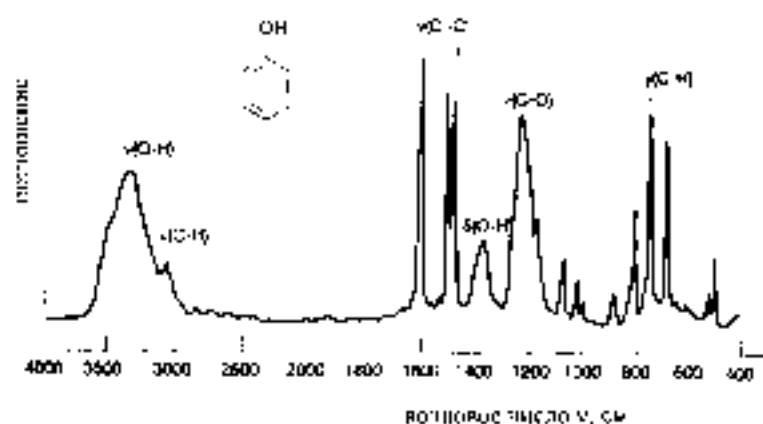
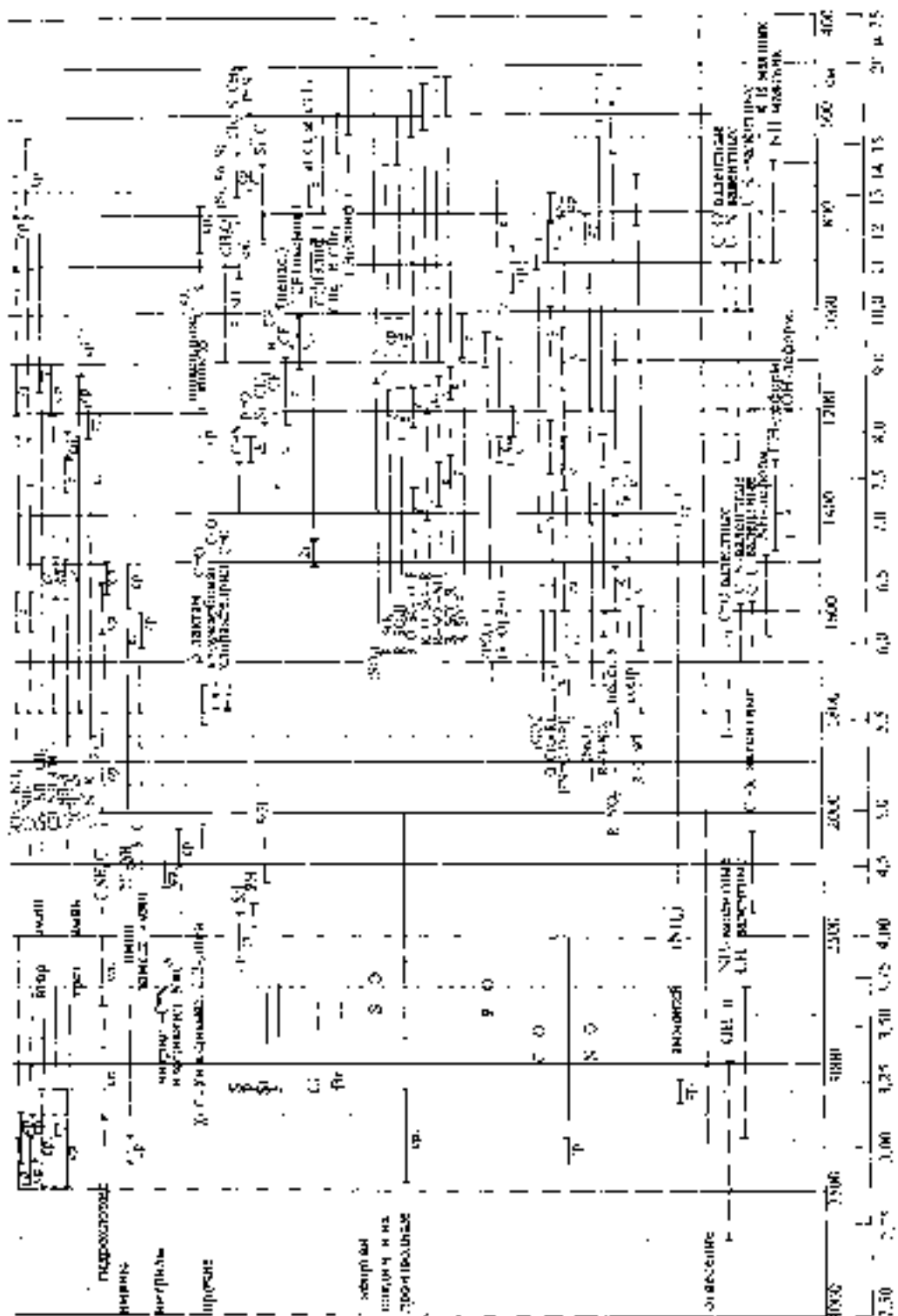


Рис. 3.72. ИК-спектр фенола.

Величина волнового числа, равная 1220 см^{-1} , однозначно свидетельствует о том, что гидроксильная группа является фенольной. У спиртов эта полоса находится в более длинноволновой области ($1050-1150\text{ см}^{-1}$). Из значения волнового числа маятникового колебания (ν) С—Н-связи, лежащего между 700 и 750 см^{-1} , можно заключить, что бензольное кольцо содержит только один заместитель (ср. рис. 3.71). Характер замещения бензольного кольца можно установить также, изучая полосы комбинированных колебаний в области $1650-2000\text{ см}^{-1}$. На рис. 3.72 они мало заметны. Однако они хорошо проявляются при увеличении концентрации вещества или чувствительности и регистрации спектра, их структура соответствует монозамещенному ароматическому соединению (рис. 3.74).

Часто ИК- и КР-спектры дают взаимодополняющую информацию. На рис. 3.75 приведены спектры обоих типов для транс-1,2-дихлорэтилена. В ИК-спектре наблюдаются симметричные, а в КР-спектре — антисимметричные колебания.



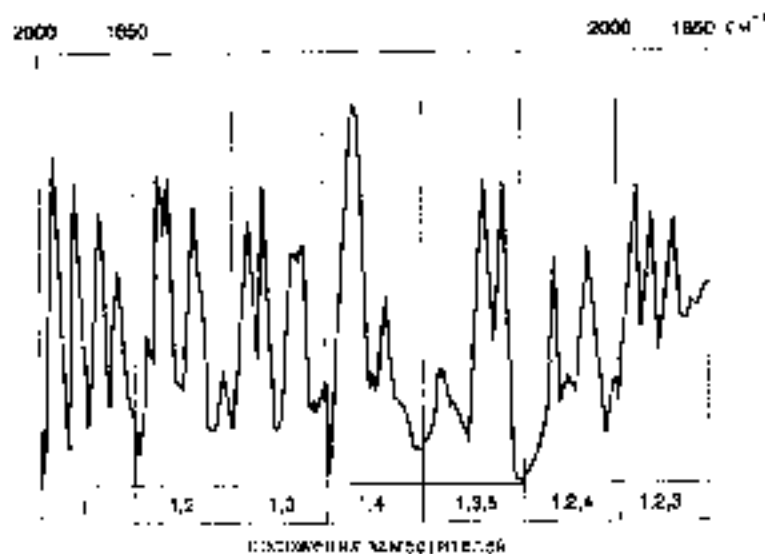


Рис. 3.74. Полосы комбинационных колебаний для ароматических соединений различной замещенности.

Ближняя инфракрасная область

Спектральная область $4000\text{--}12500\text{ см}^{-1}$ ($2500\text{--}800\text{ нм}$) называется ближней инфракрасной областью. В ней наблюдаются и полосы обертонов и комбинационных колебаний, особенно с участием N–H-, O–H- и C–H-связей.

Волновые числа обертона и основного колебания связаны следующим образом:

$$\nu_1 = \nu_0(1 - \nu_0/k), \quad (3.75)$$

- где ν_0 — волновое число $(n-1)$ -го обертона,
 ν — колебательное квантовое число,
 ν_0 — волновое число основного колебания,
 k — константа ангармоничности.

Последняя учитывает то обстоятельство, что частоты колебаний обертонов не строго кратны частоте основного колебания, а несколько меньше. Экспериментально определенные значения волновых чисел валентных колебаний C–H-связей в молекуле хлороформа приведены в табл. 3.17.

В принципе возможно составить таблицу относительных частот и для ближней ИК-области, но лишь для X–H-связей (X – N, O, C). В отличие от средней ИК-области, спектра в ближней ИК-области не позволяют сделать полных выводов о строении вещества.

С точки зрения техники эксперимента ближняя ИК-область очень удобна, поскольку здесь можно применять в качестве материала для

ни воспроизвести и точно измерить. Наконец, уровень рассеянного излучения в ИК области значительно выше, чем в УФ- или видимой.

Тщательная градуировка с использованием стандартных образцов, применение современной аппаратуры позволяют в какой-то мере преодолеть эти трудности и использовать ИК-спектроскопию для количественного анализа. С помощью методов многоканальной спектроскопии и многомерной градуировки (раздел 6.3) удается даже проводить достаточно сложные анализы: определение отдельных ароматических углеводородов, прямое (инициальное) определение глюкозы в сыворотке крови, определение различных загрязнителей воздуха – CO, ацетона, этиленоксида или хлорформа.

Для анализа жидких органических веществ (в том числе растворов) используют кюветы из галогенидов щелочных металлов. Для анализа водных растворов (в частности, таких, как плазма крови) необходимо использовать метод ИИВО (см. рис. 3.64).

Особое большое значение для количественного анализа при обрета **ближняя ИК-область**. Для обработки данных здесь широко используют современные методы хемометрики: регрессию на главных компонентах (РСН), блочный, или дробный, метод наименьших квадратов (БМК, PLS; см. раздел 6.3). Таким способом можно, например, определять с погрешностью порядка 2% содержание жиров или влаги в продуктах питания (рис. 3.76), белка в зерне и т.д. При этом измерения обычно проводятся в отраженном свете, а полученные значения интенсивностей диффузного отражения R преобразуют с помощью функции Кубеки–Мулки (уравнение (3.84)).

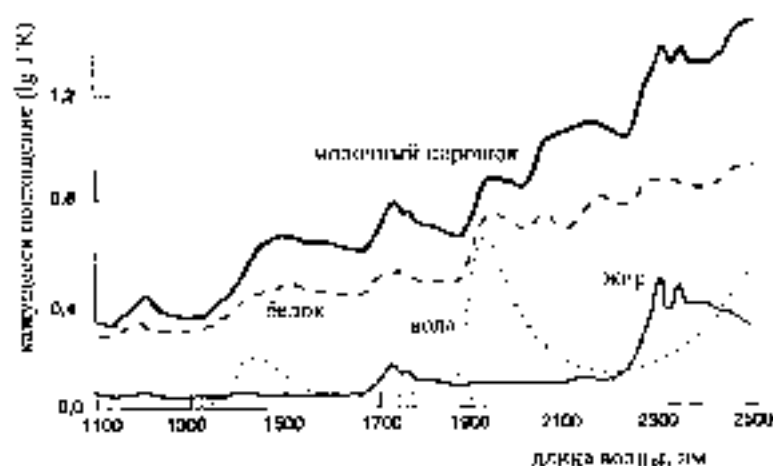


Рис. 3.76. Определение содержания белка, воды и жира в молочном сгустке по спектрам диффузного отражения в ближней ИК-области.

Методом спектроскопии в ближней ИК-области можно непосредственно определять октановое число бензина, поскольку оно прямо коррелирует с интенсивностью обертоновых колебаний метильных, метиленовых и фенольных групп в этой области спектра (рис. 7.29).

3.3.2. УФ-видимая спектроскопия: возбуждение валентных электронов молекулы

Электронные спектры молекул

В предыдущих разделах мы рассматривали два явления, связанные с возбуждением атомов и молекул: возбуждение вращательных и колебательных энергетических состояний молекул под действием инфракрасного излучения и возбуждение электронных состояний валентных электронов атомов под действием УФ- и видимого излучения.

Для возбуждения валентных электронов молекул также необходимо излучение, лежащее в УФ-видимой области. Энергии такого излучения достаточно для того, чтобы одновременно возбудить колебательные и вращательные состояния молекул. Разделение УФ-видимой области спектра на диапазоны показано на рис. 3.77. При длинах волн ниже 190 нм начинает интенсивно поглощать кислород воздуха; работа в этом диапазоне возможна лишь в вакууме. Поэтому диапазон 100–200 нм называют вакуумной УФ-областью. В дальнейшем мы его рассматривать не будем. Энергии УФ-излучения вакуумной области достаточно для того, чтобы выбить электрон из молекулы. На этом явлении основан метод фотоэлектронной спектроскопии, рассматриваемый в разделе 8.2.

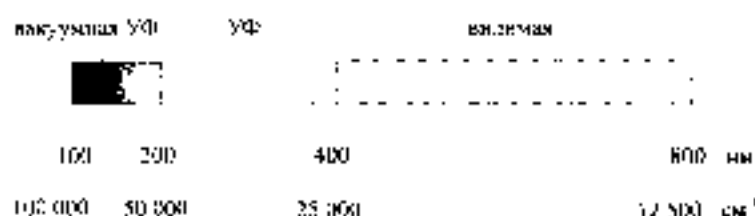


Рис. 3.77. УФ-видимая область электромагнитного спектра.

Человеческий глаз восприимчив лишь к излучению видимого диапазона. Окраска различных предметов обусловлена тем, что они поглощают видимое излучение некоторых длин волн и отражают (или пропускают, если речь о прозрачных телах) излучение при всех остальных длинах волн. Поэтому наблюдаемая окраска представляет собой цвет, дополнительный к цвету поглощаемого излучения (табл. 3.18).

Таблица 3.18. Дополнительные цвета в видимой области спектра.

Поглощаемая длина волны, нм	Цвет	дополнительный цвет
400–435	фиолетовый	желто-зеленый
435–480	синий	желтый
480–490	голубой	оранжевый
490–500	зелено-голубой	красный
500–560	зеленый	пурпурный
560–580	желто-зеленый	фиолетовый
580–595	желтый	синий
595–610	оранжевый	голубой
610–750	красный	зелено-голубой

Электронные переходы

Светнопоглощение молекул в УФ-видимой области связано с возбуждением валентных электронов, находящихся в различных состояниях: n -, σ -, π -электронов (обычно в органических соединениях), d -, f -электронов (в ионах металлов), а также с электронными переходами с переносом заряда (в комплексных соединениях).

Разделение молекулярных орбиталей на σ -, π - и n -орбитали связано с различным характером распределения электронной плотности. Для σ -орбиталей электронная плотность распределена симметрично относительно оси, связывающей ядра атомов. π -Орбитали характеризуются симметрией относительно плоскости, проходящей через два или более ядер. σ - и π -Орбитали могут быть связывающими или разрыхляющими. n -Орбитали локализованы на атомах. Они являются несвязывающими. В отличие от связывающих орбиталей, для них не существует парной разрыхляющей орбитали. В качестве примера на рис. 3.78 приведено распределение электронной плотности для некоторых орбиталей двухатомной молекулы.

Для молекулярных электронных переходов также справедливы определенные правила отбора. Они связаны с изменением спина состояния, симметрией молекулярных орбиталей, колебательных квантовых чисел (принцип Франка-Кондона) и другими факторами. Более подробно об этом можно прочитать в учебниках по квантовой химии. Пример действия правила отбора, связанного с изменением спина, будет рассмотрен в разделе, посвященном флуоресценции (3.3.3).

Для нас представляют интерес возможные переходы $n\pi$ -, $\sigma\pi$ - и $\pi\pi$ -электронов, изображенные на рис. 3.79.

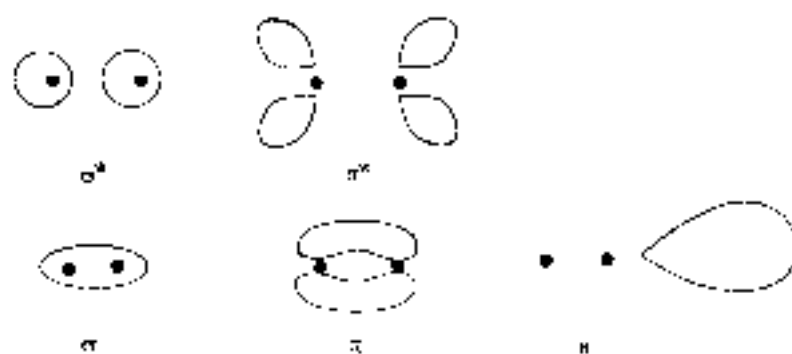


Рис. 3.78. Распределение электронной плотности для связывающих σ -, π -разрыхляющих σ^* -, π^* - и несвязывающих n -орбиталей. Шелтые и белые рихманые области характеризуют симметрично сдвинутые ступорные илановые функции.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Переходы связаны с самыми большими изменениями энергии. Они наблюдаются главным образом в вакуумной УФ-области (например, для насыщенных углеводородов). Коротковолновая полоса поглощения молекулы C_2H_4 лежит при 125 нм. Гомологи метана поглощают в более длинноволновой области, поскольку для возбуждения электронной связи $\text{C}-\text{C}$ требуется меньше энергии, чем для связи $\text{C}-\text{H}$. Поскольку измерения при длинах волн меньше 190 нм возможны только с применением специальных вакуумных спектрометров, для аналитической практики $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы представляют незначительный интерес.

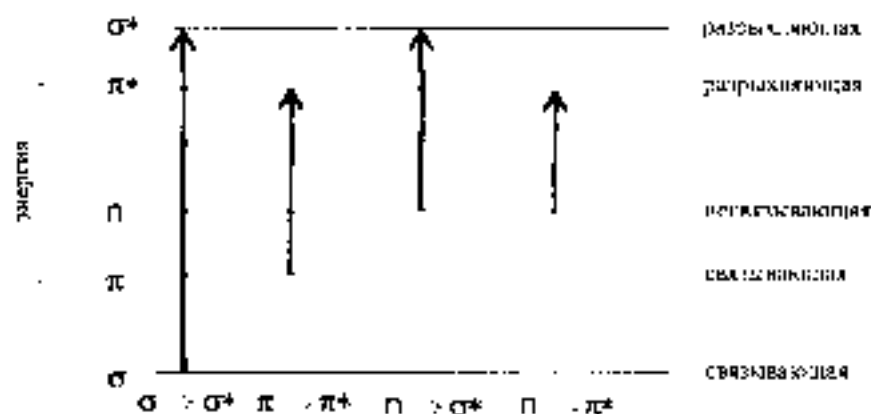


Рис. 3.79. Электронные переходы в молекуле с участием n -, σ -, π - π^* -электронов.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Переходы наблюдаются в более длинноволновой области спектра по сравнению с $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходами. Знаковые длины волн в максимуме поглощения зависят от характера связи гетероатома

и его электроотрицательности. В табл. 3.19 приведены характеристики некоторых полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ переходов

Таблица 3.19. Характеристики полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов для молекул, содержащих гетероатомы

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$, $\text{л моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
H ₂ O	167	1480
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ OH	184	130
CH ₃ NH ₂	213	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

Чтобы различить $n \rightarrow \sigma^*$ - и $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, можно использовать влияние протонирования гетероатома (например, азота) в кислых средах. При этом полоса $n \rightarrow \sigma^*$ перехода исчезает, поскольку присоединенный протон блокирует свободную электронную пару гетероатома.

$n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы имеют для аналитической химии наибольшее значение. Они находятся в наиболее длинноволновой области и имеют наибольшую интенсивность (вероятность перехода) по сравнению с переходами всех других типов. Рассмотрим сначала молекулу с изолированной π -связью. Электроны π -связей более легко возбуждаемы, чем электроны σ -связей. Так, для этилена полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода лежит при 162 нм.

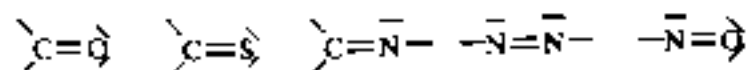


Рис. 3.80. Хромофорные группы, обуславливающие $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходы.

Замещение водорода в молекуле этилена алкильным радикалом приводит к *батохромному* (в длинноволновую область) сдвигу полосы поглощения. Типичные группы-хромофоры (носители окраски) приведены на рис. 3.80. Для этих групп наряду с $\pi \rightarrow \pi^*$ -наблюдаются и $n \rightarrow \pi^*$ -переходы, обусловленные наличием свободных электронных пар на атомах кислорода, азота и серы. Полосы $n \rightarrow \pi^*$ переходов находятся в более длинноволновой области, чем $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов (см. схему электронных уровней на рис. 3.79), однако имеют меньшую интенсивность. Так, для карбонильной группы максимум основной полосы поглощения, обусловленной $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, лежит при длине волны менее 200 нм. На ней присутствует плечо

при 270–280 нм, связанное с $n \rightarrow \pi^*$ -переходом. Его интенсивность составляет около 1% от интенсивности в максимуме полосы.

С помощью соответствующего сочетания хромофорных групп можно достичь столь значительного bathochromного сдвига, что поглощение будет наблюдаться в видимой области. В табл. 3.20 приведены примеры хромофорных групп с длинноволновыми полосами поглощения $n \rightarrow \pi^*$ переходов.

Таблица 3.20. Характеристики полос $n \rightarrow \pi^*$ переходов для некоторых хромофорных групп.

Группа	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
>C=N	240	100
>C=O	280	20
N=N	350	12,6
>C=S	400	10
-N=O	660	20

Приведенные в табл. 3.20 величины следует рассматривать лишь как ориентировочные. Точные значения длины волны и молярных коэффициентов поглощения зависят от конкретных заместителей и природы растворителя. В общем случае для $n \rightarrow \pi^*$ -переходов с ростом полярности растворителя наблюдается *гипсохромный* (в коротковолновую область), а с уменьшением полярности — bathochromный сдвиг полосы поглощения (табл. 3.21).

Таблица 3.21. Наиболее распространённые растворители для УФ-видимой спектроскопии (расположены в порядке возрастания полярности) и их коротковолновые границы прозрачности.

Растворитель	Граница прозрачности, нм
н-гексан	195
хлороформ	240
диэтиловый эфир	200
этанол	200
вода	185

Из теории сдвигения молекул известно, что сдвиг полос поглощения в длинноволновую (вплоть до видимой) область особенно значителен, если отдельные хромофорные группы находятся в сопряжении друг с другом. Для изолированных двойных связей (например, в 1,5-гексадиене) полоса поглощения практически не смещается, а ее интенсивность близка к сумме интенсивностей соответствующих

отдельных полос. При сопряжении же наблюдается bathochromный сдвиг — тем более значительный, чем больше двойных связей находится в сопряжении. Например, для триалкенов (гексадиенов) он выражен сильнее, чем для диалкенов (бутадиенов).

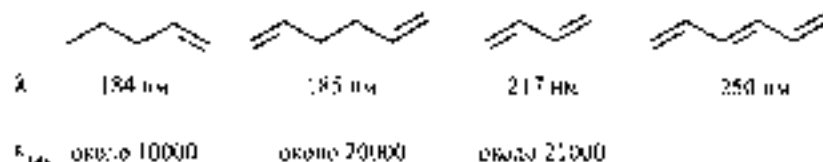


Рис. 3.81. Влияние сопряжения хромофорных групп (на примере двойных связей в алкенах — пентаен, 1,5-гексадиен, 1,3-гексадиен, 1,3,5-гексатриен) на оптические характеристики

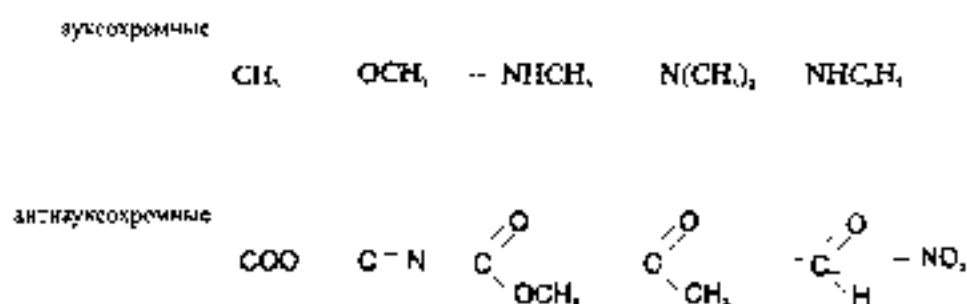


Рис. 3.82. Ауксохромные и антиауксохромные группы в УФ-видимой спектрологии

Дополнительный bathochromный сдвиг возникает при сопряжении хромофорных групп с электронодонорными (ауксохромы) или электроноакцепторными (антиауксохромы) группировками (рис. 3.82). Влияние этих группировок очень хорошо прослеживается на примере ароматических соединений (табл. 3.22).

Рассмотрим спектр поглощения бензола в УФ-области, приведенный на рис. 3.83. Он имеет три полосы. Самая длинноволновая (255 нм) имеет наибольшую интенсивность ($\epsilon \approx 200$ л·моль⁻¹·см⁻¹), так как обусловлена запрещенным $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом. Этот переход становится возможным только в результате взаимодействия с колебательными уровнями энергии. Сдвигаясь в сторону более коротко выраженной колебательную структуру. В области около 200 нм наблюдается еще одна, более интенсивная ($\epsilon \approx 8000$ л·моль⁻¹·см⁻¹) полоса. Третья, самая интенсивная полоса ($\epsilon \approx 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹) отвечает разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу.

Оба типа заместителей, ауксохромные и антиауксохромные, вызывают bathochromный сдвиг (табл. 3.22). Часто влияние заместителей

проявляется не просто в изменении электронной плотности на отдельных атомах, но в удлинении цепочки сопряжения.

Таблица 3.22. Существование максимумов поглощения в замещенных бензолах (в водных растворах)

Заместитель	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
отсутствует	255	204
CH ₃	261	225
Cl	263	130
OH	270	1150
CN	271	1000
COOH	273	270
NH ₂	280	1430

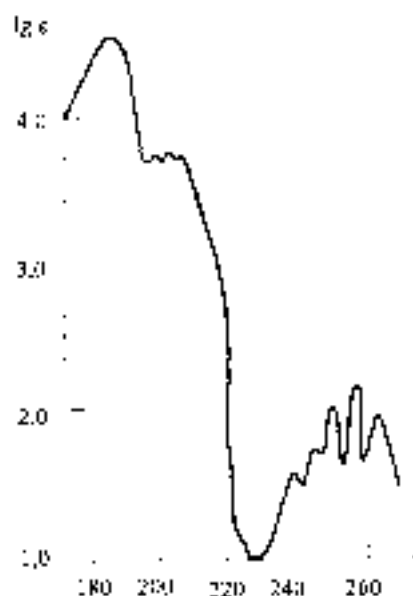


Рис. 3.83. Спектр поглощения бензола в УФ-области. Показатель lg ε перед каждой по осью ординат в виде десятичной дробной части коэффициента поглощения.

Структуру интенсивно окрашенных, содержащих длинные сопряженные системы соединений, таких, как трифенилметановые или азо красители, мы обсудим в разделе, посвященном органическим реагентам.

В УФ-видимой области можно наблюдать и волны обусловленные *переходами d- и f-электронов*. Их описание основано на теории кристаллического поля (см. учебники по неорганической химии) и квантовохимических моделях. Для *d-d*-переходов в комплексах ионов металлов максимальные возможные величины молярных коэффициентов поглощения составляют лишь 10^3-10^4 л·моль⁻¹·см⁻¹.

Для аналитической химии особенно важны соединения, имеющие в своем спектре **полосы переноса заряда**. Они возникают при взаимодей-

ствии атомов-донора и акцептора электронов. Типичными примерами могут служить многие комплексы ионов металлов с органическими реагентами, например, ион Fe^{2+} (акцептор электронов) с 1,10-фенантролином (донор электронов). Для таких полос молярные коэффициенты поглощения достигают значений 10^4 и выше.

Поэтому комплексы с переносом заряда очень целесообразно использовать для фотометрического определения металлов (см. раздел, посвященный количественному анализу).

Аппаратура

С принципиальной точки зрения аппаратура для спектроскопии в УФ-видимой области вполне соответствует общей блок-схеме (рис. 3.4). В качестве источников излучения в УФ-области используют главным образом деутериевые, а в видимой — вольфрамовые или (в последнее время все чаще) галогеновые лампы.

Для монохроматизации света можно использовать самое простое устройство — светофильтр. В высококачественных регистрирующих спектрофотометрах преобладают дифракционные решетки (1200 штрихов на миллиметр).

Измерение светопоглощения

Методом спектроскопии в УФ-видимой области измеряют, главным образом, жидкие среды. При измерениях в видимой области образцы можно помещать в стеклянные кюветы. В УФ-области стекло обладает собственным поглощением, поэтому там необходимо использовать кюветы из кварца.

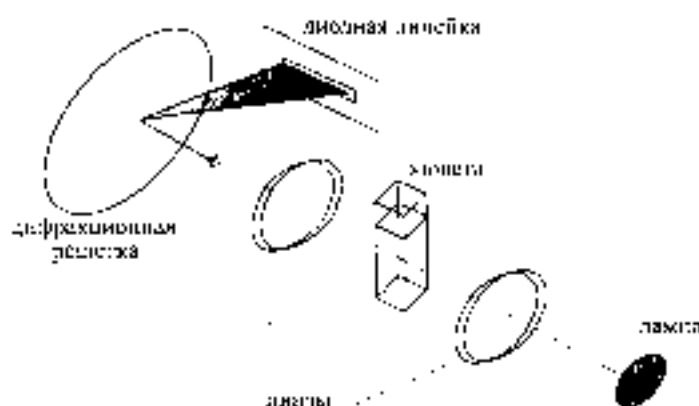


Рис. 3.84. Ход лучей в спектрофотометре с диодной линейкой.

В качестве детектора используют ФЭУ, а в некоторых случаях — фотоэлементы. В фотометрах с быстрой регистрацией применяют массивы фотоэлементов или фотодиодов (диодные линейки). Отличие таких приборов от обычных состоит в способе облучения образца и детектора (рис. 3.84). Раствор образца облучают полихроматическим светом и лишь затем разделяют его с помощью дифракционной решетки (обычно гексаграфической). Полученный световой

лучок направляют на детектор — диодную линейку. Во избежание возможных фотохимических реакций следует облучать пробу только непосредственно во время измерений.

При использовании многоканальной регистрации время записи спектра лимитировано только скоростью считывания показаний диодов, а разрешение достигает от 1 до 5 нм. Весь спектр в области 200–800 нм можно записать за 0,1 с. Для улучшения отношения сигнал/шум спектр записывают несколько раз и усредняют результаты.

Аппаратурные погрешности измерений могут сильно различаться для приборов разных классов качества. Можно показать, что относительная погрешность измерения концентрации (выраженная в форме относительного стандартного отклонения s_r/c) связана с величиной пропускания T и его стандартным отклонением s_T следующим образом:

$$\frac{s_r}{c} = \frac{0,434 s_T}{T \lg T} \quad (3.76)$$

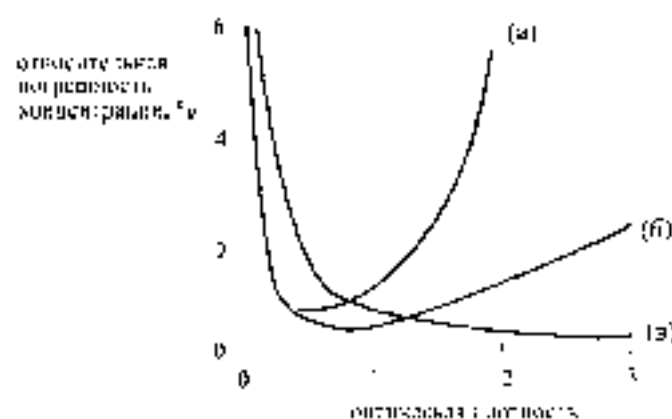


Рис. 3.85. Зависимость относительной погрешности определения концентрации (в процентах, согласно уравнению (3.76)) от величины оптической плотности. (а) $s_r/c = a$, (б) $s_r/c = a/(T^2 + T)^{-2}$, (в) $s_r/c = a/T$, a_1 и a_2 — константы.

Таким образом, относительная погрешность определения концентрации зависит от величины пропускания T и абсолютной погрешности ее измерения s_T ; последняя, в свою очередь, может изменяться с изменением величины пропускания. На рис. 3.85 приведены примеры зависимости относительной погрешности измерения концентрации для случаев, когда погрешность пропускания постоянна (кривая (а)) и переменна (кривые (б), (в)). Случай (а) характерен для обычных спектрофотометров с ограниченной измерительной шкалой при больших значениях темновых токов или высоких

коэффициентах усиления. Случай (б) соответствует более высококачественным приборам, использующим детекцию на основе счета фотонов. Случай (в) наблюдается, в частности, при неточной установке кюветы в кюветном отделении или при наличии некоторых специфических приборных шумов.

Измерения в отраженном свете

При исследовании непрозрачных образцов вместо кюветы используют устройство для измерения *отраженного света*. На рис. 3.86 показаны два таких устройства. В первом случае (а) образец облучают световым потоком под углом 45° к его поверхности, а отраженный свет измеряют в направлении, перпендикулярном поверхности образца. Во втором случае (б) используют фотометрическую сферу. Здесь световой поток падает на образец перпендикулярно его поверхности, затем многократно отражается по всем направлениям и, наконец, попадает на детектор. В качестве образца сравнения используют сильно рассеивающий неполошающийся материал, например, порошок сульфата бария или оксида магния.

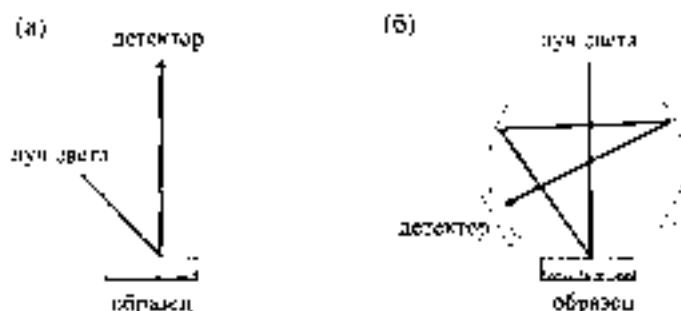


Рис. 3.86. Устройства для спектрометрических измерений в отраженном свете. (а) — облучение пробы под углом 45° , измерение — под углом 90° к вертикали. (б) — измерение с помощью фотометрической сферы.

Количественный анализ

Изучение ослабления светового потока при прохождении его через поглощающую среду уже было рассмотрено ранее в разделе, посвященном ИК-спектроскопии (см. рис. 3.52). В УФ-видимой области наблюдаются те же процессы. Некоторая часть света (I_A) поглощается образцом, другая (I_B) — отражается на границах раздела сред. Возможны также потери света за счет рассеяния (I_C) и поглощения материалом кюветы (I_{AK}). В результате интенсивность света, прошедшего через кювету (I), меньше, чем интенсивность падающего света (I_0).

Потери света на счет рассеяния, отражения и поглощения материалом кюветы (а также растворителем) можно скомпенсировать, проводя измерения относительно раствора сравнения — кюветы, содержащей только растворителя. Поскольку в УФ-видимой спектральной области толщина поглощающего слоя значительно выше, чем в ИК-спектроскопии, и составляет обычно 1–50 мм, толщину кювет можно строго выдерживать и надежно скомпенсировать все эффекты, связанные с прохождением света.

Мерой светопропускания служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

Пропускание:

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ или } T[\%] = \frac{I}{I_0} \cdot 100. \quad (3.77)$$

Оптическая плотность:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (3.78)$$

Если раствор образца совсем не поглощает света, пропускание равно 100%, а оптическая плотность — нулю. При полном поглощении света пропускание равно нулю, а оптическая плотность — бесконечности. Чтобы измерять величины пропускания между 0 и 100%, спектрофотометр перед измерениями калибруют по этим двум предельным значениям.

Закон Ламберта–Бера

Исследования Бугера (1698–1758) и Ламберта (1728–1777) показали, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора поглощающего вещества от его молярной концентрации установил Бер (1825–1863). Закон, объединявший в себе обе эти зависимости, называется законом Ламберта–Бера или Бугера–Ламберта–Бера. Применительно к спектрофотометрии в УФ-видимой области спектра его записывают следующим образом:

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c, \quad (3.79)$$

где $\varepsilon(\lambda)$ — молярный коэффициент поглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при длине волны λ , d — толщина кюветы (см), c — концентрация поглощающих частиц (моль/л).

Наблюдаемые отклонения от закона Ламберта–Бера могут быть вызваны следующими причинами.

помощи подходящего реагента. Для этого используют как неорганические, так и органические реагенты.

Неорганические реагенты иногда применяют для определения ионов металлов. Для количественного анализа можно в ряде случаев использовать те цветные реакции, которые применяются в качественном анализе (раздел 2.4): образования синего аммиаката меди, красного роданидного комплекса железа (III), желтого пероксидного комплекса титана.

Во всех случаях окраска продукта обусловлена, как правило, $d \rightarrow d^*$ электронными переходами иона металла. Она не очень интенсивна: молярные коэффициенты поглощения не превышают $1500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Поэтому соответствующие методики применяют лишь для определения высоких содержаний.

Исключение составляют методы определения фторфора, мышьяка и кремния с использованием гетерополиоксидот. Желтые и палочка-емые их восстановлением синие формы гетерополиоксидот характеризуются высокими молярными коэффициентами поглощения (для фторфоромолибденовой кислоты — порядка $16000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и могут быть использованы даже для определения следовых количеств. Синие формы содержат Mo(VI) и Mo(V) одновременно, например, в составе ионов $[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_2]^{4-}$ или $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_2]^{3-}$.

Значительно более важную роль играют **органические реагенты**. К настоящему времени предложено уже около 7500 органических реагентов для фотометрического анализа, однако не все они реально применяются на практике. Окраска комплексов ионов металлов с органическими реагентами может быть обусловлена электронными $n \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в молекулах лигандов, а также переходами с переносом заряда.

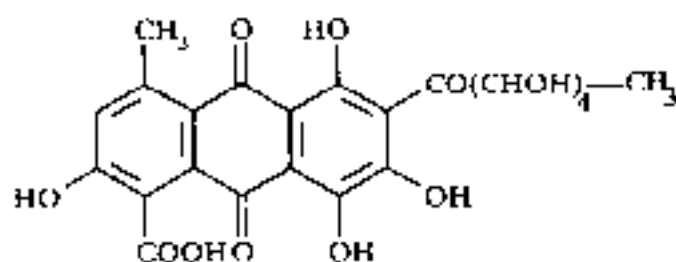


Рис. 3.88. Карминовая кислота — реагент для фотометрического определения бора.

Необходимое условие применимости органического реагента — достаточна высокая *увеличиваемость* образующегося комплекса. Кроме того, для обеспечения полноты комплексообразования используют *избыток* реагента. Для фотометрии широко используются

полидентатные лиганды, образующие хелатные и оттого особенно устойчивые комплексы с металлами. Для достижения достаточной чувствительности различие в окраске между комплексом и свободным реагентом (контрастность реакции) должна быть достаточно велика. В табл. 3.23 приведены наиболее распространенные органические реагенты для фотометрического определения металлов.

Примером фотометрического определения неметаллов может служить определение бора по окраске его комплекса с карминовой кислотой ($\lambda = 610 \text{ нм}$).

Таблица 3.23. Органические реагенты для фотометрического определения металлов.

Доноры атомы	Реагент	Структурная формула	Определяемые ионы
N	1,10-фенантролин		Fe^{2+} , Cu^{+}
S	Диацетилдиглицирбанат		Cu^{2+} , Ni^{2+}
O	Ализарин S		Al^{3+}
N S	Дитион		Bi^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Hg^{2+}
N-O	8-Оксохинолин		Fe^{3+} , Mo(VI) , V(V)
	Пиридил-azo-резорин (ПАР)		Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cu^{+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , V(V)

Чувствительность фотометрического анализа

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии применяется главным образом для определения средних и низких содержаний. Пределы обнаружения зависят от значения молярного коэффициента

поглощения фотометрируемого соединения, а также от величины фонового сигнала (сигнала контрольного опыта). Последняя, в свою очередь, определяется чистотой применяемых реагентов и наличием загрязнений, поступающих извне. При молярном коэффициенте поглощения порядка 40000, величине оптической плотности 0,010 и толщине кюветы 1 см можно, в соответствии с законом Ламберта-Бера, определять концентрации порядка $2 \cdot 10^{-7}$ М. Если принять молярную массу определяемого компонента равной 50, то это соответствует массовой концентрации порядка 10 нг/мл.

Селективность фотометрического анализа

По сравнению с атомно-абсорбционным анализом фотометрический метод сам по себе значительно менее селективен. Существует лишь очень небольшое число специально синхронизированных реагентов, селективно взаимодействующих с одним определенным ионом металла. В то же время есть много способов, позволяющих значительно улучшить селективность фотометрических определений. Это достигается выбором необходимого диапазона pH, применением маскирующих реагентов, сочетанием фотометрического анализа с методами разделения, например, экстракцией (экстракционная фотометрия), либо применением специальных математических методов анализа многокомпонентных систем.

Влияние величины pH на полноту протекания реакций мы уже обсуждали в разделе, посвященном классическим методам анализа (см. рис. 2.24). Некоторые *маскирующие реагенты*, применяемые в фотометрии, приведены в табл. 3.24. Сочетание определений с *методом разделения* — экстракцией, ионообменной хроматографией обсуждается в соответствующих разделах (2.6, 5.3.2).

Таблица 3.24. Наиболее распространенные маскирующие реагенты для фотометрического анализа.

Маскируемый ион	Маскирующий реагент
Fe^{3+}	F^- , PO_4^{3-} — цитрат, тартрат, CN^-
Ni^{2+}	CN^- , SCN^- , NH_3
Ti(IV)	SO_4^{2-} , F^- , H_2O_2
Al^{3+}	F^- , OH — цитрат, триэтанолламин
Ag^+	Cl, Br, I, CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3

Рассмотрим кратко основные принципы качественного многокомпонентного анализа. Более общий хемометрический подход к этой проблеме обсуждается в разделе 6.3.

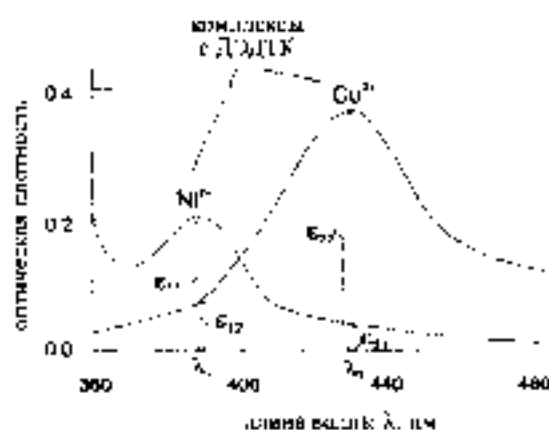


Рис. 3.89. Пример многокомпонентного анализа: одновременное фотометрическое определение меди и никеля с диэтилглицилкарбаматом натрия (ДЭГК).

окарбаматом натрия. Спектры поглощения соответствующих комплексов приведены на рис. 3.89.

Для значений оптических плотностей, измеренных при двух длинах волн λ_1 и λ_2 , можно, в соответствии с законом Ламберта-Бера (уравнение 3.79), записать два уравнения, образующие следующую систему:

$$\begin{aligned} E_{\lambda_1} &= \varepsilon_{11}dc_{\text{Ni}^{2+}} + \varepsilon_{12}dc_{\text{Cu}^{2+}}, \\ E_{\lambda_2} &= \varepsilon_{21}dc_{\text{Ni}^{2+}} + \varepsilon_{22}dc_{\text{Cu}^{2+}}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Решениями этой системы являются неизвестные значения концентраций. При этом должны быть известны значения всех входящих в нее молярных коэффициентов поглощения. Их можно найти или из градуировочных зависимостей, построенных для отдельных компонентов, или методами многомерной градуировки (раздел 6.3).

Отражательная спектроскопия

Зеркальное и диффузное отражение

В разделе, посвященном аппаратуре для молекулярного абсорбционного анализа, мы уже упоминали о принципиальной возможности анализа непрозрачных образцов (порошки, окрашенные поверхности) в отраженном свете (рис. 3.86). Говоря о возникновении отражения света, следует различать зеркальное и диффузное отражение.

Зеркальное отражение происходит при освещении зеркальных поверхностей. Для него справедливы известные из геометрической

Одновременное определение нескольких компонентов. Существуют математические методы, позволяющие определять концентрации компонентов в случае перекрывания их спектров поглощения. Для этого следует измерить оптическую плотность при нескольких длинах волн. Их число должно быть не меньше, чем число поглощающих компонентов, содержащихся в образце. В качестве примера рассмотрим одновременное определение Ni^{2+} и Cu^{2+} с диэтилгли-

оптики закон отражения света, рассмотренный ранее в разделе, по существу основан на законах спектроскопии.

При отражении света, падающего из воздуха ($n_1 = 1$) под прямым углом на поверхность твердого тела с коэффициентом преломления n_2 , доля неполяризованного отраженного света (рис. 3.3) R равна

$$R = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2. \quad (3.81)$$

Если тело поглощает свет, интенсивность отраженного света увеличивается. В этом случае она зависит от коэффициента поглощения ϵ_λ и длины волны света:

$$R = \frac{(n_2 - 1)^2 + \left(\frac{\lambda^4}{4r} \right)^2}{(n_2 + 1)^2 + \left(\frac{\lambda^4}{4r} \right)^2}. \quad (3.82)$$

В соответствии с уравнением (3.82) увеличение интенсивности отраженного света становится заметным лишь в том случае, если коэффициент поглощения достигает достаточно больших величин. Так, для видимого света ($\lambda \sim 500 \text{ нм} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$) значение ϵ_λ должно быть не меньше, чем 10^4 см^{-1} . Такими значениями коэффициентов поглощения обладают, например, металлы или некоторые органические вещества в кристаллическом состоянии.

Если размер частиц меньше, чем длина волны света, то явления отражения, преломления и рассеяния света становятся неразличимыми. Единственным наблюдаемым явлением в этом случае будет *рассеяние света* — распространение излучения от поверхности непрозрачного тела во всех направлениях.

Рассеяние света будет равномерным, если частицы рассеивающих центров находятся близко друг к другу, как в случае тонкодисперсных порошков. Возникающее при этом явление называется *диффузным отражением*. Его мерой служит отношение интенсивностей рассеянного (I) и падающего (I_0) излучения:

$$R = \frac{I}{I_0}. \quad (3.83)$$

Функция Кубелки—Мунка

При одновременном протекании процессов поглощения и рассеяния света величина диффузного отражения R достаточно сложным образом зависит от концентрации поглощающего компонента в образ-

но. Однако ее можно привести к виду, очень похожему на уравнение Дамберта. Вера, с помощью специального преобразования, называемого функцией Кубелки-Мункис:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad \text{где} \quad (3.84)$$

Это уравнение справедливо для толстых непрозрачных слоев (например, слоев тонкодисперсных кристаллических порошков толщиной не менее 1 мм). Интенсивность диффузно отраженного света обратно пропорциональна коэффициенту рассеяния S . Слойность вещества к светопотоку отражена в уравнении (3.84) в виде коэффициента K , который, в свою очередь, есть произведение коэффициента поглощения ϵ_d на концентрацию поглощающих частиц c . Таким образом, величина $F(R)$ прямо пропорциональна концентрации. Значение коэффициента поглощения ϵ_d находят путем градуировки.

Применение спектроскопии диффузного отражения

В результате измерения диффузного отражения получают *спектры диффузного отражения*, подобный спектру поглощения в растворе. Эти спектры можно непосредственно использовать для идентификации твердых непрозрачных окрашенных образцов — пигментов, порошков, слоев краски, поверхностей металлов. На рис. 3.90 приведены спектры отражения кожуры бананов, которые можно использовать для оценки степени их зрелости.

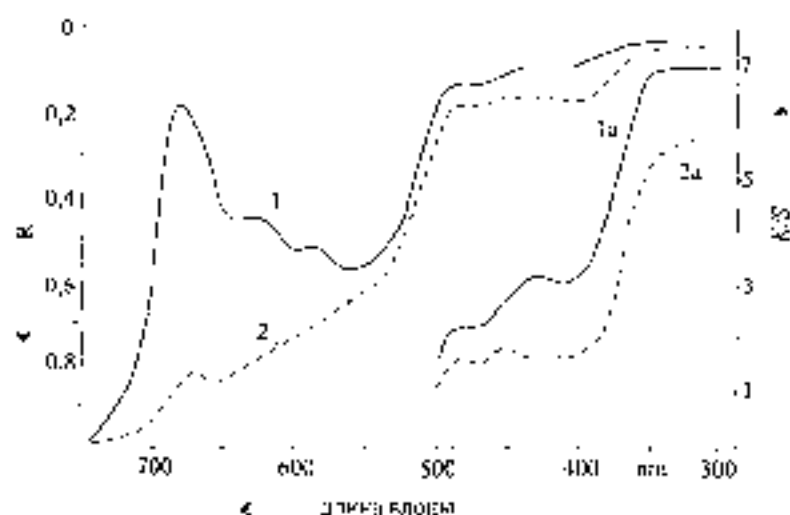


Рис. 3.90. Спектры диффузного отражения кожуры бананов различной степени зрелости (по работе Пауэру и Хеллеру). 1 — зеленые, 2 — зрелые бананы, и шкала R . 1a, 2a — то же, в шкале K/S .

Важная область применения отражательной спектроскопии – объективная оценка цвета различных предметов. Чтобы строки и выдерживать окраску любых промышленных изделий, ее необходимо контролировать с помощью отражательной спектроскопии. На практике для этой цели используют также различные цветовые шкалы.

Нефелометрия: измерение степени помутнения

Одним из важных показателей качества воды является *мутность*. Для измерения мутности также можно использовать фотометрию. С этой целью измеряют интенсивность света, рассеянного под прямым углом к падающему лучу. Стандарты мутности готовят на основе формазина – смеси сульфата гидразина и гексаметилентетрамина (уротропина, см. раздел 2.2).

Качественный анализ

В сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ, раздел 5.3.1) спектроскопия в УФ-видимой области применяется для *идентификации* и *оценки степени чистоты* органических веществ. Спектры регистрируют с помощью детекторов на основе диодной линейки. Их принципиальное устройство показано на рис. 3.84 (подробнее см. в разделе 5.3.1)

Как и для колебательных, для электронных молекулярных спектров существуют свои таблицы соотношения длин волн полос и соответствующие правила, с помощью которых можно получать информацию о структуре соединений. В частности, с помощью этих спектров можно:

- различать предельные и непредельные соединения, цис- и транс-конфигурации, отдельные таутомерные формы (кетонную, энольную), изолированные и сопряженные системы хромофорных группировок;
- идентифицировать полосы поглощения карбонильных групп по наличию пика, обусловленного $n \rightarrow \pi^*$ -переходом;
- распознавать ароматические системы;
- обнаруживать электронные эффекты, вызываемые наличием различных заместителей.

Однако на практике использование спектроскопии в УФ-видимой области для структурного анализа играет довольно незначительную

речь ввиду наличия других, гораздо более информативных в этом отношении методов — в первую очередь спектроскопии ЯМР (раздел 3.4).

3.3.3. Флуоресцентная и фосфоресцентная спектроскопия: различие — в продолжительности свечения

Теоретические основы

Последним из рассматриваемых нами методов оптической спектроскопии будет метод молекулярной люминесценции. Он подразделяется на методы флуоресцентной, фосфоресцентной и химической люминесцентной спектроскопии. Первые два основаны на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов (*фотолюминесценция*). *Химическая люминесценция* — это процесс излучения света молекулами, возбужденными в ходе химической реакции. Такими молекулами являются не частицы определяемого компонента сами по себе, а продукты их химических превращений (например, окисления).

Механизмы возбуждения при флуоресценции и фосфоресценции

Явление флуоресценции можно наблюдать как для атомов, так и для молекул. Мы ограничимся рассмотрением лишь молекулярной флуоресценции (а также фосфоресценции).

Рассмотрим процесс возбуждения валентных электронов молекулы несколько подробнее, чем мы это делали ранее. Каждое энергетическое состояние валентных электронов (электронная орбиталь, рис. 3.79) действительно характеризуется набором уровней колебательной энергии. Взаимное расположение электронных и колебательных уровней можно представить графически в виде диаграммы Яблоцкого (рис. 3.91). На ней электронные уровни изображены более жирными, а колебательные (ν — колебательным числом ν) — более тонкими линиями. Расстояние между колебательными уровнями уменьшается с ростом колебательного квантового числа.

Рассматривая электронные переходы в молекуле, следует различать синглетные (S_0 , S_1 , S_2) и триплетные (T_1 , T_2) электронные состояния. В синглетных состояниях — основном (S_0) и возбужденных (S_1 , S_2) — все спины электронов ориентированы антипараллельно, неспаренные электроны отсутствуют. В триплетных состояниях спины электронов ориентированы параллельно (рис. 3.92). Поэтому в синглетном состоянии молекула диамагнитна, а в триплетном парамагнитна.

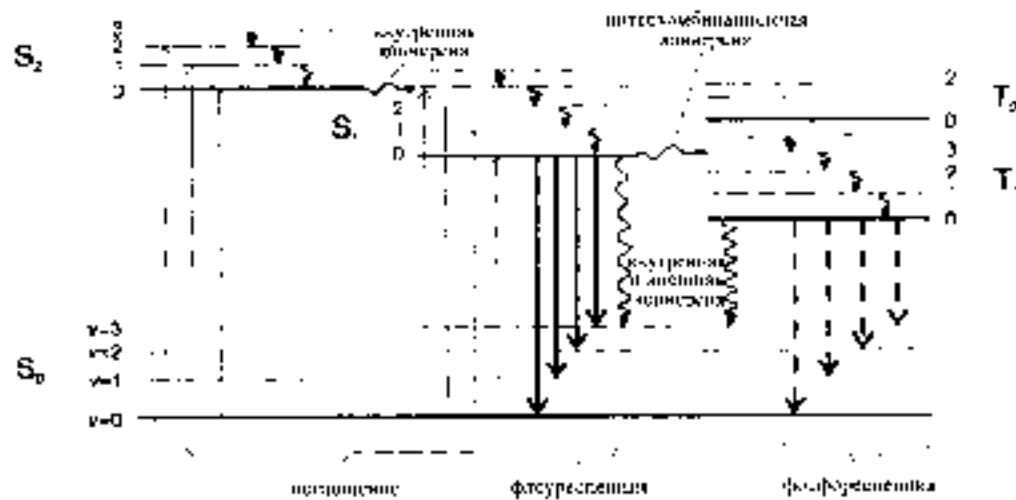


Рис. 3.91. Диаграмма Яблочковского, иллюстрирующая различные абсорбционные и эмиссионные переходы в молекуле.

Основное состояние не может быть триплетным. В этом случае два электрона на одной орбитали имели бы одинаковые спиновые квантовые числа, что противоречит принципу Паули (никакие два электрона не могут иметь одинаковый набор одинаковых квантовых чисел). Поэтому, если два электрона обладают параллельно ориентированными спинами, они должны находиться на разных орбиталях.

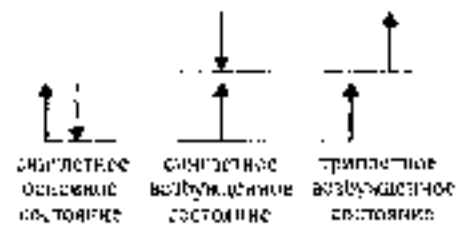


Рис. 3.92. Ориентации электронных спинов в синглетном и триплетном состояниях.

Время жизни электрона в возбужденном синглетном состоянии составляет 10^{-8} – 10^{-9} с, а в триплетном — не менее 10^{-4} с. Таким образом, вероятность перехода между двумя синглетными состояниями намного выше, чем между синглетным и триплетным. Прямой переход из основного состояния S_0 в триплетное в результате поглощения фотона (длительность этого процесса порядка 10^{-15} с) практически невозможен и на диаграмме Яблочковского (рис. 3.92) не изображен. Молекула может оказаться в триплетном состоянии только в результате переходов электронов с возбужденных синглетных состояний.

Рассмотрим в принципиальном плане различные механизмы возвращения молекулы из возбужденного состояния в основное.

Безызлучательные переходы

Чаще всего дезактивация молекулы (отдача энергии, затраченной на возбуждение) происходит без излучения. Дезактивация может происходить как в пределах одного электронного состояния, так и с изменением электронного состояния.

Дезактивация в пределах одного электронного состояния состоит в потере избытка колебательной энергии. Она может происходить в результате установления теплового равновесия или рассеяния энергии. В растворах эти процессы происходят при столкновении возбужденных молекул с молекулами растворителя. Таким образом, излучательный переход может происходить только с самого нижнего колебательного уровня.

Безызлучательная дезактивация с изменением электронного состояния может происходить в форме *интермолекулярной конверсии* (рис. 3.91). Этот процесс происходит особенно интенсивно, если соответствующие электронные состояния близки по энергии. Если конверсия происходит под воздействием внешних причин, например, взаимодействия с молекулой растворителя, она называется *внешней конверсией*.

При изменении электронного состояния может измениться спин. Такое явление называется *интеркомбинаторной конверсией*. Вероятность этого процесса также резко возрастает в случае энергетической близости электронных состояний, например, перекрывания каких либо колебательных уровней.

Излучательная дезактивация

Среди процессов дезактивации с излучением света различают флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция — это процесс излучательного перехода с низшего возбужденного синглетного состояния в основное ($S_1 \rightarrow S_0$). Длительность этого процесса составляет порядка 10^{-9} – 10^{-7} с. В отличие от фосфоресценции (см. ниже), флуоресценция происходит в одну стадию. Как видно на диаграмме, изображенной на рис. 3.91, энергия фотона, испущенного в результате флуоресценции, ниже, чем энергия поглощенного фотона. Поэтому спектр флуоресценции молекулы находится в области более длинных волн по сравнению с ее же спектром поглощения (возбуждения). На рис. 3.93 приведено сравнение спектров поглощения и флуоресценции молекулы антрацена. Видно, что эти спектры зеркально симметричны друг другу. Причина состоит в схожести строения колебательных уровней энергии в основном и возбужденном состоянии (ср. рис. 3.91).

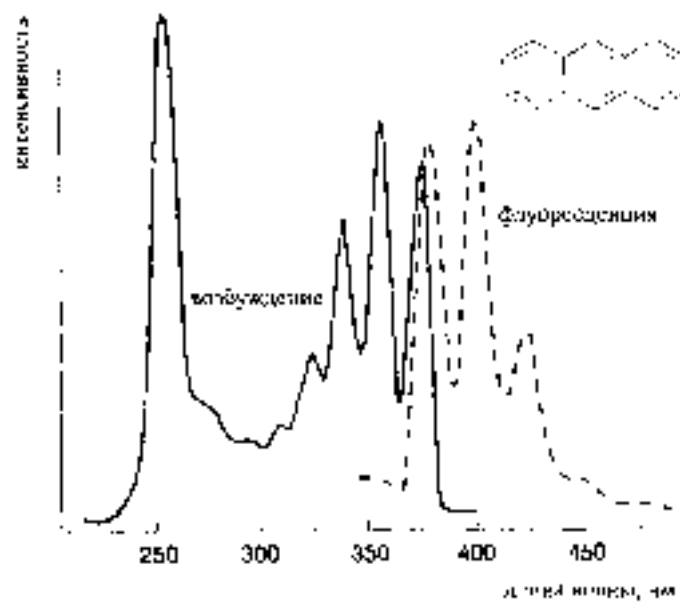


Рис. 3.93. Спектры возбуждения и флуоресценции антрацена.

Флуоресценция обусловлена переходом из триплетного состояния. Как следует из диаграммы Яблонского (рис. 3.91), для осуществления флуоресценции необходима предварительная интеркомбинационная конверсия. Длительность процесса флуоресценции составляет от 10^{-8} до 10 с. Особенно длительные свечения наблюдаются в случае биолюминесценции.

Количественный анализ

В люминесцентном методе анализа зависимость аналитического сигнала (интенсивности люминесценции) от концентрации вещества сложнее, чем в абсорбционном (закон Ламберта-Бера). Она зависит от квантового выхода люминесценции Q :

$$Q = \frac{\text{число испущенных фотонов}}{\text{число поглощенных фотонов}} \quad (3.85)$$

Для очень разбавленных растворов зависимость между интенсивностью люминесценции I и концентрацией c приближенно выражается как

$$I = Q I_0 \epsilon d c \quad (3.86)$$

где I_0 — интенсивность внешнего источника света, а ϵ , d и c имеют те же значения, что и в формуле (3.79) выражения закона Ламберта-Бера. Важно отметить, что, в отличие от оптической плотности,

интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности источника света. Чем выше интенсивность источника, тем больше и аналитический сигнал.

По сравнению с методом абсорбционной спектроскопии люминесцентный метод характеризуется более широким динамическим диапазоном концентраций, достигающим трех порядков (от 10^{-7} до 10^{-4} М).

В то же время область линейности градуировочной зависимости (ее подчинения уравнению (3.86)) в люминесцентном методе невелика. С ростом концентрации (особенно при концентрациях выше 10^{-4} М) градуировочный график заметно отклоняется вниз. Причинами являются эффект концентрационного тушения люминесценции и самопоглощение.

Тушение люминесценции происходит в результате столкновения возбужденной молекулы с другими молекулами — особенно парамагнитными (растворенный кислород), которые стимулируют процессы интеркомбинационной конверсии. Самопоглощение состоит в поглощении части испускаемого света самим люминесцирующим веществом.

Аппаратура в люминесцентном анализе

Прибор для измерения интенсивности флуоресценции отличается от абсорбционного спектрофотометра тем, что измерение происходит под углом (обычно прямым) к падающему лучу света. Поэтому кюветы должны быть прозрачными во всех направлениях.

Высококачественный флуоресцентный спектрометр включает в себя два монохроматора. Это позволяет независимо регистрировать и спектр возбуждения, и спектр флуоресценции (рис. 3.94).

Для регистрации фосфоресценции необходимы еще два дополнительных устройства. Одно из них — механический или электронный прерыватель, позволяющий облучать пробу очень короткими импульсами и тем самым отделить длительное фосфоресцентное свечение от кратковременного флуоресцентного. Кроме того, фосфоресценция обычно наблюдается лишь при очень низких температурах (при повышении температуры происходят ингибирующие процессы дезактивации триплетного состояния вследствие столкновений между молекулами). Поэтому фосфоресцентный спектрометр, как правило, включает в себя и устройство для охлаждения пробы до температуры жидкого азота.

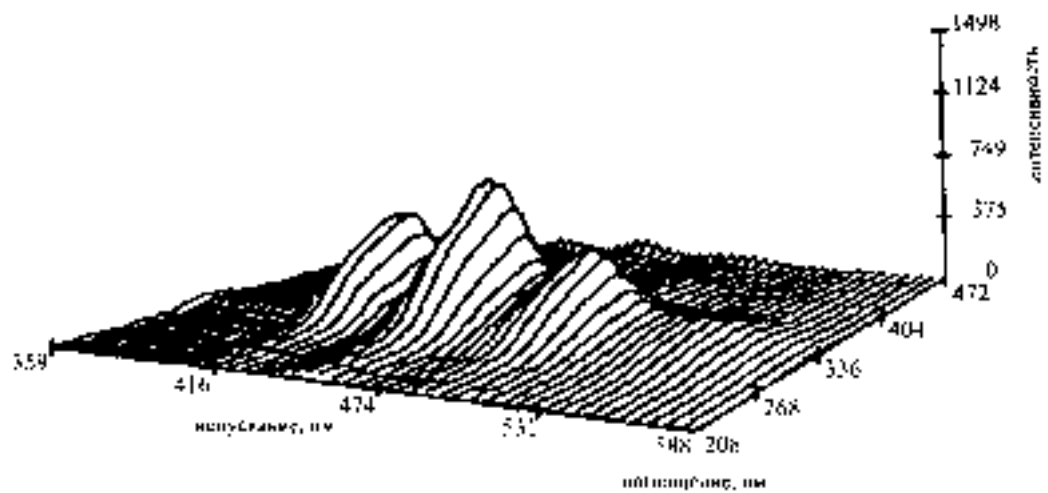


Рис. 3.94. Трехмерный спектр возбуждения и флуоресценции антрацена

Практическое применение

Число флуоресцирующих веществ весьма ограничено. Особенно интенсивной флуоресценцией обладает конденсированные полиароматические системы такие, как в молекулах антрацена, флуоресцеина или флуорена (рис. 3.95). Для флуорена квантовый выход близок к 1 (в то время, как, например, для дифенила — лишь 0,2). Число интенсивности флуоресценции возрастает в результате комплексообразования с ионом металла, например, в случае образования комплекса Li^+ с 8-оксикинолином (рис. 3.95).

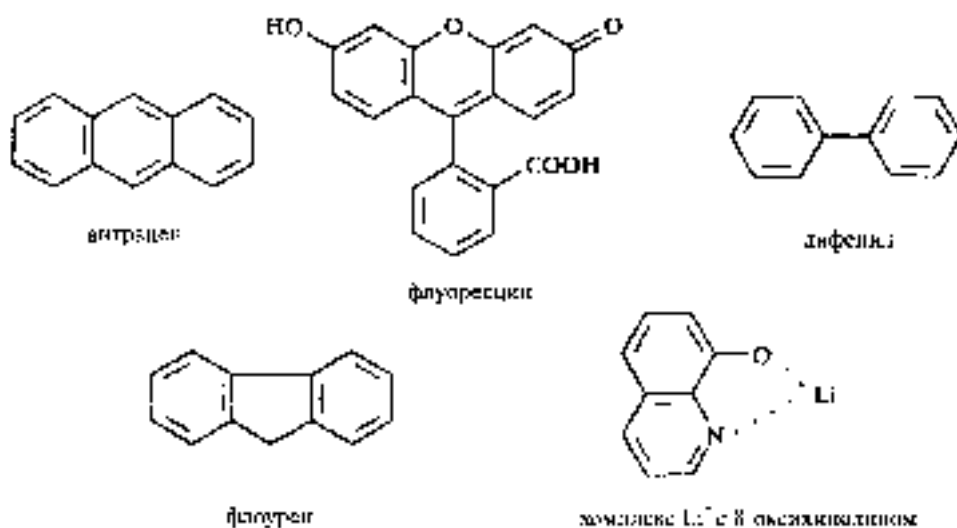


Рис. 3.95. Некоторые флуоресцирующие вещества.

Из рис. 3.95 можно заключить, что флуоресцентный метод применим для непосредственного определения некоторых органических веществ. С его помощью можно контролировать чистоту природных вод, поскольку среди органических загрязнителей, как правило, всегда имеются флуоресцирующие.

Использование флуоресцирующих органических реагентов таких, как 8-оксихинолин, позволяет определять ионы металлов. Пределы обнаружения в этих случаях находятся на уровне пикограммов в литре. Селективность флуоресцентных методов часто выше, чем абсорбционных фотометрических. В табл. 3.25 приведены примеры использования органических люминесцентных реагентов.

Таблица 3.25. Методы флуоресцентного определения неорганических ионов

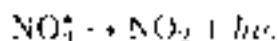
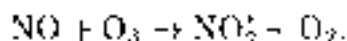
Ион	Реагент	Длина волны, нм		Предел обнаружения, нг/л	Мешают
		возбужд.	флуор.		
Al^{3+}	морин	420	458	0,03	Be, Fe, Cu, F^{-}
F^{-}	комплекс Al с моринком (7-шестичлен)	420	488	0,01	Be, Fe, Cu
$B_2O_3^{2-}$	беланин	370	450	0,04	Be, Sb, NH_3
Na^{+}	флаванол	400	470	0,1	Zr, F^{-} , PO_4^{3-}
Ca^{2+}	8-нафтохинолин	370	450	0,2	Mg

Фосфоресценцию используют для количественного анализа крайне редко, несмотря на то, что фосфоресцентный метод, как правило, селективнее флуоресцентного. Причины состоят в низких точностных характеристиках фосфоресцентного метода и необходимости использования низких температур. Известны методики фосфоресцентного определения ряда органических и биологических соединений — пестицидов, аминокислот, нуклеиновых кислот. Для некоторых соединений, содержащих ароматические системы с заместителями — тяжелыми атомами (бром, иод), способность к фосфоресценции выражена даже сильнее, чем к флуоресценции.

Хемиллюминесценция

Хемиллюминесцентное излучение наблюдается тогда, когда в ходе химической реакции образуется возбужденная молекула, способная люминесцировать при переходе в основное состояние. Это явление наблюдается и в биологических системах и называется в этих слу-

таях биологических сред. Рассмотрим химилюминесцентную реакцию, применяемую для определения оксида азота NO:



Для выполнения анализа требуется лишь измерить интенсивность возникающего люминесцентного излучения с помощью ФЭУ. Поскольку единственным источником излучения в этом случае является химическая реакция, разложение смеси в электр не требуется. В рассмотренном примере интервал длин волн испускаемого света составляет 600–7800 нм. Реагент озон генерирует электрохимически и смешивает с анализируемой пробой.

Практически важное значение имеет и определение самого озона с помощью химилюминесцентной реакции. Реагент — краситель родамин В — иммобилизуется на поверхности силикагеля. Методика позволяет определить до 1 части озона на миллиард.

3.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Метод ядерного магнитного резонанса, сокращенно обозначаемый как ЯМР, основан на использовании электромагнитного излучения в радиочастотной области (см. рис. 3.1). В отличие от всех рассмотренных ранее спектроскопических методов, здесь происходит возбуждение атомных ядер. Энергии радиочастотного излучения сами по себе недостаточны для возбуждения атомных ядер. Однако при наложении внешнего магнитного поля уровни энергии ядер расщепляются, и в этом случае для возбуждения может быть использовано радиочастотное излучение.

Спектроскопия ЯМР — важнейший метод определения структуры органических молекул, включая биологические. Ее можно использовать и для установления структуры неорганических соединений, а также для количественного анализа.

Теоретические основы

Возбуждение ядер в магнитном поле

Большинство атомных ядер обладает собственным моментом импульса или ядерным спином ρ . Он характеризует магнитный мо-

момента ядра. Ядерный спин вытекает в соответствии с соотношением

$$p = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}, \quad (3.87)$$

где h — постоянная Планка (уравнение (3.6)), а I — спиновое квантовое число.

Наиболее важными для спектроскопии ЯМР ядра ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P имеют ядерный спин, равный $1/2$. Существуют и ядра с более высокими спинами, например, $3/2$ для ^{11}B и $5/2$ для ^{17}O . Спины некоторых ядер приведены в табл. 3.26. Следует обратить внимание, что в таблице не упоминаются изотопы ^{12}C и ^{16}O , составляющие основную долю природных углерода и кислорода. Спины этих ядер равны нулю. Они не обладают магнитным моментом и непригодны для спектроскопии ЯМР.

Магнитный момент ядра μ пропорционален его моменту импульса:

$$\mu = \gamma p. \quad (3.88)$$

Коэффициент пропорциональности γ называется гиромагнитным отношением. Он имеет размерность Га/с (тесла на секунду) и свое значение для каждого ядра (табл. 3.26).

Таблица 3.26. Свойства наиболее важных для спектроскопии ЯМР ядер

Изотоп	Спин	Распространенность в природе, %	Гиромагнитное отношение $\gamma \cdot 10^7$ Га/с	Относительная чувствительность ($B_0 = 4.69 \text{ Тл}$)	Частота ЯМР, МГц ($B_0 = 2.349 \text{ Тл}$)
^1H	$1/2$	99.98	26,752	1,00	100,0
^{13}C	$1/2$	1,1	0,728	0,016	25,144
^{15}N	$1/2$	0,366	2,712	0,001	10,133
^{17}O	$5/2$	0,338	-3,628	0,029	13,557
^{19}F	$1/2$	100,0	25,181	0,833	91,077
^{31}P	$1/2$	100,0	10,841	0,066	40,481

Как мы уже упоминали, без внешнего магнитного поля распределения уровней энергии ядер не наблюдается. В магнитном поле с

плотностью магнитного потока H_0 ; потенциальная энергия ядра равна

$$E = \frac{\gamma m \hbar}{2\pi} B_0, \quad (3.89)$$

где m — магнитное квантовое число, которое может принимать значения $I, I - 1, I - 2, \dots, -I$. Таким образом, в результате расщепления в магнитном поле всего имеется $(2I + 1)$ уровней энергии ядра. Они называются атомными ядерными уровнями (напомним, что эффект расщепления энергетических уровней в магнитном поле мы уже касались при обсуждении атомно-абсорбционной спектроскопии, раздел 3.2.1).

Для наиболее важного в практическом отношении случая $I = 1/2$ возможны лишь два значения m , равные $+1/2$ и $-1/2$. Соответствующие энергии равны

$$E_{+1/2} = \frac{\gamma \hbar}{4\pi} B_0 \quad \text{и} \quad E_{-1/2} = -\frac{\gamma \hbar}{4\pi} B_0. \quad (3.90)$$

Разность энергии этих уровней (рис. 3.96) равна

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0. \quad (3.91)$$

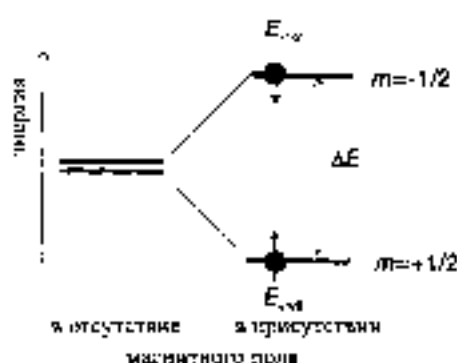


Рис. 3.96. Зеемановское расщепление уровней энергии ядра в магнитном поле.

Эта разность энергии связана с частотой поглощаемого или испускаемого излучения обычным образом (уравнение (3.6)):

$$\Delta E = h\nu_0.$$

Таким образом, при поглощении или испускании электромагнитного излучения существует следующее соотношение между частотой излучения и плотностью магнитного потока:

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}. \quad (3.92)$$

В табл. 3.27 приведены соотношения между наиболее часто используемыми в спектрометрах частотами излучения и соответствующими величинами плотности магнитного потока для ядер ^1H и ^{13}C .

Заселенность энергетических уровней

Относительная заселенность энергетических уровней описывает фундаментальное уравнение Больцмана (3.23). Подставив в него вместо

или разности энергий спинных ядерных уровней в магнитном поле (уравнение (3.91)), получаем:

$$\frac{N^*}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi kT}\right) \approx 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi kT}, \quad (3.93)$$

где N^* и N_0 — числа ядер на верхнем и нижнем уровнях энергии, k и T — постоянная Больцмана и абсолютная температура, соответственно.

Таблица 3.27. Частоты измерений в соответствующей плотности магнитного потока в спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

B_0 , Тл	Частота измерения, МГц	
	^1H	^{13}C
1,41	60	15,1
1,88	80	20,1
2,11	90	22,63
2,35	100	25,16
4,70	200	50,3
5,87	250	62,9
7,05	300	75,1
9,40	400	100,6
11,73	500	125,7
14,09	600	150,9

В отличие от всех рассмотренных ранее спектроскопических методов, в спектроскопии ЯМР близость верхнего и нижнего энергетических уровней *пренебрежимо мала*. Например, для протонов в условиях резонанса ($B_0 = 1,69$ Тл, 20°C , частота 200 МГц):

$$\frac{N^*}{N_0} = \exp\left(\frac{26,8 \cdot 10^7 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 1,69 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 1,69 \text{ Тл}}{6,25 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 293 \text{ К}}\right) = 0,999967.$$

На каждый миллион протонов, находящихся в возбужденном состоянии, приходится

$$N_0 = \frac{1 \cdot 10^6}{0,999967} = 1,000033 \cdot 10^6$$

протонов в основном состоянии. Таким образом, число протонов в основном состоянии лишь на 33 миллионных доли больше, чем в возбужденном. Лишь благодаря столь ничтожной разнице вообще возможно поглощение внешнего излучения и регистрация сигнала.

Из уравнения (3.93) следует, что отношение населенностей уровней косвенно зависит от величины приложенного магнитного поля. Чем оно выше, тем отношение населенностей меньше и, следовательно, тем больше ядер находится в основном состоянии и могут быть возбуждены. В результате чувствительность метода возрастает. Этим обстоятельству объясняется современная тенденция к созданию приборов, использующих все более сильные магнитные поля.

Условие магнитного резонанса

Как можно представить себе поведение ядра в магнитном поле? Простейшим наглядным образом может служить вращающийся гироскоп, отклоняемый под действием внешней силы. Такую силу создает магнитное поле, направленное вдоль оси вращения ядра. В результате отклонения этой оси происходит процесс (рис. 3.97). В отличие от обычного гироскопа, угол этой прецессии θ строго определен и, например, для протонов составляет $51^\circ 44'$.

Частота прецессии ядра называется *ларморовой частотой*. Ее можно рассчитать по уравнению (3.92).

Магнитный момент ядра может располагаться вдоль или противоположно направлению магнитного поля. Разность энергий этих двух состояний непосредственно связана с величиной угла прецессии (рис. 3.97):

$$E = -\mu_z B_0 = -\mu B_0 \cos \theta. \quad (3.94)$$

Для переходов между ядерными магнитными состояниями правило отбора заключается в том, что

$$\Delta m = \pm 1.$$

На рис. 3.98 схематически изображено распределение ядер со спином $1/2$ между двумя энергетическими состояниями. Заселенность основного состояния (в котором магнитные моменты ориентированы вдоль поля) выше, чем возбужденного.

Процессы релаксации

В результате поглощения электромагнитного излучения ядра, находившиеся в основном состоянии, переходят в возбужденное. Поскольку исходная разница в заселенности уровней велика,

магнитное поле, B_0



Рис. 3.97. Прецессия вращающегося магнитного ядра под действием магнитного поля

в результате поглощения фотонов заселенности могут выравниваться. При этом наступает явление *выцветания* спиновой системы, и никакой сигнал больше не регистрируется. Очевидно, что для обеспечения возможности измерения сигнала скорость *релаксации* ядер (их возврата в основное состояние) должна быть сравнима или выше, чем скорости поглощения фотонов. Оптимальное время жизни возбужденного состояния составляет $0,1 - 10$ с.

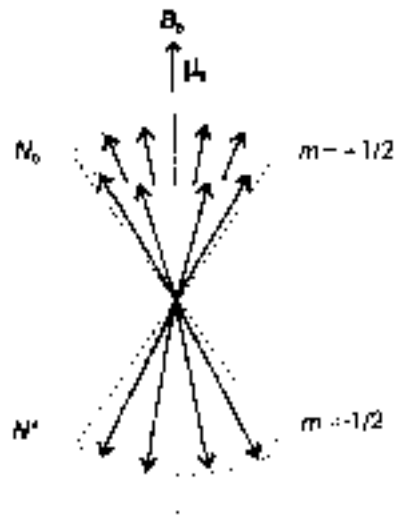


Рис. 3.98. Двойной конус прецессии для ядра со спином $1/2$.

Релаксация ядер может происходить путем *безизлучательной* передачи энергии окружающей среде. При этом число частиц в основном состоянии возрастает. По традиции окружение ядер в спектроскопии магнитного резонанса называют *решеткой* вне зависимости от агрегатного состояния объекта (твердое, жидкое или газообразное). Поэтому такой механизм релаксации называется *спи́н-решеточным*. В результате спин-решеточной релаксации энергия возбуждения ядер переходит в тепловую. Кинетика процесса спин-решеточной релаксации имеет первый порядок (см. раздел 2.7). Для его описания вместо константы скорости k (уравнение (2.174)), как правило, используют обратную величину $T_1 = 1/k$, называемую временем спин-решеточной релаксации.

Малые значения T_1 наблюдаются для решеток с высокой подвижностью — газообразных, жидких. В твердых телах и вязких жидкостях величины T_1 высоки.

Помимо спин-решеточной, существует *спи́н-спи́новая* релаксация. Она осуществляется путем обмена энергией между ядрами-спинами. При этом общая спиновая энергия системы ядер не изменяется. Скорость спи́н-спи́новой релаксации характеризует время T_2 .

Для жидких сред времена T_1 и T_2 сравнимы по величине. Для твердых тел и вязких жидкостей величины (T_2 менее 10^{-3} с) значительно меньше, чем T_1 .

Импульсная ЯМР-спектроскопия

Применительно к спектроскопии ЯМР обычный способ регистрации спектров путем непрерывного изменения частоты электромагнитного излучения (или, в данном случае — магнитного поля, см.

уравнение (3.92)) приводит к достаточно низким значениям отношения сигнал/шум. Для увеличения этого отношения в современных ЯМР-спектрометрах часто используют особый прием облучения пробы короткими импульсами радиочастотного излучения. Длительность импульса τ составляет порядка 10 нс, а промежуток между импульсами T — от 1 до 10 с (рис. 3.99).

В течение времени T измеряют затухающий сигнал в направлении, перпендикулярном направлению магнитного поля. Такой метод измерения называют методом *спида свободной индукции*. Для увеличения отношения сигнал/шум регистрацию спектра повторяют многократно, а полученные сигналы суммируют (накапливают). При этом получают спектр ЯМР во временном представлении. Чтобы превратить полученные данные в обычный спектр ЯМР (в частотном представлении), используют *приближенное преобразование Фурье* (раздел 6.2).

Рассмотрим подробнее, что же происходит после наложения импульса (рис. 3.100). Первоначально ядра, ориентирующиеся вокруг оси z , направленной вдоль магнитного поля, обладают статической намагниченностью M , направленной вдоль той же оси (рис. 3.100 (а)). Ориентация моментов отдельных ядер случайная. Все они прецессируют с одной и той же ларморовой частотой (уравнение (3.92)).

При наложении импульса вдоль оси z (B_1) возникает намагниченность, направленная вдоль оси y (рис. 3.100 (б)). Вектор результирующей намагниченности отклоняется от первоначального направления на угол α , величина которого зависит от продолжительности импульса:

$$\alpha = \gamma B_1 \tau. \quad (3.95)$$

Обычно продолжительность импульса выбирают таким образом, чтобы угол α составлял 90° (рис. 3.100 (а)). После прекращения импульса ядра начинают релаксировать, в результате чего по прошествии некоторого времени вектор намагниченности M возвращается в исходное состояние. При этом намагниченность вдоль оси z увеличивается, а вдоль оси y — уменьшается (рис. 3.100 (г)).

Изменение намагниченности вдоль оси z соответствует процессу *slow-relaxation-of-longitudinal-magnetization*. Поскольку эта релаксация происходит в направлении вдоль магнитного поля, ее еще называют *процессом*.

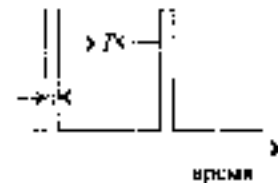


Рис. 3.99. Последовательность импульсов радиочастотного излучения в импульсном ЯМР-спектрометрии.

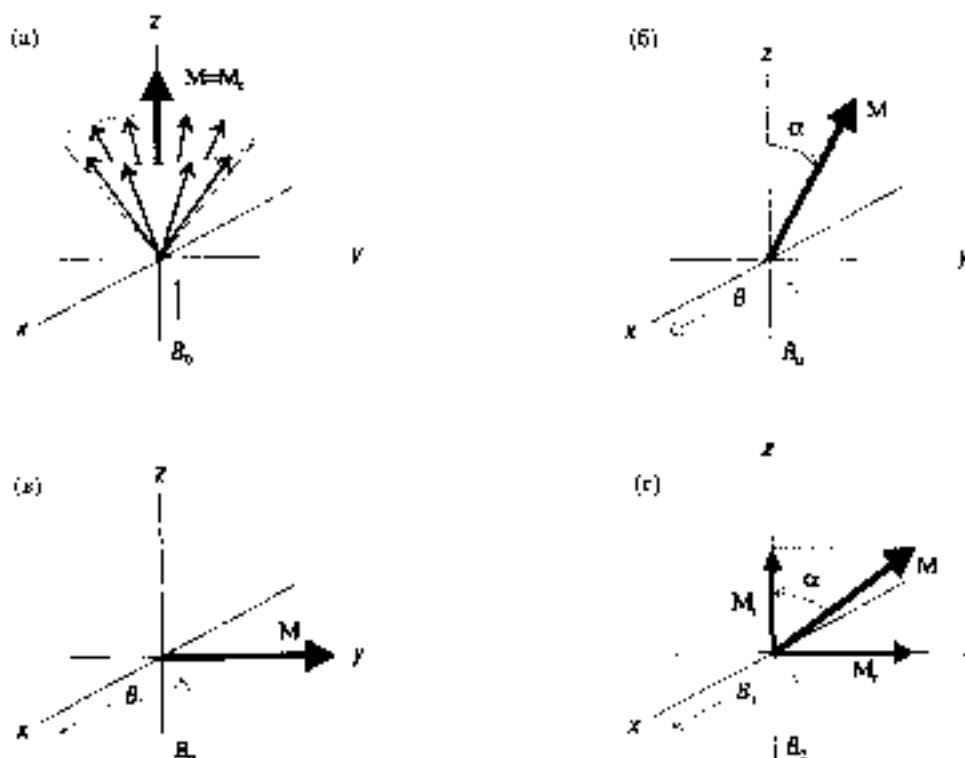


Рис. 3.100. Изменение намагниченности ядер при излучении 90° импульса: (а) Состояние как намагниченность вдоль оси z ; (б) Поворот вектора намагниченности на угол α в течение действия импульса; (в) Поворот вектора на 90° ; (г) Разложение после прекращения действия импульса.

Спин-стационарная релаксация является поперечной. Для понимания этого процесса рассмотрим, следуя за основоположником метода ЯМР Блохом, вспомогательную систему координат, вращающуюся вдоль оси z с ларморовой частотой (рис. 3.101). В момент прекращения импульса $M_z = 0$, все энергетические уровни заселены одинаково, а все спины прецессируют с одной и той же частотой и в одной и той же фазе (когерентно). Однако из-за неоднородности магнитного поля когерентность нарушается — индивидуальные магнитные моменты называются «разбегаются», и поперечная намагниченность (вдоль оси y) уменьшается, пока не исчезнет совсем. Полный же энергия спиновой системы при этом остается неизменной.

Измерить поперечную намагниченность M_y можно с помощью детектора, ориентированного вдоль оси z . На рис. 3.102 изображены спектры ЯМР ^1H водистого метила, зарегистрированные методом спада свободной индукции. Первоначально спектр регистрируют в шкале времени. После преобразования Фурье получается спектр в обычном виде (в шкале частот).



Рис. 3.101. Процесс релаксации поперечной намагниченности ядер в плоскости xy

Химический сдвиг

Под влиянием химического окружения ядер частоты магнитного резонанса несколько смещаются. Причиной этого явления состоит в воздействии дополнительных магнитных полей, индуцируемых в окружающих электронах и ядрах. Эти магнитные поля направлены противоположно внешнему магнитному полю и как бы экранируют ядро от него. Таким образом, результирующее магнитное поле B_{eff} отличается от внешнего поля B_0 на величину индуцированного поля σB_0 :

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0. \quad (3.96)$$

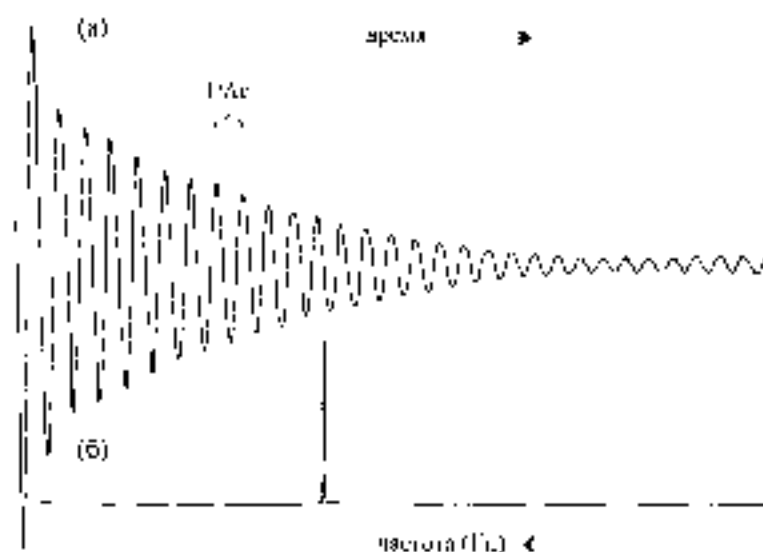
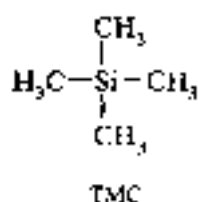


Рис. 3.102. Спектр ЯМР изоэтого метила (частота 90 МГц) в шкале времени (а) и частот (б) (согласно Фрибману)

Величина σ называется *константой экранирования*. С учетом явления экранирования условие резонанса (см. формулу (3.92)) принимает вид

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma). \quad (3.97)$$

Чем больше величина τ , тем сильнее экранировано ядро от внешнего магнитного поля, тем больше при постоянной частоте должно быть внешнее поле, чтобы наблюдался резонанс. Если же сила магнитного поля постоянна, то чем больше экранировано ядро, тем меньше резонансная частота.



Поскольку резонансная частота ν и сила магнитного поля H_0 взаимосвязаны (уравнение (3.92)), то удобно представлять спектр ЯМР не в абсолютных величинах ν или H_0 , а в относительных единицах. Для построения такой относительной шкалы в качестве начала отсчета используют сигнал какого-либо стандартного вещества. В спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C им обычно служит *тетраметилсилан* (ТМС). Он дает единственный сигнал ЯМР, поскольку все его двенадцать протонов (и четыре атома углерода) эквивалентны. При этом в молекуле ТМС они экранированы сильнее, чем в большинстве других органических соединений. ТМС можно непосредственно добавлять к пробе и качестве внутреннего стандарта. Поскольку температура кипения ТМС составляет всего 26,5°C, после проведения анализа его легко можно удалить из пробы.

Для определения химического сдвига ядер следует измерить разность между величинами B для изучаемого ядра X и ТМС,

$$\Delta B = B(X) - B(\text{ТМС}), \quad (3.98)$$

При использовании шкалы частот ν поступают аналогично:

$$\Delta \nu = \nu(X) - \nu(\text{ТМС}) = \frac{\tau}{2\pi} \Delta B \quad (3.99)$$

Полученную разность преобразуют в безразмерную относительную величину. Она и называется *химическим сдвигом* δ . При использовании ТМС в качестве стандарта

$$\delta(X) = 10^5 \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad \text{и} \quad \delta(\text{ТМС}) = 0. \quad (3.100)$$

Спектр ЯМР представляют в виде зависимости интенсивности сигнала от безразмерного значения химического сдвига, выраженного в миллионных долях (м.д.). В соответствии с традицией величины химических сдвигов измеряют справа налево.

Значения химических сдвигов не зависят от используемой частоты и абсолютных значений напряженности магнитного поля. Она является характеристической величиной для данного ядра в данном

химическом окружении. В спектроскопии ЯМР ^1H величины химических сдвигов обычно составляют от 0 до 10, а в спектроскопии ЯМР ^{13}C — от 0 до 220 (в отдельных случаях до 400) м.д.

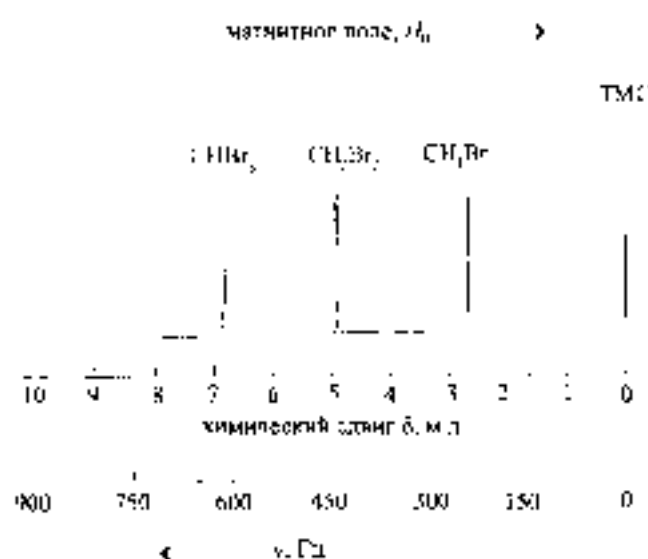


Рис. 3.103. Спектры ЯМР ^1H (90 МГц) для CH_3Br , CH_2Br_2 и CHBr_3 .

На рис. 3.103 показаны спектры ЯМР ^1H для бромидов метана, бромистого метилена и бромистого метила. Резонансная частота для неэкранированного протона в этих условиях равна 90 МГц. Измеренные частоты составляют 90 000 237 Гц для CH_3Br , 90 000 441 Гц для CH_2Br_2 и 90 000 614 Гц для CHBr_3 . Отсюда, в соответствии с уравнением (3.100), химический сдвиг для протонов CH_3Br составляет

$$\delta_{\text{H}} = 10^6 \frac{237}{90 \cdot 10^6} = 2,63$$

(и аналогично для других соединений).

При более детальном рассмотрении эффектов экранирования ядер следует различать диамагнитную, парамагнитную и анизотропную составляющие. *Диамагнитная* составляющая экранирования возникает за счет магнитного поля, индуцируемого в электронной оболочке под действием внешнего поля и направленного противоположно ему. Удлиние к ядру электроны экранируют сильнее, чем укорочение.

Диамагнитная составляющая экранирования уменьшается с ростом электроотрицательности элемента. Это можно наблюдать на примере величин химических сдвигов протонов в молекулах метилгалогенидов CH_3X . Этименид δ (м.д.) составляет 2,16 для $\text{X} = \text{I}$, 2,68 для $\text{X} = \text{Br}$, 3,05 для $\text{X} = \text{Cl}$ и 4,26 для $\text{X} = \text{F}$. Наиболее электроотрицательный атом — фтор — сильнее всего оттягивает

электроны от ядра, в результате чего ядро наименее экранировано, а сигнал находится в области наиболее слабых полей (соответственно, наиболее высоких частот). Для наименее электроотрицательного элемента ядра сигнал находится в области наиболее сильных полей (что соответствует наименьшей величине δ).

Парамгнитная гомоядерная экранировка обусловлена возбуждением p -электронов под действием магнитного поля. Ее действие направлено противоположно действию диамагнитной составляющей. В спектроскопии протонного магнитного резонанса она не играет никакой роли. В спектроскопии же ядер ^{13}C этот эффект является основным.

Наконец, рассмотрим *анизотропную* составляющую экранировки. Для соединений с двойными и тройными связями величина химических сдвигов протонов не может быть объяснена действием одних лишь локальных диамагнитных эффектов. Так, для протонов бензола химический сдвиг составляет 7,3 м.д., т.е. сигнал находится в области довольно слабых полей. Подобное явление связано с

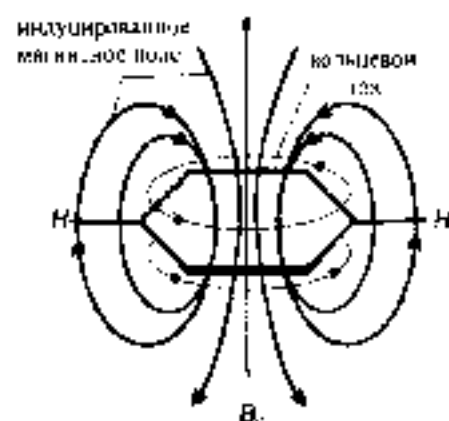


Рис. 3.104. Взаимодействие внешнего магнитного поля с кольцевым током в молекуле бензола.

анизотропией магнитных свойств молекулы бензола. В плоскости бензольного кольца под воздействием внешнего магнитного поля индуцируется кольцевой ток, формирующий собственное магнитное поле. При этом в области пространства внутри бензольного кольца оно направлено противоположно внешнему полю (рис. 3.104). Вне кольца, т.е. как раз в области расположения протонов, оно действует в направлении внешнего поля. Таким образом, внешнее магнитное поле усиливается, а химический сдвиг протонов возрастает.

Аналогичные явления, приводящие к увеличению значений δ , наблюдаются в любых молекулах, содержащих круговые связи. Для протонов в молекуле этилена $\delta = 5,8$ м.д., ацетилена — 2,9 м.д., в то время как для этана — лишь 0,9 м.д.

Спин-спиновое взаимодействие

В спектрах ЯМР¹ высокого разрешения можно наблюдать много деталей, связанных с различными дополнительными взаимодействиями

ями частиц в молекуле. К ним в первую очередь следует отнести взаимодействия между *ядерными спинами*. Они, как правило, передаются по системе *химических связей*. В спектрах ЯМР твердых тел можно наблюдать и эффекты, вызванные прямым взаимодействием спинов через пространство.

Эффекты спин-спинового взаимодействия накладываются на эффекты экранирования (химические сдвиги) и проявляются в форме расщепления сигнала на несколько линий. Величина спин-спинового взаимодействия не зависит от силы внешнего магнитного поля и характеризуется *константой спин-спинового взаимодействия J (Гц)*.

В спектрах замещенных метанов (рис. 3.103) не наблюдается никакого расщепления сигнала. Однако в спектре замещенного этила (бромистого этила) наблюдается типичный эффект расщепления линий, вызванный спин-спиновым взаимодействием протонов (рис. 3.105).

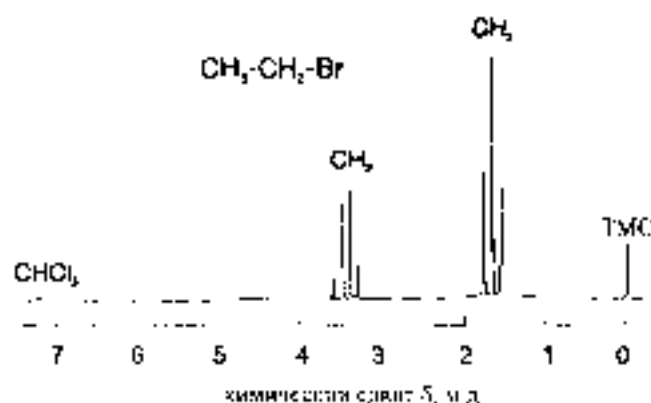
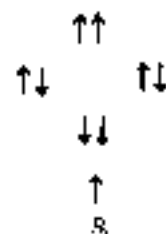


Рис. 3.105. Спектр ЯМР ¹H раствора бромистого этила в дихлороформе (система А₂X), константа взаимодействия J = 7,5 Гц.

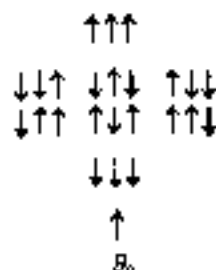
На рис. 3.105 сигнал протонов метильной группы состоит из трех компонент с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1, а метиленовой — из четырех компонент с соотношением 1 : 3 : 3 : 1. Происхождение такой структуры спектра состоит в следующем. Каждый из эквивалентных протонов метильной группы взаимодействует с двумя протонами метиленовой группы. При этом существует четыре возможности для ориентации спинов метиленовых протонов.

Если оба спина ориентированы противоположно внешнему магнитному полю, то действие поля ослабляется. В этом случае сигнал наблюдается в области более сильных полей (при меньшем значении δ). Наоборот, спины, ориентированные в направлении поля, усиливают его



действие. В случае антипараллельной ориентации спинов (один вдоль, другой — противоположно полю) их влияние отсутствует. Существуют две равноценные возможности для такой ориентации, поэтому соответствующий сигнал имеет вдвое большую интенсивность.

Протоны метиленовой группы взаимодействуют с тремя протонами метильной группы. Возможные ориентации спинов метильных протонов изображены ниже.



С помощью рассуждений, аналогичных вышеприведенным, легко заключить, что сигнал метиленовой группы будет состоять из четырех компонент. При этом интенсивности двух средних компонент втрое выше, чем крайних.

Для расшифрованных (мультиплетных) сигналов их величину химического сдвига принимает *среднее значение* (центр тяжести) химических сдвигов отдельных компонент. В рассматриваемом случае

$$\delta_{\text{ср}_1} = 1,67 \quad \text{и} \quad \delta_{\text{ср}_2} = 3,43.$$

Константа спин-спинового взаимодействия в обоих случаях равна $J = 7,5$ Гц.

В общем случае при взаимодействии спинов в молекуле, содержащей n ядер типа А и m ядер типа X (обозначение $A_n X_m$) мультиплетность сигналов составляет

$$\begin{aligned} \text{для ядер А:} & \quad m \cdot 2I_X + 1, & (3.101) \\ \text{для ядер X:} & \quad n \cdot 2I_A + 1, \end{aligned}$$

где I_X и I_A означают спины ядер X и А соответственно. При $I_X = I_A = 1/2$ в спектрах наблюдается (табл. 3.28)

$$\begin{aligned} (m + 1) \text{ линий для ядер А,} \\ (n + 1) \text{ линий для ядер X.} \end{aligned}$$

Однако эти простые соотношения справедливы только для так называемых спектров первого порядка. Эти спектры наблюдаются в случае, если разность частот $\Delta\nu$ для сигналов А и X (то есть, их центров тяжести) по меньшей мере в 10 раз превосходит величину константы спин-спинового взаимодействия. В противном случае наблюдаются спектры более высокого порядка. Их интерпретация существенно сложнее и выходит за рамки предмета этой книги.

Таблица 3.28. Структура мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР первого порядка для ядер со спином $I = 1/2$.

Число соседних взаимодействующих ядер	Мультиплетность	Отношение интенсивностей компонентов
0	синглет (1)	1
1	дублет (2)	1 : 1
2	триплет (3)	1 : 2 : 1
3	квартет (4)	1 : 3 : 3 : 1
4	квинтет (5)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	секстет (6)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
n	септет (7)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

Независимость константы спин-спинового взаимодействия от силы внешнего магнитного поля позволяет легко отличить две компоненты мультиплетного сигнала от двух сигналов с близкими, но различными химическими сдвигами: при изменении поля взаимное расщепление первых, в отличие от вторых, не изменяется. Интерпретация спектров ЯМР тем проще, чем сильнее магнитное поле: с увеличением силы поля химические сдвиги (в абсолютной шкале частот) увеличиваются, и сигналы отстоят все дальше друг от друга.

Для взаимодействий протон-протон величины константы спин-спинового взаимодействия составляют от -20 до 20 Гц. Для взаимодействий между другими ядрами эти значения обычно выше. Так, константа взаимодействия между спинами ^{13}C и ^1H в молекуле этилена равна 250 Гц.

Устройство ЯМР-спектрометра

Спектрометр ЯМР состоит из держателя пробы, магнита, одного или нескольких радиочастотных излучателей и приемника радиочастотного излучения (рис. 3.106).

Образец помещают в пробирку или ампулу и располагают между полюсами магнита. Для обеспечения однородности поля ампулу вращают вокруг вертикальной оси. Как правило, изучаемое веще-

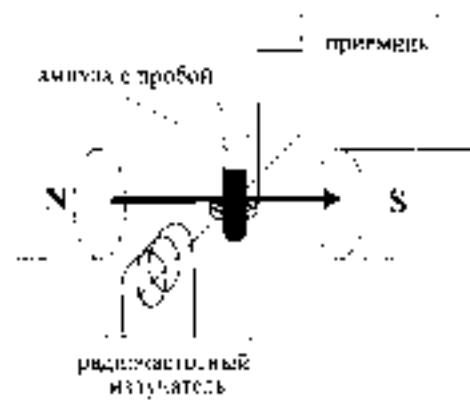


Рис. 3.106. Схема устройства ЯМР-спектрометра.

ство растворяют в растворителе с малой вязкостью. Распространенными растворителями являются CCl_4 , CS_2 и *дейтерированные растворители* — дейтерохлороформ CDCl_3 , дейтеробензол C_6D_6 . С помощью специальной аппаратуры можно изучать и твердые образцы. В спектроскопии на ядрах ^{13}C чаще всего применяют дейтерохлороформ. При этом резонансный сигнал ядер дейтерия используют в качестве *опорного сигнала* для стабилизации соотношения силы поля частота.

В спектрометрах высокого разрешения используют магнитные плотности потока от 1,4 до 14 Тл. Для наблюдения резонанса протонов при этом необходимы частоты от 60 до 600 МГц (см. табл. 3.27). В спектрометрах предельно широко применяются частоты от 60 до 100 МГц в более высококачественных — 200–600 МГц и сверхпроводящие магниты, охлаждаемые жидким гелием.

Для возбуждения ядер и регистрации сигнала служат, соответственно, излучатель и приемник излучения, работающие в высокочастотном радиодиапазоне.

Исторически наиболее ранний способ регистрации спектров ЯМР состоял в непрерывном изменении частоты излучения или силы магнитного поля (см. уравнение (3.92)). В настоящее время преобладают импульсные спектрометры с фурье-преобразованием.

При обработке спектров ЯМР их обычно интегрируют. При этом помимо обычного спектра (в виде пиков), информативно дополнительно представляется в форме интегрального спектра (ступенчатая кривая, рис. 3.108). Высота каждой ступени соответствует площади пика. Относительная погрешность измерения площадей пиков составляет обычно $\pm 2\%$.

Применение спектроскопии ЯМР ^1H

Установление структуры молекул

Самая важная область применения спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H — установление структуры органических, биоорганических и металлоорганических соединений. Основными данными, которые можно извлечь из спектров *первого порядка* для решения этой задачи, являются следующие.

- Число сигналов химически неэквивалентных протонов.
- Величины химических сдвигов сигналов.
- Мультиплетности групп пиков.

Таким образом, неизвестное соединение имеет следующее строение:

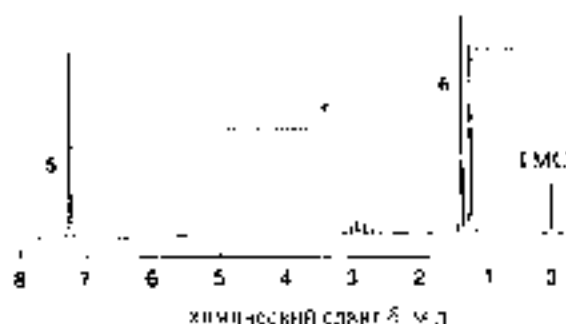
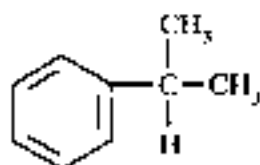


Рис. 3.108. Спектр ЯМР ^1H неизвестного соединения в CDCl_3

ответствующих *квир*. Для построения градуировочной зависимости используют внутренние стандарты. Необходимо, чтобы пик внутреннего стандарта не перекрывался с другими сигналами.

Для определения содержания с использованием внутреннего стандарта служит следующая формула:

$$m_x = m_{\text{стн}} \frac{N_{\text{стн}}}{N_x} \cdot \frac{M_x}{M_{\text{стн}}} \cdot \frac{A_x}{A_{\text{стн}}}, \quad (3.102)$$

где m — масса вещества,

N — число протонов в группе, для которой измерен сигнал,

A — площадь пика,

M — молярная масса вещества,

а индексы x и *стн* обозначают определяемое вещество и внутренний стандарт.

В качестве внутреннего стандарта можно использовать и сам растворитель, например, бензол или воду. Особенно удобны в качестве внутренних стандартов кремнийорганические соединения, поскольку их сигналы расположены в области сильных полей и редко перекрываются с другими сигналами.

Анализ сложных смесей вещества значительно затрудняется наличием множества пиков и их перекрыванием. В таких случаях можно использовать общие подходы к однофазовому многокомпонентному анализу (раздел 6.3).

Это кумол — один из наиболее распространенных, применяемых для промышленного получения фитола.

Количественный анализ

Определение концентрации вещества в растворе методом ЯМР основано на прямой пропорциональной зависимости между площадью пика и числом со-

Спектроскопию ЯМР ^1H можно использовать для определения содержания отдельных функциональных групп, например, спиртовых, фенольных или альдегидных.

Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C

Природное содержание изотопа ^{13}C составляет 1,1%. Ядра ^{13}C обладают меньшим гиромагнитным отношением по сравнению с ^1H (табл. 3.26). В силу этих причин чувствительность в спектроскопии ЯМР ^{13}C в 6000 раз ниже, чем в спектроскопии ^1H . Только развитие производства приборов с фурье-преобразованием позволило сделать спектроскопию ЯМР ^{13}C повседневым методом исследования.

Особое значение спектроскопии ЯМР ^{13}C состоит в том, что она дает непосредственную информацию о строении углеродного скелета молекулы (а не ее периферии, как спектроскопия ЯМР ^1H). Диапазон химических сдвигов для ядер ^{13}C достигает 200 м.д., что существенно шире, чем для протонов.

В отличие от спектроскопии ЯМР ^1H , в спектроскопии на ядрах ^{13}C гомодермные спин-спиновые взаимодействия не играют никакой роли, поскольку вероятность одновременного нахождения двух ядер ^{13}C в одной молекуле ничтожно мала. Взаимодействия ядер ^{13}C и ^{12}C невозможны, поскольку ядро ^{12}C не обладает спином.

Развязка от протонов

Основную роль в спектроскопии ЯМР ^{13}C играют спин-спиновые взаимодействия ядер ^{13}C и ^1H , резко усложняющие спектр. Для упрощения спектра и облегчения его интерпретации используют методы, называемые *динамичекой развязкой*. К им относятся методы широкополосной и внерезонансной развязки.

Широкополосная развязка

В этом методе спин-спиновые взаимодействия ядер ^{13}C и ^1H подавляют путем одновременного облучения пробой источником широкополосного радиочастотного излучения в области, соответствующей возбуждению всех присутствующих в молекуле протонов. При этом происходит насыщение спинов протонов, и взаимодействия исчезают.

На рис. 3.139 схематически изображен эффект широкополосной развязки для метиловой, метиленовой и метиновой групп. Видно, что в этом случае спектр ЯМР сильно упрощается по сравнению с исходным. При этом, однако, вся информация о взаимодействиях ^{13}C – ^1H теряется.

Внерезонансная развязка

В этом методе применяют дополнительное облучение образца в области низких частот (1000–2000 Гц). При этом константы спин-спинового взаимодействия уменьшаются (рис. 3.109), и в спектре наблюдаются лишь наиболее сильные взаимодействия.

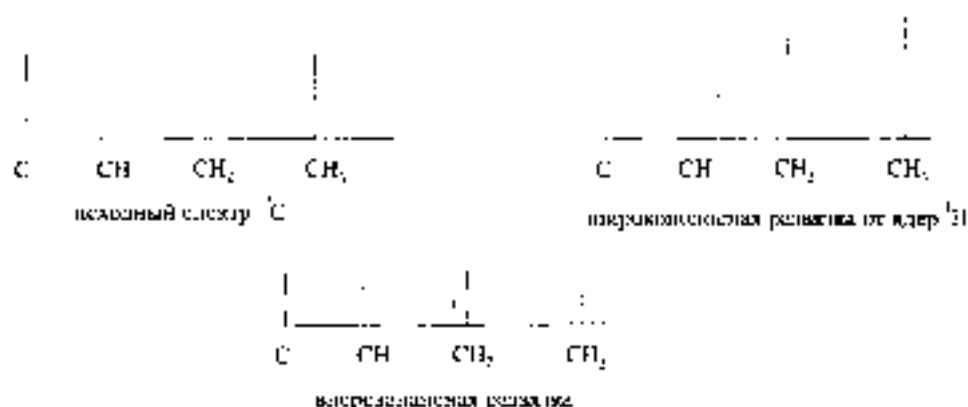


Рис. 3.109. Различные методы развязки от протонной спектроскопии ЯМР ^{13}C в случае прямых взаимодействий спинов ^{13}C и ^1H .

Внерезонансная развязка бывает очень полезна при исследовании сложных спектров, особенно высоких порядков. В исходном виде такие спектры ввиду наличия множества налагающихся друг на друга мультиплетов часто практически не поддаются интерпретации.

Ядерный эффект Оверхаузера

При использовании широкополосной (а частично — и внерезонансной) развязки интенсивности сигналов ядер ^{13}C возрастают по сравнению с теоретическими (т. е. рассчитанными на основании заселенностей уровней по уравнению (3.93)). Это явление называется ядерным эффектом Оверхаузера. Оно обусловлено непосредственным магнитным взаимодействием ядер протонов и соседних ядер ^{13}C . Результатом является увеличение заселенности нижних энергетических уровней ядер (вплоть до трехкратного).

Возрастание интенсивностей сигналов вследствие ядерного эффекта Оверхаузера позволяет соответственно сократить время регистрации спектров. Однако при этом нарушается пропорциональная зависимость между площадью пика и числом ядер, что препятствует количественному анализу.

Установление структуры

В спектроскопии ЯМР ^{13}C величины химических сдвигов используются для установления структуры органических и биорганических молекул почти таким же способом, как и в спектроскопии ЯМР ^1H . При этом информация о типе спиновых взаимодействий искажается редко. Типичные диапазоны химических сдвигов в спектроскопии ЯМР на делях ^{13}C приведены на рис. 3.110.

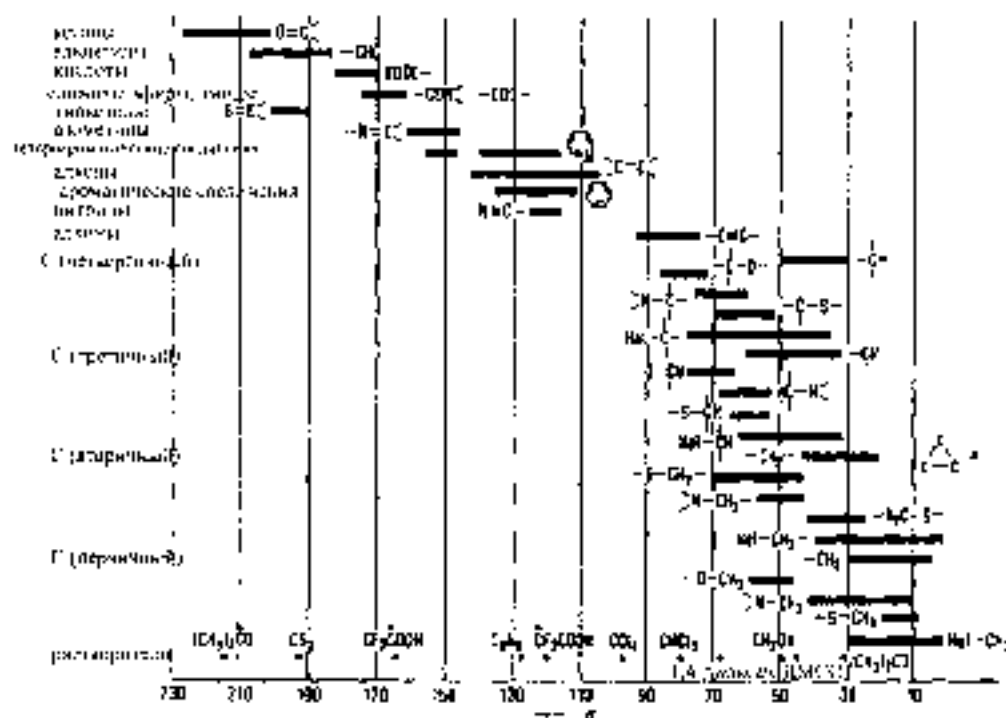


Рис. 3.110. Химические сдвиги ядер ^{13}C в органических соединениях (по Главу Фриболдину)

Методы интерпретации спектров в тесной связи с химическим окружением ядер в спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H весьма схожи. Однако в данном случае взаимодействия не ограничиваются ближайшим окружением, а влияния заместителей на величины химических сдвигов иногда прослеживаются вплоть до пятого по счету атома углерода.

Двумерная спектроскопия ЯМР

Под двумерной спектроскопией ЯМР понимают метод исследования, результатом которого является зависимость интенсивностей сигналов ЯМР от двух частотных переменных. Графически двумерные спектры ЯМР представляют в виде трехмерных диаграмм.

Если, например, на одной оси откладываются величины химических сдвигов, а на другой — значения констант спин-спинового взаимодействия, то получается *двумерный J спектр ЯМР*. Спектры, в которых по обеим осям отложены величины химических сдвигов, называются *двумерными δ -спектрами* или *корреляционными спектрами (COSY)*. Спектры коррелированных химических сдвигов протонов называют НН-COSY-спектрами. Возможно получение и корреляционных гетероядерных (например, ^1H и ^{13}C) спектров.

В основе всех этих современных разновидностей ЯМР-спектроскопии лежит импульсный метод, при котором спад свободной индукции (см. выше, об импульсных методах в целом) измеряют лишь после подачи серии дополнительных импульсов. Методы двумерной спектроскопии позволяют идентифицировать сигналы в значительно более сложных спектрах, чем традиционные одномерные методы ЯМР.

Спектроскопия ЯМР других ядер

Методом ЯМР можно изучать любые ядра, спин которых отличен от нуля (табл. 3.26). Всего известно около 200 ядер, обладающих магнитным моментом. Для исследования структуры наряду с ядрами ^1H и ^{13}C чаще всего используют ядра ^{11}B , ^{19}F и ^{31}P .

3.5. Масс-спектрометрия: идентификация молекулы по ее осколкам

Метод масс-спектрометрии основан на превращении определяемых компонентов в *ионизированные* молекулы и их разделении в газовой фазе в соответствии с их *массовым зарядом* — отношением массы (m) к заряду (z).

Средно говоря, масс-спектрометрия не следовало бы относить к спектроскопическим методам, поскольку в ее основе не лежит процесс взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Масс-спектр характеризует результат разделения ионов в электрическом или магнитном поле, поэтому масс-спектрометрию можно было бы отнести к методам разделения. Однако по традиции ее относят к спектроскопическим методам, с которыми она действительно имеет много общего.

Значение метода масс-спектрометрии определяется характером решаемых с его помощью задач:

- установление структуры органических соединений, включая определение молярной массы;

качественный и количественный анализ сложных смесей органических и неорганических соединений с высокой чувствительностью и разрешающей способностью;

определение изотопного состава;

исследование состава и структуры поверхностей.

Масс-спектр представляет собой зависимость интенсивности сигнала детектора (относительной меры количества ионов) от отношения массы иона к его заряду (m/z).

Устройство масс-спектрометра

Масс-спектрометры относятся к весьма сложным аналитическим приборам. Это выражается в том числе и в их стоимости: цена одного масс-спектрометра может значительно превышать 100000 евро. Главными узлами масс-спектрометра являются *система ввода*, *источник ионизации* (ионизатор) с ускорителем ионов, *массовый фильтр* (устройство для разделения ионов) и *детектор* в сочетании с *регистрирующей устройством* (рис. 3.111). Чтобы по возможности исключить соударение ионов с другими атомами и молекулами, анализ производят в вакууме. В ионизаторе давление составляет 10^{-4} – 10^{-6} Па, а в масс-анализаторе – 10^{-3} – 10^{-8} Па.

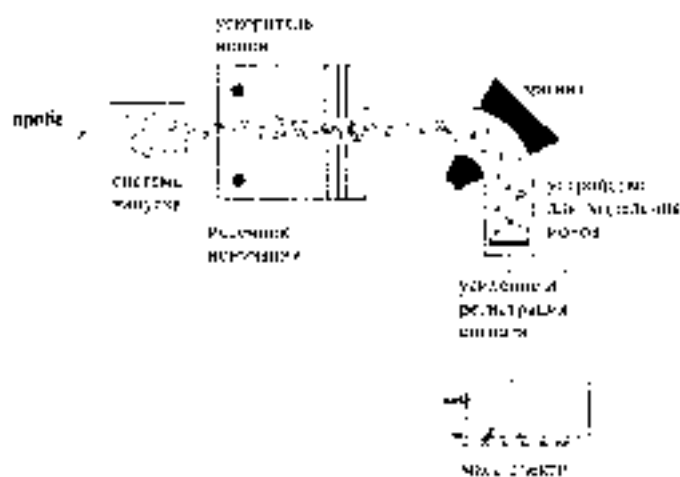


Рис. 3.111. Схема устройства масс-анализатора.

Система напуска

Количество вводимой пробы не должно превышать нескольких микрограмм, чтобы не нарушить вакуум внутри прибора. Существует прямой и непрямой способы ввода пробы.

При *непрямом* способе пробу вводят в масс-спектрометр в газообразном состоянии. При испарении жидких или твердых образцов их необходимо предварительно перевести в пар путем нагревания до температур порядка 500°C в условиях вакуума ($\sim 10^{-4}$ Па). Пробу испаряют в специальной камере, из которой пара в виде молекулярного луча поступают через отверстие в ионизатор.

Прямой ввод пробы используют тогда, когда проба труднотоплива. В этих случаях образец непосредственно вводят в ионизатор с помощью иглы через систему илколловых камер. При таком способе ввода потери вещества значительно меньше, чем при непрямом вводе, поэтому для анализа бывает достаточно нескольких микрограммов образца.

Еще один способ ввода пробы состоит в том, что анализируемое вещество поступает в масс-спектрометр в ходе хроматографического разделения. Сочетание масс-спектрометрии с *хроматографией* уже давно используют в газовой хроматографии, а в последнее время — и в жидкостной. Этот метод анализа (хромато-масс-спектрометрия) подробно рассматривается в разделе 5.5.

Источники ионизации

Перед разделением анализируемых веществ необходимо перевести из нейтральных молекул или атомов в ионное состояние. Для ионизации используют потоки быстрых частиц — электронов, ионов, атомов, фотонов — а также тепловую или электрическую энергию. На выходе из ионизатора проба находится главным образом в форме положительно заряженных ионов. Их затем ускоряют с помощью специального устройства.

В табл. 3.29 приведены наиболее распространенные способы ионизации в масс-спектрометрии. Форма получаемого масс-спектра сильно зависит от применяемого способа ионизации. Поэтому более подробно особенности отдельных источников ионизации будут рассмотрены дальше, в разделах, посвященных обработке и интерпретации масс-спектров.

Масс-анализаторы

Масс-анализатор представляет собой устройство для разделения ионов и играет ту же роль, что дифракционная решетка в оптической спектроскопии. Но, в отличие от оптической спектроскопии, где происходит разделение фотонов по их энергиям или длинам волн, в масс-спектрометрии разделяют ионы в соответствии с ве-



личиями отношений *массы к заряду*. Задача состоит в том, чтобы, во-первых, добиться как можно более полного разделения и тем самым достичь высокого *разрешения*, а, во-вторых, обеспечить достаточно большое количество разделяемых ионов и тем самым – высокие значения *коэффициентов*. Эти задачи в известной мере противостоят друг другу, поэтому на практике стремятся достичь некоего компромисса.

Таблица 3.29. Способы ионизации в массе-спектрометрии. Символ M означает исследуемую молекулу или атом.

Ионизация	Совращение	Источник ионизирующей энергии	Процесс
ионизация электронным ударом	EI	электроны	$M + e^- \rightarrow M^{+*} + 2e^-$
химическая ионизация	CI	газ-реакция	$M + CH_5^+ \rightarrow MH^+ + CH_4$
дольная ионизация, дольная деградация	F1/FD	электрическое поле	$M \rightarrow M^{+*} + e^-$
бомбардировка быстрыми атомами	FAB	ускоренные атомы	$M + X \rightarrow (M + H)^+$
фотоионизация	PI	УФ-излучение	$M + h\nu \rightarrow M^{+*} + e^-$
искровая ионизация	SSMS	высоковольтная искра	$M \rightarrow M^{+*} + e^-$
ионизация иондукцией в газовой фазе	ICF/MS	гелиевый лазер	$M + M^{+*} + e^-$
ионизация вторичными ионами	SIMS	цель	$M + Ar^+ \rightarrow M^{+*} + Ar$

Разрешающую способность масс-спектрометрического анализа можно, в соответствии с уравнением (1.17), охарактеризовать как

$$R = \frac{z}{\Delta z} = \frac{m}{\Delta m}. \quad (3.103)$$

Для примера будем считать два соседних пика разрешенными, если ближайший максимум одного из них совпадает с точкой, где высота другого составляет 10% от максимальной. В этом случае величина разрешения R , равная 50000, означает возможность раздельной регистрации пиков ионов с массами 500,0 и 500,1 либо 50,00 и 50,01.

Серийно выпускаемые приборы характеризуются разрешением в пределах от 500 до 500000. Требуемое разрешение определяется

характером поставленной задачи. Разрешение порядка нескольких тысяч необходимо, например, для раздельного определения ионов C_2H_4^+ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$, N_2^+ и CO^+ . Округленно молярные массы всех этих ионов равны 28, а точные значения составляют 28,0313, 28,0187, 28,0061 и 27,9949, соответственно. В то же время для раздельной регистрации ионов NH_3^+ и CH_3^+ (молярные массы — 17 и 16) вполне достаточно разрешение $R = 50$.

Секторный магнитный анализатор

Классическим способом разделения ионов в статических условиях является использование секторного магнитного анализатора. С его помощью пучок ионов отклоняют в магнитном поле постоянного магнита или электромагнита на определенный угол, например, 60° , 90° , 120° или 180° . На рис. 3.11 изображено устройство анализатора с углом отклонения 90° .

Перед разделением пучок ионов необходимо ускорить. Ускорение ионов осуществляют в электростатическом поле с напряжением 800–8000 В. В соответствии с законом сохранения энергии можно написать:

$$zU = \frac{1}{2}mv^2, \quad (3.104)$$

где U — ускоряющее напряжение, z — заряд, m — масса и v — скорость иона.

Ускоренные ионы попадают в магнитное поле с напряжением H , силовые линии которого ориентированы перпендикулярно направлению движения ионов. При этом траектории ионов искривляются и превращаются в круговые. Радиус описываемой окружности можно рассчитать, используя выражения для отклоняющей силы Лоренца

$$F_1 = zHv \quad (3.105)$$

и центростремительной силы

$$F_2 = \frac{mv^2}{r}. \quad (3.106)$$

Отсюда

$$zHv = \frac{mv^2}{r}. \quad (3.107)$$

Подставляя выражение (3.104) в (3.107), получаем основное уравне-

ние, описывающее поведение ионов в магнитном анализаторе:

$$\frac{mv}{e} = \frac{H^2 r^2}{2U}. \quad (3.108)$$

Отсюда видно, что масс-спектры можно зарегистрировать, изменяя либо величину магнитного поля H , либо ускоряющее напряжение U либо величину e . Последний способ используют при регистрации масс-спектра на фотопластинку. В этом случае величины H и U поддерживают постоянными.

Однако в большинстве случаев конструкция прибора позволяет регистрировать поток ионов только при одном определенном значении e . В этих случаях обычно варьируют величину H (поддерживая значение U постоянным).

Описанный способ разделения ионов достаточно прост. К сожалению, он не позволяет обеспечить высокого разрешения. При этом ионы с близкими массами, поступающие в масс-анализатор, различаются по своим скоростям. Для увеличения разрешающей способности следует использовать более совершенные масс-анализаторы.

Масс-спектрометры с двойной фокусировкой

После ускорения ионов в электрическом поле кинетическая энергия ионов одного и того же сорта оказывается неодинаковой. Отдельные ионы приобретают различную энергию уже в источнике ионизации. Кроме того, скорости отдельных ионов различны (как по величине, так и по направлению) вследствие их теплового движения. Оба эти эффекта приводят к уширению пиков и ухудшению разрешающей способности.

При использовании метода двойной фокусировки ионы разделяют сначала в электрическом, а затем в магнитном секторе. На рис. 3.112 показана схема устройства такого масс-анализатора с геометрией Нира-Джонса.

В электрическом секторе ионы разделяют (фокусируют) в соответствии с их кинетическими энергиями. Выходная щель электростатического сектора пропускает только те ионы, энергия которых находится в достаточно узком диапазоне и соответствует средней кинетической энергии.

Затем ионы разделяют в магнитном секторе в соответствии с их массовыми числами, как описано выше. Обе плоскости фокусировки — электростатической (по энергиям) и магнитной (по массовым числам) перпендикулярны друг другу. В результате такой двойной фокусировки в точку пересечения обеих плоскостей попадают ионы

ко те ионы, которые обладают как определенной кинетической энергией, так и определенным значением массового числа.

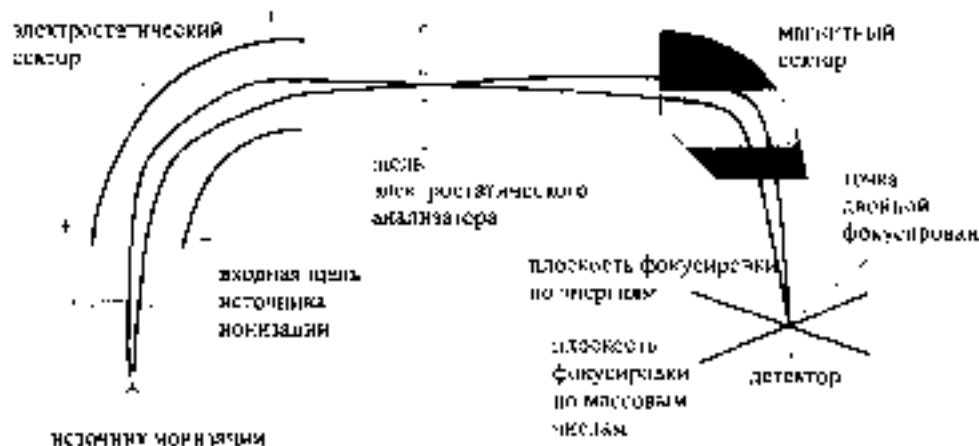


Рис. 3.112. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой в геометрии Нира и Джонга.

При ином взаимном расположении электростатического и магнитного секторов можно добиться, чтобы обе плоскости фокусировки совпадали. Такая геометрия масс-анализатора называется геометрией Маттауха Герцога (рис. 3.113). Она особенно удобна для регистрации масс-спектра на фотопластинку и часто применяется для элементного масс-спектрометрического анализа с искровой ионизацией.

Применение двойной фокусировки позволяет достичь разрешений порядка 10^5 и определять массовые числа с точностью до пяти значащих цифр.

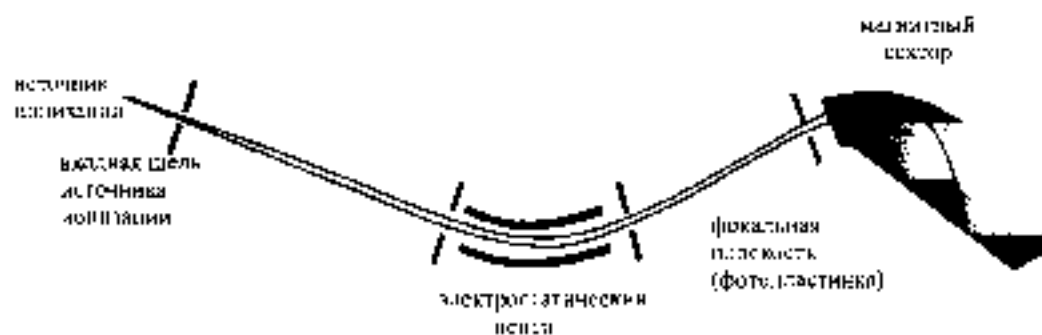


Рис. 3.113. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой в геометрии Маттауха Герцога.

Квадрупольные масс-спектрометры

Другой тип масс-спектрометров составляют приборы с квадрупольными масс-анализаторами. Они более компактны и надежны в эксплуатации, чем приборы с магнитными анализаторами. Разделение ионов в них осуществляется в динамическом режиме. Ионы ускоряют под действием постоянного напряжения 5–25 В и направляют в пространство между четырьмя параллельными электродами (рис. 3.114). Электроды представляют собой металлические стержни (размером приблизительно 0,6х15 см). Одна пара расположенных по диаметру электродов заряжена положительно, другая — отрицательно.



Рис. 3.114. Расположение электродов в квадрупольном масс-анализаторе.

Кроме этого постоянного напряжения, в электроды накладывают также высокочастотное переменное напряжение. Для одной пары электродов переменное напряжение смещено по фазе на 180° по отношению к другой. Совместное действие постоянного и переменного электрического поля вызывает отклонение траекторий ионов от первоначального направления. При прохождении потока ионов в канале анализатора ионизирующая подбирала таким образом, чтобы весь путь между электродами прошли только ионы с определенным значением массового числа. При этом происходит своеобразная фильтрация ионов. Поэтому данный тип масс-анализаторов называют также «масс-фильтрами».

Дальнейшее развитие конструкции квадрупольных масс-анализаторов привело к созданию протонных ионных ловушек. Они позволяют регистрировать и ионы, движущиеся по криволинейным траекториям (в то время как обычные квадрупольные анализаторы — только по степенно-гиперболическим).

Квадрупольные масс-анализаторы характеризуются высокой чувствительностью, в результате чего становится возможным работать при давлениях вплоть до 10^{-6} Па. Разрешающая способность достигает 1000. Приборы с квадрупольными масс-анализаторами невелики по размерам, дешевы, стабильны в эксплуатации и позво-

можно зарегистрировать спектр за очень короткое время (до 0,1 с). Последнее обстоятельство очень важно при использовании масс-спектрометрии в сочетании с хроматографией. Этот тип приборов в настоящее время наиболее распространен.

Времяпролетные масс-анализаторы

Действие времяпролетных масс-анализаторов основано на зависимости скорости движения ионов от их массы. Ионы ускорителя все ионы обладают одинаковой кинетической энергией. Следовательно, чем больше их масса, тем меньше скорость (уравнение (3.104)). Во времяпролетных масс-анализаторах ускоритель ионы отделяет от детектора трубой дрейфа. Чем тяжелее ион, тем больше время, затрачиваемое им на то, чтобы пролететь трубу дрейфа и достичь детектора. Различия во временах движения ионов может составлять всего ~ 30 нкс, поэтому здесь необходима система цифровой регистрации с очень высоким быстродействием. Разрешающая способность времяпролетных масс-анализаторов невелика, менее 1000. Достоинством таких анализаторов является высокая надежность в эксплуатации и полноразмерный диапазон измеряемых масс.

Еще один тип масс-анализаторов составляют *ионные ловушки* или *масс-спектрометры с фурье-преобразованием*. Как и другие типы спектрометров с фурье-преобразованием (ИК, ЯМР), они характеризуются высокими значениями отношений сигнал-шум, со-временно́м быстродействием, высокой чувствительностью и разрешающей способностью. В основе их действия лежит явление ионно-циклотронного резонанса.

Детекторы ионов

Для преобразования ионного тока в измеримый сигнал первоначально использовали *фотонизаторы*. В настоящее время применяют главным образом электрический способ регистрации на основе *вторичных электронных умножителей* — ФЭУ, диоды которых покрыты слоем Cs/Be.

Кроме того, используют и *фарадеевские детекторы*. Они представляют собой высокоомные (10^9 – 10^{11} Ом) сопротивления. Поток ионов, попадая на такой детектор, создает разность потенциалов, величина которой пропорциональна силе ионного тока. Фарадеевские детекторы отличаются хорошей воспроизводимостью. Однако их чувствительность мала, а время отклика велико. Последнее обстоятельство не позволяет их использовать в сочетании с хроматографией.

Масс-спектры для различных источников ионизации

Характер молекулярных масс спектров сильно зависит от природы используемого источника ионизации. Самым ранним способом ионизации служила ионизация электронным ударом. Как уже упоминалось, ионизация в этом случае осуществляется в газовой фазе под действием электронов высокой энергии. Этот метод имеет ряд недостатков, однако вплоть до настоящего времени он остается преобладающим — во многом из-за того, что большинство имеющихся библиотек масс-спектров составлены именно применительно к ионизации электронным ударом.

Основные типы источников ионизации приведены в табл. 3.29. Как правило, в серийных приборах предусмотрена возможность использования нескольких различных источников. Все ионизаторы можно разделить на два больших класса.

Первый из них составляют источники ионизации, предназначенные для работы в газовой фазе. В этих случаях обычно используют неперемой способ ввода пробы с помощью внешнего устройства напуска. Иногда испарение пробы осуществляют и непосредственно в ионизаторе с помощью нагревательного элемента.

Второй класс — ионизаторы, использующие явление десорбции пробы. Этим методом можно изучать в том числе и нелетучие или термически нестабильные вещества. Непосредственно к твердой или жидкой пробе подводится энергия и количество, достаточное для ионизации и испарения ее молекул. Ввод пробы осуществляется только прямым способом.

Газофазные источники ионизации

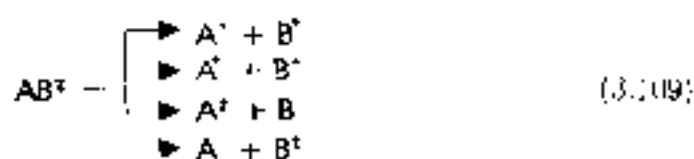
Применение предварительного испарения пробы позволяет изучать лишь молекулы с молекулярными массами менее 1000, которые переходят в газовую фазу при температурах не выше 500°C. Среди способов ионизации, перечисленных в табл. 3.29, мы рассмотрим здесь ионизацию электронным ударом, химическую ионизацию и полевую ионизацию.

Ионизация электронным ударом

Источником высокоэнергетических электронов служит раскаленная вольфрамовая или ренийная проволока. Энергия образующихся электронов составляет около 70 эВ. Коэффициент ионизирующего действия такого ионизатора невелик: ионизируется лишь приблизительно одна миллионная часть молекул пробы. В результате ионизации пер-

воначально образуется радикал-катион ионизацией почти такую же массу, что и исходная молекула (см. табл. 3.29).

Ввиду того, что масса электрона значительно меньше массы молекулы, энергия *потенциальной* движения последней в результате соударения и ионизации возрастает незначительно. В то же время кинетической энергии электрона вполне достаточно для того, что бы резко увеличить потенциальную энергию образующейся иона в первую очередь это *колебательная* и *вращательная* составляющие (см. раздел 3.3.1). В результате ион обычно претерпевает распад, *фрагментацию*. Образующиеся *дочерние* ионы, как правило, обладают меньшими массами, чем исходная молекула. Основные пути фрагментации ионизированной молекулы АВ изображены ниже.



Точка символизирует нейтральный электрон.

Обычно масс-спектрометр способен регистрировать лишь положительно заряженные ионы. Отрицательные ионы (и тем более нейтральные радикалы и молекулы) не регистрируются.

В ходе ионизации в результате различных столкновений могут образовываться и частицы с массами более высокими, чем у исходной молекулы (M). Очень часто в результате протонирования образуется значительные количества частицы с массой $M + 1$ (уравнение (3.113)).

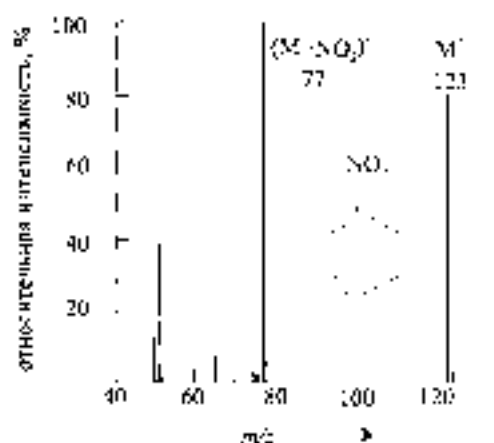


Рис. 3.115. Масс-спектр нитробензола при ионизации электронным ударом.

На рис.3.115 приведен масс-спектр нитробензола. В нем присутствует пик *молекулярного* иона M^+ с массой 123. Как очень часто бывает, он не является самым интенсивным. Самый интенсивный пик (называемый *базовым*) с $m/z = 77$ соответствует фрагменту, образовавшемуся в результате отщепления нитрогруппы. В масс-спектрах интенсивность пиков обычно нормируют, принимая интенсивность базового пика за 100%.

Как видно из рис. 3.115, в спектре присутствуют и пики с массо-

выми числами более высокими, чем у исходной молекулы. В данном случае это пики *изотопно замещенных* молекул. Так, пик с $m/z = 124$ соответствует молекулярному иону, содержащему изотоп ^{13}C . В табл. 3.30 приведены относительные содержания изотопов различных элементов. Фтор, фосфор и иод состоят из одного-единственного элемента. Величины относительных интенсивностей изотопных пиков позволяют сделать важные выводы об элементном составе молекулы и часто — определить ее брутто-формулу.

Таблица 3.30. Массы и относительная распространенность изотопов некоторых элементов

Изотоп	Масса	Относительная распространенность, %
^1H	1,0078	100
^2H	2,0141	0,015
^{10}B	10,0129	21,668
^{11}B	11,0093	100
^{12}C	12,0000	100
^{13}C	13,0034	1,12
^{14}N	14,0031	100
^{15}N	15,0001	0,356
^{16}O	15,9949	100
^{18}O	17,9992	0,240
^{28}Si	27,9769	100
^{29}Si	28,9765	5,110
^{30}Si	29,9738	3,385
^{32}S	31,9721	100
^{33}S	32,9715	0,789
^{34}S	33,9679	4,433
^{35}Cl	34,9689	100
^{37}Cl	36,9659	32,399
^{79}Br	78,9183	100
^{81}Br	80,9163	97,940

Ионизация электронным ударом относится к *жестоким* способам ионизации. Она особенно удобна для идентификации веществ, поскольку при этом возникает множество осколочных фрагментов, а масс-спектр богат пиками и однозначно характеризует молекулу, служит как бы ее «отпечатками пальцев». Однако сложность спектров может быть столь велика, что идентифицировать отдельные фрагменты не удастся. Кроме того, при интенсивной фрагментации

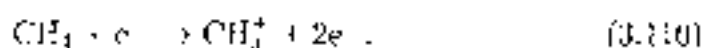
может вообще не наблюдаться молекулярный пик — важнейший источник информации о составе молекулы.

Химическая ионизация

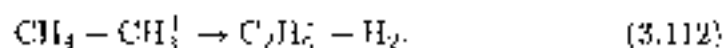
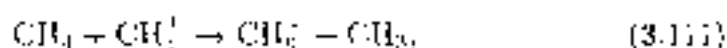
Более сложный способ ионизации основан на взаимодействии молекул пробы с *ионами газа-реагента*. Этот способ называется *химической ионизацией*. По степени дисперсированности он занимает второе место.

В методе химической ионизации пары анализируемой пробы смешивают с избытком (M^+ 10000-кратным) газа-реагента — обычно метана, а также аммиака, NO или изобутана. Газ-реагент ионизируют с помощью электронного удара. Обычно процесс проводят так, чтобы образовывались положительно заряженные ионы. Для определения веществ с высоким сродством к электрону можно использовать и отрицательные ионы. Ввиду того, что газ-реагент находится в большом избытке, непосредственной ионизации молекул пробы обычно не наблюдается.

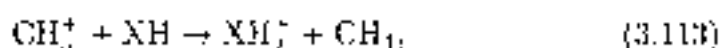
При использовании метана в результате ионизации первоначально образуется главным образом ионы CH_4^+ по реакции



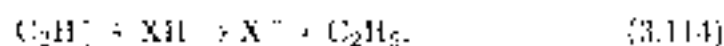
В небольших количествах образуются также ионы CH_3^+ и CH_2^+ . Затем в результате вторичных процессов могут образоваться и другие — крайне реакционноспособные частицы, например, CH_5^+ или C_2H_5^+ :



Последующая ионизация молекул исследуемого вещества XH может происходить за счет переноса *протонов*



или *лифид-иона*:



В первом случае в масс-спектре наблюдается пик $(M+1)^+$, во втором — $(M-1)^+$. Очень часто к молекуле исследуемого вещества присоединяется ион C_2H_5^+ , в результате чего наблюдается пик $(M+29)^+$ (квазимолекулярный пик).

На рис. 3.116 приведены два масс-спектра глюкозы, полученные в жестких (электронный удар) и мягких (химическая ионизация) условиях.

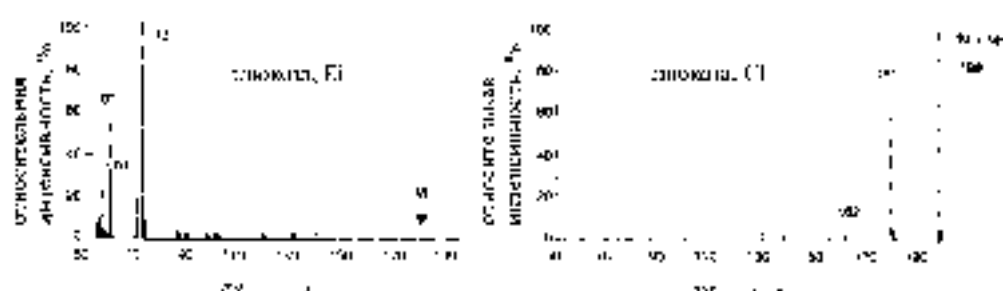
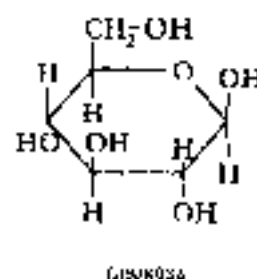


Рис. 3.116. Сравнение масс-спектров глюкозы, полученных методами электронного удара (слева) и химической ионизации (справа): температурный режим — аммиак.

При электронном ударе наблюдается очень сильная фрагментация. Наибольшее наблюдаемое значение M равно 112 (пик C_3H_{12}). Близкий пик находится при $M=73$. При химической ионизации спектры очень бедны пиками. Самый интенсивный пик ($M=180$) является молекулярным. Он возник в результате присоединения иона NH_4^+ к молекуле глюкозы. Истинный молекулярный пик находится при $M=180$.



Полевая ионизация

В этом методе ионизация происходит под действием электростатического поля высокой напряженности (10^7-10^8 В/см). При этом наблюдается отрыв электрона от молекулы пробы вследствие квантово-механического туннельного эффекта. Ионизация происходит на так называемом эмиттере, которым служит вольфрамовая проволока, покрытая пиролизическим углеродом. Частицы углерода образуют на поверхности проволоки микроскопические острия, увеличивающие локальную напряженность поля и тем самым способствующие ионизации. Полевая ионизация относится к мягким способам ионизации. При ее использовании количество фрагментов невелико, а спектр достаточно прост и содержит молекулярный пик.

Десорбционные методы ионизации

Десорбционные методы ионизации незаменимы при исследовании биологических веществ с молярными массами порядка 10000. В этих методах ионизации подвергается непосредственно твердая или жидкая проба без ее предварительного испарения. Масс-спектры крайне просты и в предельном случае вообще состоят только из мо-

лекулярного пика. В настоящее время для ионизации все шире используют лазеры, например, УФ-лазер с длиной волны 337 нм. При анализе биологических образцов к пробе часто добавляют матрицу, играющую роль переносчика энергии. Среди методов этой группы мы рассмотрим наиболее распространенные: полевую десорбцию и бомбардировку быстрыми атомами.

Полевая десорбция

Как и в методе полевой ионизации, пробу ионизируют на эмиттере под действием высокого напряжения. Для облегчения десорбции эмиттер нагревают электрическим током. Масс-спектр в этом случае еще проще, чем при полевой ионизации. На рис. 3.117 показаны масс-спектры глюкозы, полученные методами полевой ионизации и полевой десорбции.

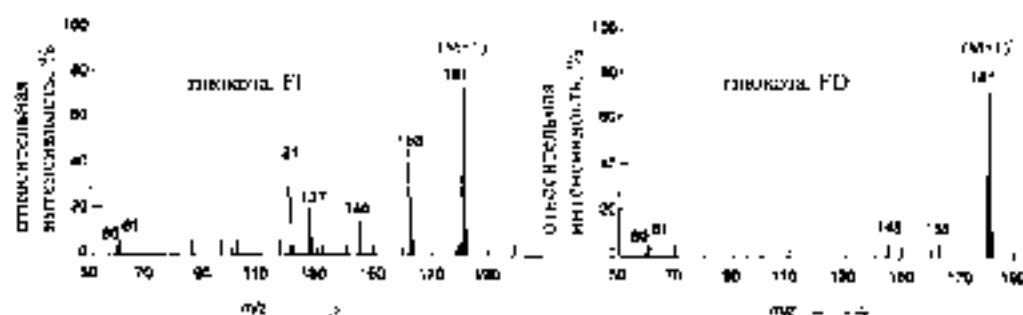


Рис. 3.117. Сравнение масс-спектров глюкозы, полученных методами полевой ионизации и полевой десорбции.

Бомбардировка быстрыми атомами

В этом методе для ионизации используют *высокотермические нейтральные атомы*, например, Хе или Аг. Пробу, находящуюся в конденсированном агрегатном состоянии, помещают в ионизатор непосредственно или в виде раствора, например, в глицерине. Бомбардировка пробы приводит к образованию положительно и отрицательно заряженных ионов, которые в результате процесса десорбции отрываются от поверхности.

Ввиду высокой скорости процессов ионизации и десорбции фрагментация молекул незначительна. При использовании растворов в глицерине растворитель принимает на себя значительную долю энергии, вследствие чего вероятность фрагментации становится еще меньше. Более того, в глицериновой матрице молекулярные ионки могут рекомбинировать, внося образцам исходный молекулярный ион.

Метод бомбардировки быстрыми атомами применим для исследования высокомолекулярных (молекулярная масса до 3000) и терми-



чески неустойчивых соединений. В последнее время исследуемый диапазон молярных масс расширен до 10000. Кроме того, применение этого метода ионизации представляется очень перспективным в плане сочетания масс-спектрометрии с жидкостной хроматографией (раздел 5.5).

Применение масс-спектрометрии

Определение молярной массы

Масс-спектрометрия является одним из методов определения молярной массы веществ. Источником информации служит положение молекулярного пика M^+ или его производных — пиков $(M+1)^+$, $(M+2)^+$, а также квазимолекулярных пиков. При использовании жестких способов ионизации таких, как электронный удар, положение молекулярного пика необходимо обязательно подтвердить, используя другие способы ионизации.

Установление брутто-формулы вещества

При наличии масс-спектрометров высокого разрешения (с двойной фокусировкой) брутто-формулу соединения можно установить непосредственно. Предположим, что в масс-спектре высокого разрешения для молекулярного пика вещества найдено массовое число, равное $120,070 \pm 0,005$. Расчеты с использованием точных значений молярных масс элементов показывают, что этим веществом может быть бензамин $C_7H_8N_2$ ($M = 120,069$), но не ацетофенон C_8H_8O ($M = 120,066$). Для установления брутто-формул существуют специальные таблицы с точными значениями молярных масс всех возможных соединений, состоящих из атомов C, H, N, O. Важным правилом является так называемое *нечетное правило*. Оно гласит, что если молярная масса вещества (округленная до целого) нечетна, то его молекула содержит нечетное число атомов азота.

При использовании масс-спектров низкого разрешения установить брутто-формулу можно на основе данных по природному содержанию отдельных изотопов.

Наличие изотопов приводит к появлению пиков M^+ , $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ и т.д. Рассмотрим в качестве примера изотопные пики метана и этана. В соответствии с содержаниями отдельных изотопов отношение интенсивностей пиков $^{12}CH_4$ и $^{13}CH_4$ составляет 100 : 1,1 (см. табл. 3.30). Для этана возможны следующие изотопно замещенные молекулы:



$$\begin{array}{ll}
 m/z = 30(M^+ \cdot) & m/z = 31\{(M+1)^+\cdot\} \\
 {}^{12}\text{CH}_3 - {}^{13}\text{CH}_3 & {}^{13}\text{CH}_3 - {}^{12}\text{CH}_3 \\
 m/z = 31\{(M+1)^+\cdot\} & m/z = 32\{(M+2)^+\cdot\}
 \end{array}$$

Пики с массовыми числами 30, 31 и 32 имеют относительные интенсивности (%) 100, 2,2 и 0,01. Путем деления относительной интенсивности пика $(M+1)^+$ на природное содержание изотопа ${}^{13}\text{C}$ можно непосредственно найти число атомов углерода в молекуле. В данном примере оно равно $2,2 : 1,1 = 2$.

В общем случае при наличии двух изотопов одного элемента с молярными массами, различающимися на единицу, соотношения интенсивностей пиков M^+ , $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ и т.д. являются слагаемыми биномиального разложения

$$(a + b)^n, \quad (3.115)$$

где a — относительное содержание легкого изотопа
 b — относительное содержание тяжелого изотопа
 n — число атомов данного элемента в молекуле.

Для таких элементов, как S, Si, Cl, Br, массы природных изотопов различаются на 2 единицы (табл. 3.30). В этом случае выражение (3.115) дает отношения интенсивностей пиков M^+ , $(M+2)^+$, $(M+4)^+$ и т.д. Например, для молекулы с двумя атомами хлора

$$(1 + 0,324)^2 = 1 + 2 \cdot 1 \cdot 0,324 + 0,324^2 = 1 + 0,648 + 0,105.$$

На рис. 3.118 приведены соотношения интенсивностей молекулярных пиков соединений, содержащих различные числа атомов хлора и брома.

Для соединений, содержащих только атомы C, H, N, O (а также F и P), однозначное установление брутто-формулы часто бывает возможным лишь при привлечении дополнительных данных, например, элементного анализа.

Установление структуры с помощью осколочных спектров

Процесс ионизации молекулы длится около 10^{-15} с. Время, затрачиваемое на прохождение ионом пути от источника ионизации до детектора, составляет не менее 10^{-9} с. За это время из исходного иона

может образоваться множество осколочных ионов-фрагментов. Процесс фрагментации подчиняется определенным закономерностям, описание которых можно найти в специальной литературе.

Осколочные ионы, образующиеся в результате фрагментации, можно разделить на два класса. С одной стороны это ионы, обладающие характерными значениями массы (табл. 3.31). С другой — ионы, обладающие характерным значением разности между массой молекулярного пика и собственной массой. Такие ионы возникают в результате отщепления от исходного иона M^+ определенной нейтральной частицы X и имеют массу, равную $M - X$. Ионы с характерными значениями разности масс приведены в табл. 3.32.

Осколочные ионы часто группируются в периодические серии. Их наличие обусловлено последовательным отщеплением одного и того же структурного фрагмента. Так, для насыщенных алифатических углеводородов наблюдаются алкильные серии вследствие последовательного отщепления фрагмента CH_2 ($m/z = 14$, рис. 3.119).

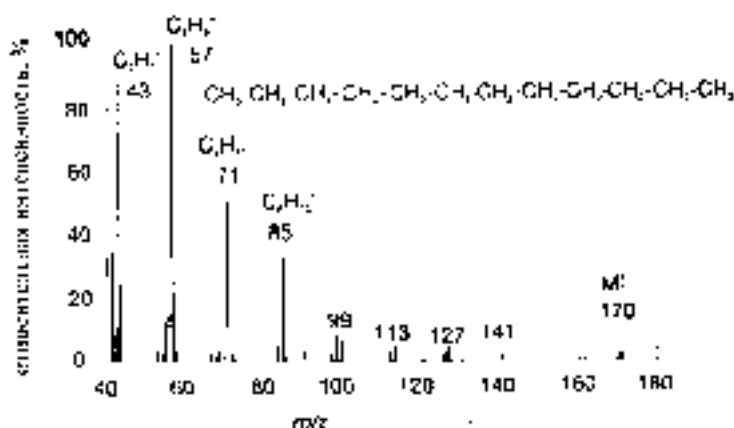


Рис. 3.119. Масс-спектр n-додекана, демонстрирующий серийный характер расположения осколочных пиков вследствие отщепления фрагмента C_2H_{2n-1} .

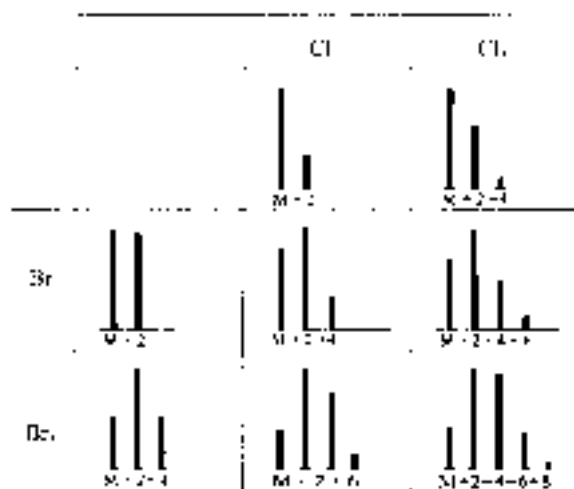


Рис. 3.118. Распределение интенсивностей изотопных молекулярных пиков для различных чисел атомов хлора и брома

Таблица 3.31. Важнейшие некарибонные ионы с характеристиками фрагментов масс.

Массовое число	Фрагмент	Предположительная структура
29	CHO^+ C_2H_5^+	О-содержащие алкильные группы
30	NO^+ $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$	нитроосоединения аммины
31	$\text{CH}_2=\text{OH}^+$	алканолы, простые эфиры
33	HS^+	тиолы
36/38	HCl^+	Cl-содержащие
39	C_3H_7^+	бензильные, тетрациклические
43	C_3H_5^+ CH_3CO^+	активные группы алелильные группы
44	CO_2^+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$	(продукт расщепления нитрилы) амины
45	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{OH}^+$ $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2^+$ COOH^+ CH_3S^+	алкалолы метилевые простые эфиры карбоновые кислоты тиолы, тиоэфиры
46	CH_2S^+	тиолы, тиоэфиры
47	$\text{CH}_2=\text{NH}^+$	тиолы, тиоэфиры
51	C_4H_7^+	ароматические соединения
55	C_4H_7^+ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}^+$	алкены, циклоалканы циклоалканоны
57	C_4H_7^+ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}^+$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{OH}^+$	алкильные группы эликетоны циклоалканоны
58	$\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2^+$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2^+$	алкалолы аммины
59	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OH}^+$	алкалолы, простые эфиры
60	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2^+$ $\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}^+$	карбоновые кислоты нитраты
61	$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}^+$	тиолы
65	C_5H_7^+	бензильные группы
69	C_5H_7^+	алкены, циклоалканы
71	C_5H_9^+ $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$	алкильные группы пропильные, эфиры масляной кислоты

Продолжение таб. 3.31.

72	$C_3H_7-CH-NH_2^+$	аммины
73	$C_4H_9O^+$	карбоновые кислоты, простые эфиры, алкоholes
	$(CH_3)_3Si^+$	триметилсилильные группы
74	$CH_2=C(OH)OCH_2^+$	виниловые спиртовые эфиры
77	$C_6H_5^+$	ароматические соединения
79/81	Br^+	Br-содержащие
80	$C_5H_6N^+$	производные пиррола
81	$C_4H_5O^+$	производные фурана
85	$C_6H_7^+$	алкильные группы
	$C_5H_5O^+$	производные тетрагидрофурана
86	$C_3H_3CH=NH_2^+$	имины
89	$C_7H_5^+$	гетероциклические соединения
91	C_7H^+	бензильные группы
92	$C_9H_6N^+$	алкалоиды
91/93	$C_2H_4CS^+$	алкилсульфиды
94	$C_5H_5O^+$	эфиры фенола
97	$C_5H_5S^+$	алкилтиофены
99	$C_7H_7^+$	алкильные группы
	$C_5H_9O_2^+$	кетаны
105	$C_4H_6^+$	алкилбензолы
	$C_6H_5CO^+$	бензильные группы
121	$C_8H_9O^+$	алкилфенолы

Таблица 3.32. Важнейшие осколочные ионы с характерными значениями разности масс

$[M - X]^+$, $[M - X]^+$	X , X^+	Предположительная структура
M-14	CH_2	гомологи
M-15	O	нитро-соединения, сульфоксиды
	NH_2	амиды
M-17	OH	O-содержащие
	NH_3	аминогруппы
M-18	H_2O	спирты, кетоны, альдегиды
M-19	F	F-содержащие
M-20	HF	F-содержащие
M-26	C_2H_2	ароматические соединения

Продолжение таб. 3.32.

M-27	NCN	N-гетероциклы, нитрилы
M-28	C ₂ H ₂ CO	O-гетероциклы, фенолы хальша, арилкетоны
M-29	CPO C ₂ H ₂	иррадиционные альдегиды, фенолы n-алканы, диалкилы
M-30	C ₂ H ₂ NO CH ₂ O	активные группы нитроароматические соединения метоксигруппы
M-31	OCN ₂	метильные сложные эфиры
M-32	S	S-содержащие
M-33	HS	S-содержащие
M-34	H ₂ S	тиолы
M-36	HCl	Cl-содержащие
M-41	C ₂ H ₅	пропильные сложные эфиры
M-42	CE ₂ CO C ₂ H ₅	кетокетарены пропильные группы
M-43	C ₂ H- CH ₂ O	активные группы метилкетоны
M-44	CO ₂	сложные эфиры, ангидриды
M-45	COOH	карбоновые кислоты
M-46	NO ₂	нитроароматические соединения
M-47	HNO ₂	нитроалканы
M-57	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ CO	бутильные сложные эфиры этилацетил
M-60	CH ₃ COOH	ацетат
M-64	SO ₂	сульфонс
V-79/81	Br	Br-содержащие
M-93	C ₆ H ₅ O	фенокси-группы
M-127	I	I-содержащие

Качественный анализ

При идентификации вещества с помощью масс-спектрометрии исходят из того, что характер фрагментации неизвестного вещества и соединения предполагаемой структуры одинаков, а спектры получены в близких экспериментальных условиях.

Первое из этих допущений не всегда справедливо. Кроме того, характер фрагментации сам по себе не позволяет различить стерео- или топологические изомеры, а зачастую и несколько близко

родственных соединений различного состава, но сходной структуры. Условия эксперимента тоже часто варьируются в широких пределах.

Несмотря на это, сопоставление экспериментального и библиотечного масс-спектров часто приводит к правильным выводам. В любом случае при использовании способа ионизации с сильной фрагментацией (например, электронного удара) вероятность совпадения масс-спектров одного и того же вещества выше, чем масс-спектров разных веществ.

Для надежной идентификации необходимо наряду со спектром неизвестного вещества экспериментально получить и масс-спектр вещества с предполагаемой структурой. Существуют *библиотечные масс-спектры* насчитывают до 150000 спектров различных соединений. Имеются и специализированные библиотеки масс-спектров для отдельных классов веществ — пестицидов, лекарственных средств.

Количественный анализ

С помощью масс-спектрометрии можно проводить как вещественый, так и элементный количественный анализ.

Вещественный анализ осуществляется обычно в сочетании с хроматографическим разделением. Чаще всего для этого используется газовая хроматография. В ходе хроматографического процесса регистрируют во времени интенсивность какого-либо пика с определенным массовым числом. В результате получается зависимость сигнала детектора от времени, как и в любом другом виде хроматографии. Поскольку метод масс-спектрометрии здесь используется только для детектирования и играет подчиненную роль, более подробно количественный масс-хроматографический анализ будет рассмотрен в главе, посвященной хроматографии (раздел 6.5).

Отметим, что сочетание методов разделения и масс-спектрометрического определения возможно и в форме так называемой *матричной масс-спектрометрии*. Здесь последовательно используют два масс-спектрометра. Первый служит для выделения молекулярных пиков отдельных веществ из масс-спектра их смеси, второй — для фрагментации выделенных веществ с целью их идентификации. В идеальном отношении метод матричной масс-спектрометрии очень похож на хромато-масс-спектрометрию.

Для количественного анализа можно использовать и масс-спектр как таковой. Для этого следует подобрать некоторый пик, принадлежащий определяемому компоненту, и измерить его интенсивность. Для исключения влияния условий эксперимента используют *внутрен-*

ный стандарт — обычно изотопную однородность определяемого вещества или его гомолог. При перекрывании пиков можно использовать математические методы анализа многокомпонентных смесей (раздел 6.3).

Целесообразнейшее определение концентраций масс-спектрометрическим методом используют, например, для определения содержания углеводородов $C_1 - C_5$ или спиртов $C_1 - C_3$ в газовых смесях. Погрешность определения составляет 2–10%.

Элементный анализ осуществляют путем ионизации образца в электрической искре, индуктивно связанной плазме или тлеющим разрядом (раздел 3.2.2). При искровой ионизации обычно применяют масс-анализатор с двойной фокусировкой геометрии Маттауха-Герцога (рис. 3.13). Этим методом анализируют главным образом твердые образцы. При использовании ИСП или тлеющего разряда применяют главным образом квадрупольные анализаторы. В настоящее время масс-спектрометрия с ИСП стала очень важным методом анализа растворов, позволяющим определять любые элементы (с малыми числами атомов от 3) с пределами обнаружения от 0,1 до 10 частей на миллион. Для элементного анализа вполне достаточно разрешения в одну единицу m/z .

Метод масс-спектрометрии (в форме масс-спектрометрии вторичных ионов) применяется и для исследования поверхности при анализе материалов (раздел 8.2).

3.6. Методы анализа, основанные на радиоактивности

Существует много способов использования ядерных реакций для химического анализа. Один из них — измерение *естественной радиоактивности* элементов, содержащихся в пробе. Таким методом можно, например, определить содержание радона в воздухе или оценить возраст археологических либо геологических объектов.

Другой способ (*активационный анализ*) основан на превраще компонентов пробы в радиоактивные вещества (активации) под действием облучения — главным образом потоком нейтронов. Вместо нейтронов можно использовать и заряженные частицы — ядра водорода, дейтерия или гелия. Измерение интенсивности приведенного радиоактивного излучения лежит в основе количественного активационного анализа.

Наконец, можно измерить радиоактивность образца, в который предварительно добавлено определенное количество радиоактивно-

го вещества. Важнейшим из методов этой группы является метод *аллотропного разбавления*, применяемый главным образом при определении следовых содержаний.

Методы, основанные на измерении радиоактивности одного определенного компонента, называются *радиоизотопическими*. Для их реализации достаточно лишь простого детектора радиоактивности. Более сложное оборудование, например, γ -спектрометры — применяются в *радиостереохимических* методах.

С помощью методов, основанных на явлении радиоактивности (ядерно-физических), можно определять очень малые содержания (до 1 части на миллиард и ниже) многих элементов. Поэтому такие методы имеют особенно большое значение при определении *ультра-малых количеств*.

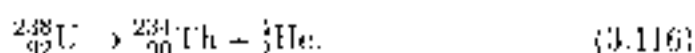
Теоретические основы

Ядерно-физические методы анализа основаны на протекании *ядерных реакций* с участием определенных изотопов того или иного элемента. С отдельными изотопами определяемого элемента мы уже имели дело при обсуждении масс-спектрометрических методов анализа (раздел 3.5). Здесь нас будут интересовать лишь *радиоактивные* изотопы.

Любой радиоактивный изотоп (*радионуклид*) претерпевает процесс распада, завершающийся образованием некоторого стабильного изотопа. Этот распад сопровождается испусканием электромагнитного излучения (рентгеновских или γ -лучей) или потоков заряженных частиц (α , β -частицы). β -частицы представляют собой электроны или позитроны. Испускание как фотонов, так и заряженных частиц может быть положено в основу методов химического анализа.

Распад радионуклидов

Рассмотрение процессов распада радионуклидов начнем с *α -распада*. α -частица представляет собой ядро ${}^4_2\text{He}$ с массой 4 а.е.м. и зарядом +2. Они образуются лишь в ходе распада достаточно тяжелых (*Z атомными номерами свыше 60*) ядер. Например, распад ядра урана-238 протекает по уравнению

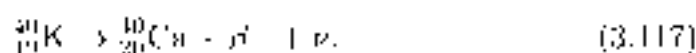


Одновременно с α -частицей часто выделяется и γ -квант.

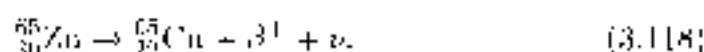
Возникающая в результате радиоактивного распада α -частица

достаточно быстро отрывает от атомов окружающей вещество два электрона и превращается в нейтральный атом гелия. Чувствительность к заряду проникающая способность α -частиц невелика. Поток α -частиц является моноэнергетическим или характеризуется распределением энергий в достаточно узком диапазоне.

В ходе β -распада масса ядра остается неизменной, а атомный номер (заряд ядра) изменяется на единицу. При испускании β -частицы (β^- -частица) одновременно испускается и антинейтрино $\bar{\nu}$:

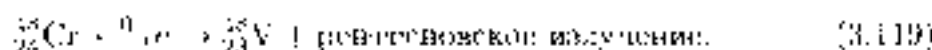


Испускание позитрона (β^+ -частицы) сопровождается испусканием нейтрино ν :



Нейтрино и антинейтрино практически не взаимодействуют с веществом и поэтому не имеют никакого практического значения для химического анализа.

Электроны участвуют еще в одном виде ядерных превращений, который называется K -захватом. Примером может служить следующая реакция:



Возникающий в ходе подобных ядерных реакций атом (в данном случае ванадия) имеет электронную вакансию на одном из внутренних энергетических уровней (чаще всего на K -уровне). Это состояние является неустойчивым. Поэтому вслед за ядерным превращением происходит переход электрона на образующуюся вакансию с одного из более высокоэнергетических уровней аналогично тому, как это наблюдается в ходе рентгенофлуоресцентного анализа (раздел 3.2.3). При этом выделяется квант рентгеновского излучения. Обратите внимание, что в этом случае испускание кванта электромагнитного излучения является вторичным процессом и не связано с ядерными превращениями как таковыми. В отличие от α -излучения, β -излучение характеризуется распределением энергий частиц в широком диапазоне. Поскольку масса β -частиц значительно меньше, чем α -частиц, проникающая способность β -излучения гораздо выше. Помимо этого, β -излучение сильно рассеивается в окружающей среде.

При ядерных превращениях могут испускаться и электромагнитные кванты (γ -излучение). Это происходит в тех случаях, когда



ядро, первоначально образующееся в ходе ядерной реакции, находится в возбужденном состоянии. При переходе такого ядра в не возбужденное состояние выделяется γ -квант подобно тому, как при переходе электрона в более низкое по энергии состояние — рентгеновский квант.

Основным механизмом взаимодействия γ -излучения с веществом окружающей среды сводится к следующему. *Низкоэнергетические* γ -кванты передают свою энергию почти исключительно в результате фотоэффекта (см. рис. 3.37). Для γ квантов *средних энергий* (а также и для рентгеновского излучения, возникающего в ходе рентгенофлуоресцентного анализа) характерен эффект *комптоновского* рассеяния, при котором энергия кванта передается среде лишь частично. При этом образуется новый фотон с меньшей энергией, который может вызвать фотоэффект или еще один акт комптоновского рассеяния. Наконец, наиболее *высокоэнергетические* ($> 1,02 \text{ МэВ}$) γ -кванты обычно порождают пару электрон-позитрон.

В ходе ядерных реакций (при так называемой *внутренней конверсии* возбужденного ядра) может возникнуть и *рентгеновское излучение*. В этом случае первоначально избыток ядерной энергии затрачивается на выбивание в окружающее пространство одного из внутренних электронов атома (аналогично фотоэффекту, раздел 3.2.3). Возникшая вакансия (на K или L уровне) заполняется электроном с более высокого уровня, в результате чего и возникает рентгеновское излучение.

Скорость радиоактивного распада

По отношению к одному определенному ядру радиоактивный распад — процесс абсолютно случайный. По отношению же к большой совокупности ядер процесс радиоактивного распада хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка (раздел 2.7):

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N, \quad (3.120)$$

где λ — постоянная радиоактивного распада,

N — число ядер радионуклида.

Произведение $\lambda = \lambda N$ называется *активностью*. В интегральной форме (см. раздел 2.7) процесс радиоактивного распада можно описать следующим образом:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (3.121)$$

Это уравнение экспоненциальной кривой (см. рис. 2.29). Важной характеристикой скорости распада является время, в течение которого распадается половина ядер. Оно называется *периодом полураспада* и может быть выражено как

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (3.122)$$

Для различных радионуклидов период полураспада может составлять от тысячных долей секунды до миллионов лет.

Единицей активности A является беккерель (Бк), равный одному распаду ядра за одну секунду. Таким образом, $1 \text{ Бк} = 1 \text{ с}^{-1}$. Традиционно в качестве единицы активности используется и кюри (Ки): $1 \text{ Ки} = 3,70 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$. 1 Ки в точности равен активности 1 г изотопа радия-226.

На практике в ходе химического анализа обычно измеряют не абсолютные значения активностей, а так называемую *скорость счета* R . Она отличается от активности на величину коэффициента эффективности детектора b :

$$R = bA = b\lambda N, \quad (3.123)$$

Результаты измерения скорости счета подчиняются *закону распределения Пуассона*. Это следует учитывать при выборе интервала времени для измерения радиоактивности (см. раздел 6.1). Для количественного анализа измеренные значения скоростей счета следует корректировать на величину фоновых сигналов. Фоновая радиоактивность может быть обусловлена наличием в атмосфере значительных количеств радона или других радиоактивных веществ, образующихся под действием космических лучей.

Измерение интенсивности радиоактивного излучения

Для измерения радиоактивности используют детекторы, принципиально применяемым для измерения интенсивности рентгеновского излучения (раздел 3.2.3). Они делятся на газонизирующие, сцинтилляционные и полупроводниковые.

Газонизирующие детекторы (пропорциональные счетчики Гейгера-Мюллера) особенно удобны для измерения β -активности. В этом случае эффективность счета составляет почти 100%. По отношению же к γ -квантам эффективность таких детекторов порядка 1%. Недостаток газонизирующих детекторов — значительная инертность. Для измерения α -активности газонизирующие детекто-

ры снабжают оксидом из специального материала, чувствительного к α -частицам.

Сцинтилляционные детекторы характеризуются значительно более высоким быстродействием, чем счетчики Гейгера-Мюллера. Для регистрации различных видов излучения существуют различные сцинтилляционные материалы, α -частицы чаще всего регистрируют с помощью детекторов на основе кристаллов ZnS , активированных серебром. β -частицы можно регистрировать при помощи жидких детекторов, например, растворов *n*-терфенила в бензоле. Для γ -излучения применяют детекторы тех же типов, что и в РФА, например, на основе кристаллов NaI/Cl .

Полупроводниковые детекторы можно использовать для регистрации всех видов радиоактивного излучения.

При взаимодействии с материалами, образующимися в результате радиоактивного распада, детекторы всех типов генерируют импульсы напряжения, которые затем можно анализировать (как и в РФА, раздел 3.2.3) с помощью *анализаторов импульсов*. Интегральные анализаторы регистрируют все импульсы с величиной, превышающей заданное пороговое значение. Изменяя высоту порога, можно получить картину распределения импульсов по энергиям. Это же распределение можно получить и с помощью дифференциальных анализаторов. Они работают по *аналогово-цифровому* принципу: каждый канал (их общее число составляет от 128 до 4096) такого анализатора настроен на некоторый достаточно узкий диапазон величин импульсов.

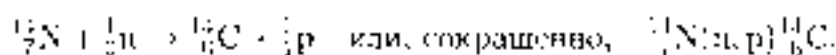


Практическое применение

Измерение естественной радиоактивности

Для определения содержания ряда элементов можно использовать радиоактивные свойства их природных радионуклидов. Необходимые предпосылки состоят в постоянстве изотопного состава и радиохимической чистоте определяемых элементов. Таким способом можно, например, контролировать содержание калия в веществах и материалах калийных производств (предел обнаружения порядка 300 мкг К) или оценивать радиоактивный фон на заводах по переработке урана по величине активности одного из продуктов его распада — радона.

Измерение естественной радиоактивности применяется и для *определения возраста* геологических и археологических объектов. Важнейший метод, применяемый для этой цели, — радиоуглеродный. В его основе лежит реакция образования радиоактивного изотопа ^{14}C :

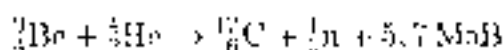


В результате этой реакции из атмосферного азота каждую секунду образуется приблизительно 25000 атомов ^{14}C на один квадратный метр поверхности Земли. В объектах, постоянно контактирующих с атмосферным CO_2 (в частности, в живых организмах), соотношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ остается постоянным из-ду непрерывно протекающего изотопного обмена. Для объектов, утративших контакт с биосферой, это равновесие прекращается, и содержание ^{14}C начинает непрерывно уменьшаться. Таким образом, зная исходное (N_0) и текущее (N) значения отношения $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, а также период полураспада ^{14}C , можно, в соответствии с уравнением (3.121), оценить возраст объекта.

Нейтронно-активационный анализ

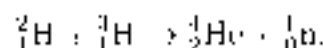
Для активации образца чаще всего используют поток нейтронов. Основным источником нейтронов служит *ядерный реактор*. Наряду с этим можно использовать и некоторые радиоизотопы, а также ускорители ионизированных частиц.

Из радиоизотопов применяют обычно трансурановые элементы, например, калифорний-252 с периодом полураспада 2,6 года. Можно применять и смесь α -излучателя (плутоний, америций) с бериллием. При облучении бериллия α -частицами происходит ядерная реакция



с выделением нейтрона.

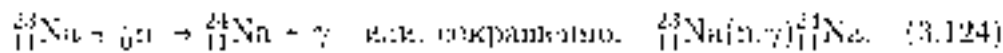
В *ускорителях* образование нейтронов может происходить в результате многих ядерных реакций, например, между ускоренными ионами дейтерия и ядрами трития, адсорбированными на титане:



Проходя через такие материалы, как вода (обычная или тяжелая) или парафин, быстрые нейтроны (с энергии в несколько МэВ) вследствие упругого рассеяния замедляются до энергий порядка 0,04 эВ. Такие нейтроны, называемые *тепловыми*, главным образом и используют в активационном анализе. Однако для активации

легких элементов - N, O, F, Si - необходим как для быстрых (с энергиями до 14 МэВ) нейтронов, получаемых непосредственно в ускорителях.

Период полураспада нейтрона составляет около 12,5 мин. Продуктами распада нейтрона являются протон и электрон. Отсутствие у нейтрона электрического заряда отвечает его проникновению в положительно заряженное атомное ядро. В результате лишняя нейтроновая масса ядра возрастает на единицу, а заряд остается без изменений. Так, активация ядра натрия 23 происходит следующим образом:



Ввиду того, что нейтрон несет с собой большую энергию, образующееся ядро первоначально находится в возбужденном состоянии.

Степень активации образца зависит от *плотности потока нейтронов* Φ , *сечения поглощения* σ и так называемого *коэффициента поглощения* S . Таким образом, с учетом соотношения (3.123) скорость счета облученной в образце составляет

$$R = N\Phi\sigma bS, \quad (3.125)$$

Анализируемую пробу облучают до тех пор, пока не наступит насыщение. Одновременно в тех же условиях облучают и образец сравнения, используемый как внешний стандарт. В соответствии с уравнением (3.125) при одинаковых условиях облучения отношение активностей пробы (индекс x) и образца сравнения (индекс $ст$) определяется только числом активированных ядер N . Поэтому масса определяемого элемента в анализируемой пробе равна

$$m_x = \frac{R_x}{R_{ст}} m_{ст}. \quad (3.126)$$

При помощи нейтронно-активационного анализа можно определить 60 элементов, включая инертные газы. *Пределы обнаружения* лежат в диапазоне от 200 мкг для сурьмы до $5 \cdot 10^{-6}$ мкг для сурьмы. Они зависят как от характеристик конкретной ядерной реакции, так и от возможностей детектирования излучения. *Относительная погрешность* результата анализа обычно составляет порядка 10%, в отдельных случаях - порядка 1%.

Пробитодаточная перед облучением может сводиться лишь к анализу пробы и образца сравнения и импульсы - из тефлона, полиэтилена или хлорна. После облучения может потребоваться раз-

деление компонентов — с помощью экстракции, осаждения или хроматографии.

Серьезными недостатками активационных методов анализа являются необходимость использования весьма дорогостоящего оборудования и работы с радиоактивными материалами. Следует принимать все необходимые средства защиты от излучения и строго соблюдать все требования техники безопасности. При работе с долгоживущими радионуклидами доспешивательным недостатком является большая длительность регистрации сигнала из-за малых скоростей счета.

Активационный анализ широко используют в криминалистике для определения ультрамалых содержаний элементов, например, в образцах волос, обрывках бумаги. Определение сверхмалых содержаний элементов бывает необходимо и при решении вопроса о подлинности или подделке предметов старины — музыкальных инструментов, произведений искусства и т. д.

Метод изотопного разбавления

В методе изотопного разбавления к пробе добавляют известное количество изотопно меченого определяемого вещества. Затем определяемый компонент выделяют в чистом виде, например, с помощью экстракции или осаждения и измеряют активность определенной части выделенного препарата.

Пусть скорость счета изотопной метки с массой определяемого компонента m_T равна R_T , а масса определяемого компонента в пробе равна m_x . После смешения пробы и метки масса компонента составила $m_T + m_x$, а скорость счета — соответственно R_T . Легко видеть, что если для части пробы, содержащей массу компонента m_M , измеренная скорость счета составляет R_M , то

$$m_x = \frac{R_T}{R_M} m_M - m_T. \quad (3.127)$$

При использовании метода изотопного разбавления во многих случаях полного выделения определяемого компонента не требуется. Этим методом можно определять свыше 30 элементов, а также органические и биологические вещества в малых концентрациях: инсулин, пенициллин, витамин B_{12} (в последнем случае удобно использовать изотопную метку ^{60}Co). Метод изотопного разбавления во многих случаях успешно конкурирует с активационным.

Важнейшее достоинство метода изотопного разбавления — возможность определения отдельных химических форм элемента. На

пример, для определения хроматов в смеси с Cr^{3+} в пробу вводят меченый ион $^{51}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и отделяют хроматы от Cr^{3+} осаждением в виде BaCr_2O_7 в кальциево-уксусной среде. По результатам измерения активности осадка находят содержание хроматов

3.7. Литература

Раздел 3.2. Атомная спектроскопия

- B. Welz. Atomabsorptionsspektrometrie. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
 P.W.J.M. Bokmans, Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (Part 1 and 2). Wiley, New York, 1990.
 R. Jenkins. X-ray Fluorescence Spectrometry. New York, Wiley, 1988.

Раздел 3.3 Оптическая молекулярная спектроскопия

- H. Günzler, R. Böck. IR-Spektroskopie — eine Einführung. Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
 E.H. Perkinpus. UV-VIS Spektroskopie und ihre Anwendungen. Springer, Berlin, 1986.
 D.A. Burns, E.W. Ciurczak. Handbook of Near-Infrared Analysis. Marcel Dekker, New York, 1992.
 B. Schrader. Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds, VCH, Weinheim, 1989.

Разделы 3.4 и 3.5. ЯМР и масс-спектрометрия

- M. Hasse, H. Meier, B. Zech. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, 4. Auflage, 1991.
 H. Friebolin. Ein- und zweidimensionale NMR Spektroskopie. Wiley VCH, Weinheim, 1999.
 F. Schröder. Massenspektrometrie. Begriffe und Definitionen, Springer, Berlin, 1991.

Разделы 3.6. Ядерно-физические методы

- H. Nannert, W. Heller (Hrsg.). Untersuchungsmethoden in der Chemie, Thieme, Stuttgart, 2. Auflage, 1990.
 W. Stolz. Radioaktivität. Grundlagen, Messung-Anwendung. Carl Hanser Verlag München/Wien, Teubner Verlagsges. Leipzig, 1990.

ГЛАВА 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Измерение электрических величин для определения состава вещества является одним из важнейших приемов аналитической химии. Все электрохимические измерения проводятся с использованием электрохимической ячейки — раствора, в который погружены по меньшей мере два электрода. На электродах происходят различные физические и химические процессы, о степени протекания которых можно судить путем измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле. Определяемое вещество при этом, как правило, находится в растворе электролита.

С методической точки зрения электрохимические методы анализа можно разделить на прямые и косвенные. Последние представляют собой методы титрования, в которых конечную точку определяет электрохимическим способом.

Другой вид классификации электрохимических методов (число которых очень велико) основан на том, протекает ли в ходе анализа через ячейку электрический ток или нет. *Неспонтанноэлектрические* методы основаны на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока. Как и любые другие электрохимические методы, они делятся на прямые (например, рН-метрия) и косвенные (потенциометрическое титрование). Если же через ячейку протекает электрический ток (происходит процесс электролиза), то для химического анализа можно использовать зависимость силы тока от концентрации. Соответствующие методы называются *вольтамперометрическими* (в частном случае, при использовании ртутного капающего электрода — *полярографическими*). Методы, основанные на измерении напряжения при постоянной силе тока, называются *вольтамметрическими*, а на измерении силы тока при постоянном напряжении — *амперометрическими*. В любом варианте вольтамперометрический анализ проводят в условиях, когда степень электрохимической превращения определяемого вещества вследствие электролиза пренебрежимо мала. Однако электролиз можно проводить и до полного превращения определяемого вещества. На этом основаны методы *электрогравиметрии* и *кулометрии*. В электрогравимет-

рии для определения содержания вещества применяет косвенные продукты электролиза, а в кулонометрии — измерение количества электричества, затраченного на электролиз. Электрогравиметрические и прямые кулонометрические определения обычно проводят при постоянном потенциале рабочего электрода (в потенциостатическом режиме). Косвенный кулонометрический анализ (кулонометрическое титрование), как правило, ведут при постоянной силе тока (в гальваностатическом режиме). Здесь электролизу подвергают вспомогательный реагент, продукт электрохимического превращения которого служит индикатором для определяемого вещества.

4.1. Основы электрохимических процессов

Электроды и электрохимическая ячейка

Все электрохимические равновесия основаны на превращениях вещества в гетерогенных системах с участием частиц — носителей заряда. Отметим, что в состоянии электрохимического равновесия как электрические потенциалы фаз, так и химические потенциалы участников процесса в разных фазах различаются.

В качестве классического примера рассмотрим цинк-серебряную электрохимическую ячейку. Она состоит из растворов, содержащих ионы Ag^+ и Zn^{2+} , которые разделены диафрагмой для того, чтобы избежать возможность протекания тока без смешения растворов. В каждый из растворов погружен электрод из соответствующего металла (серебра, цинка). Схематическое устройство такой ячейки изображено на рис. 4.1.

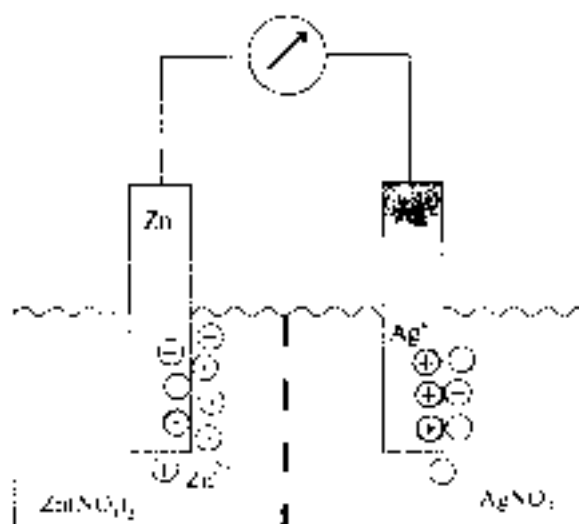


Рис. 4.1. Цинк-серебряная электрохимическая ячейка.

На границах раздела фаз металл — раствор протекают следующие процессы:

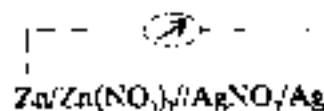




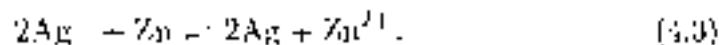
Между соответствующими ионами в фазах металла и раствора устанавливается равновесие. Каждая из двух систем, включающая металл и раствор окислительно-восстановительного иона, называется полуэлементом. Каждый полуэлемент включает в себя две фазы, одна из которых характеризуется электронной, а другая — ионной проводимостью.

На границе раздела фаз полуэлемента происходит *электрохимическая реакция* — процесс с участием компонентов обеих фаз, в результате которого осуществляется перенос ионов или электронов через границу раздела и, вследствие этого, протекание электрического тока.

Электрохимической ячейкой называется многофазная система, состоящая по меньшей мере из двух полуэлементов, в которых жидкие фазы находятся между собой в электролитическом контакте. Границу раздела твердой и жидкой фаз обычно обозначают символом $\text{+}/\text{-}$ (или $\text{+}|\text{-}$), а электролитический контакт двух жидких фаз — символом $\text{+}/\text{+}$ (или $\text{+}|\text{+}$). Таким образом, схему рассматриваемой ячейки можно представить в следующем виде:



Суммарная электрохимическая реакция, протекающая в ячейке, складывается из двух процессов, происходящих в каждом из полуэлементов:



Направление самопроизвольного протекания этого процесса в стандартных условиях можно определить из величин стандартных электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов соответствующих электрохимических пар (для пары Ag^+/Ag $E^\circ = 0,81$ В, для Zn^{2+}/Zn $E^\circ = -0,76$ В).

На каждой из границ раздела фаз Ag/Ag^+ и Zn/Zn^{2+} образуется двойной электрический слой. Обусловленная им разность потенциалов называется *гальваническим потенциалом*. Величину гальванического потенциала одного отдельного электрода измерить невозможно. Можно измерить только разность двух гальванических потенциалов, т. е. общее напряжение на электродах ячейки. При отсутствии тока эта разность потенциалов называется равновесной (E_{rev}). Она равна электродвижущей силе (ЭДС), создаваемой ячейкой. Связь между ЭДС

и активностями ионов в обоих полуэлементах I и II описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{св}} = E(I) - E(II), \quad (4.4)$$

$$E_{\text{св}} = E^0(I) - E^0(II) + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a(O)}{a(R)} - \frac{RT}{z_- F} \ln \frac{a(O)}{a(R)}, \quad (4.5)$$

где a — активности соответствующих ионов в растворах,

ν — стехиометрические коэффициенты для ионов z_+ , F , R , E и E^0 имеют тот же смысл, что и в уравнении Нернста (2.125).

При этом все индексы I относятся к правому, а II — к левому полуэлементу.

Величина гальвани- (или, в общем случае, электродного) потенциала одного отдельно взятого электрода (называемого индикаторным), представляла бы для аналитической химии несомненный интерес. Но, поскольку его измерить невозможно, измерения проводят относительно некоторого электрода, потенциал которого остается постоянным. Такой электрод называют электродом сравнения.

Стандартным электродом сравнения служит *стандартный водородный электрод*. Это газовый электрод, состоящий из платиновой проволоки, покрытой слоем платиновой черни, находящийся в атмосфере водорода под давлением 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) и погруженный в водный раствор с активностью ионов H^+ , равной 1 моль/л. В соответствии с международным соглашением потенциал стандартного водородного электрода условно принимают за нуль:

$$E^0(\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2) = 0,00 \text{ В}. \quad (4.6)$$

Все табличные значения стандартных электродных потенциалов измерены относительно стандартного водородного электрода. Однако практическое применение стандартного водородного электрода имеет ряд очевидных неудобств. Поэтому на практике в качестве электродов сравнения обычно используют другие электроды, например, *кислородный* или *серебряно-хлоридный* электроды. Их электродные потенциалы $E(\text{В})$ постоянны и точно известны. Поэтому при необходимости из величины потенциала $E_{\text{в}}$, измеренной относительно электрода сравнения, можно всегда рассчитать соответствующую величину потенциала E относительно стандартного водородного электрода как

$$E = E_{\text{в}} - E(\text{В}), \quad (4.7)$$

Рассмотрим классификацию электродов в соответствии с характером протекающих на них электрохимических процессов и их конструктивными особенностями.

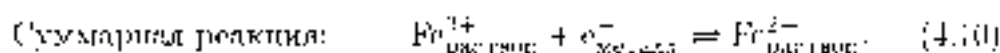
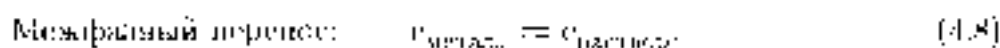
Классификация электродов

Электроды, на которых протекают окислительно-восстановительные процессы, называются металлическими. В зависимости от природы частиц — переносчиков заряда они подразделяются на инертные и активные. Активные электроды, в свою очередь, делятся на электроды первого и второго рода.

Инертные электроды

Инертным называется электрод, роль которого сводится к переносу электронов между частицами, находящимися в растворе. Таким электродом может служить платиновая проволока, погруженная в раствор соответствующего состава, например, содержащего ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} .

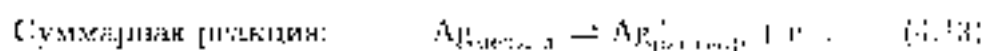
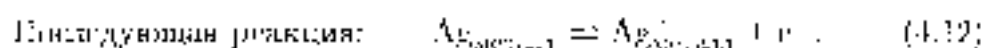
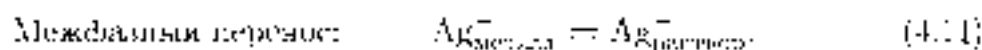
В этом случае суммарная электродная реакция состоит из процессов переноса электронов из металла в раствор и последующего переноса электрона в растворе:



Подобный электрод в принципе возможно себе представить применительно и к другим окислительно-восстановительным системам: $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H^+/Cl_2 , MnO_2 , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ (две последние системы дадутся р/р-парами).

Активные электроды

Роль активных электродов — перенос ионов через границу раздела фаз. Например, для серебряного электрода, погруженного в раствор Ag^+ , имеют место следующие процессы:



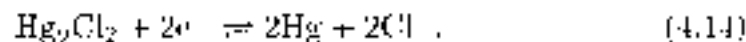
Такие электроды, состоящие из металла, погруженного в раствор собственных ионов, называются **электродами первого рода**. Например, в ячейке, изображенной на рис. 4.1, имеются два электрода первого рода — Ag/Ag^+ и Zn/Zn^{2+} .

Электроды второго рода — это системы, в которых происходит процесс не собственных катионов материала электрода, а анионов, образующих с ионами металла малорастворимые соединения или *устойчивые комплексы*.

К электродам второго рода, в основе действия которых лежит образование малорастворимого соединения, относятся, в частности, упоминавшиеся ранее хлоридсеребряный и кадмиевый электроды. Они имеют большое практическое значение, поскольку повсеместно используются в качестве электродов сравнения.

В качестве примера рассмотрим принцип работы кадмиевого электрода. Кадмиевый электрод состоит из ртути, покрытой слоем кадмия (Hg_2Cl_2) и погруженной в раствор KCl . Для электродов сравнения, как правило, используют насыщенный раствор KCl . Схематическая конструкция такого электрода изображена на рис. 4.2. Контакт электрода с анализируемым раствором может осуществляться посредством мембраны или диафрагмы (как показано на рис. 4.9).

Потенциал кадмиевого электрода определяет следующие электродная реакция:



Для вывода уравнения, описывающего равновесный потенциал кадмиевого электрода, необходимо принять во внимание как собственно потенциалопределяющую стадию, так и равновесие осадок-раствор с участием хлорида ртути (I). Поскольку в потенциалопределяющей стадии участвуют ионы Hg_2^{2+} , то

$$E = E^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{RT}{z_e F} \ln \{[\text{Hg}_2^{2+}]\} \quad (4.15)$$

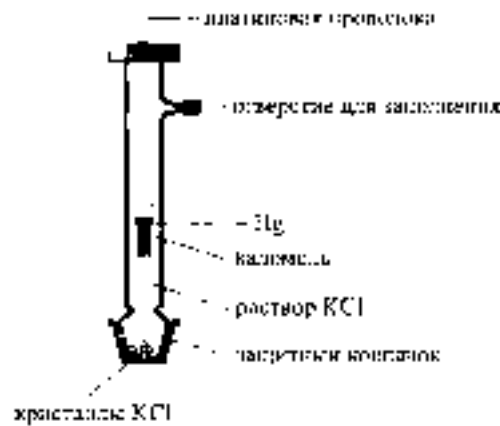
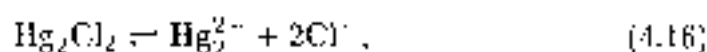


Рис. 4.2. Устройство кадмиевого электрода.

Для равновесия осадок-раствор



произведение растворимости равно

$$K_L = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 10^{-17.96} = 1.10 \cdot 10^{-18} \quad (4.17)$$

Выразив концентрацию ионов Hg_2^{2+} из (4.17) и подставив ее в уравнение (4.15), получим уравнение Нернста в виде

$$E = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_L}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (4.18)$$

Таким образом, потенциал каломельного электрода зависит от концентрации хлорид-ионов.

В насыщенном растворе KCl (рис. 4.2) концентрация ионов Cl⁻ равна 2,83 моль/л. После подстановки всех численных величин в уравнение (4.18) находим потенциал насыщенного каломельного электрода:

$$E = 0,799 - \frac{0,0592}{2} (-17,96 - 2 \lg 2,83) = 0,242 \text{ В} \quad (4.19)$$

Насыщенный хлоридсеребряный электрод устроен аналогично. Его потенциал равен 0,197 В. В общем случае для электрода второго рода на основе малорастворимого хлорида MCl_n можно записать:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg K_L - \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cl}^-]^n = E_{\text{полн}} - 0,059 \lg [\text{Cl}^-] \quad (4.20)$$

Подобным же образом действуют электроды второго рода, основанные на образовании *устойчивых комплексов*, например, комплексов с ЭДГА. Для измерения концентрации аниона ЭДГА Y^{2-} можно использовать ртутный электрод в присутствии некоторого количества устойчивого комплекса HgY^{2-} с ЭДГА. Потенциал ртутного электрода в этом случае будет равен

$$E = E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Hg}^{2+}] \quad (4.21)$$

Равновесие комплексообразования



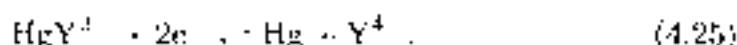
характеризуется константой устойчивости

$$\beta = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Y}^{2-}]} \quad (4.23)$$

Подставив (4.23) в (4.21), получаем:

$$E = E^{\ominus}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{\beta_1 Y^4}{[\text{HgY}^{2-}]} \quad (4.24)$$

При этом суммарное уравнение процесса, протекающего на электроде, можно представить в виде



Ввиду высокой устойчивости комплекса Hg^{2+} с ДТА возможно измерять концентрация ионов Y^{4-} в широком диапазоне даже в присутствии небольших концентрации HgY^{2-} . Считая эту концентрацию величиной постоянной, можно переписать уравнение (4.24) в виде

$$E = E_{const} - \frac{0,059}{2} \lg[Y^{4-}] \quad (4.26)$$

где постоянный член равен

$$E_{const} = E^{\ominus}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - \frac{0,059}{2} \lg \frac{\beta}{[\text{HgY}^{2-}]} \quad (4.27)$$

Электрод второго рода описанного типа можно использовать, например, для определения конечной точки при комплексонометрическом титровании с ДТА.

Механизмы переноса зарядов в растворах

Перенос заряда в растворах происходит в результате направленного движения носителей заряда — ионов. Существуют различные механизмы такого переноса. Среди них можно выделить конвекцию, миграцию и диффузию.

Конвекцией называется перенос вещества макроскопическими потоками. В электрохимическом анализе часто применяют перемешивание раствора для ускорения переноса ионов вследствие конвекции.

Миграция — это движение заряженных частиц под действием электростатического поля. Зависимость скорости движения ионов от напряженности электростатического поля может искажать результаты анализа, поэтому миграции ионов определяемого вещества стараются исключить. Для этого в анализируемый раствор добавляют инертный (электрохимически неактивный) электролит в достаточно высокой концентрации. Находясь в избытке, ионы электролита являются в этом случае основными переносчиками тока, и

доля заряда, переносимая определяемыми ионами, указывается неведька. В водных растворах в качестве инертных электродов можно использовать растворы KNO_3 , NaClO_4 или KCl в концентрациях 0,1 М или выше. В органических растворителях инертными электродами могут служить пацело диссоциировавшие соли, образованные крупными органическими катионами, например, перхлорат тетрабутиламмония (рис. 2.26).

Диффузия — это процесс переноса вещества под действием разности химических потенциалов. Теоретические основы этого явления изучаются в курсе физической химии. Основные законы, описывающие процесс диффузии, называются законами Фика. В разделе 4.1 мы рассмотрим первый закон Фика (см. уравнение (4.88)) применительно к электрохимическим явлениям.

Электропроводность электролитов

Электролитами называются вещества, обладающие ионной проводимостью. Они могут представлять собой твердые тела, жидкости или растворы. Электролит может состоять из ионов изначально (целые ионные электролиты: многие соли в твердом или расплавленном состоянии), либо ионы могут образовываться в результате расщепления электролита вследствие электролитической диссоциации (потенциальные электролиты: кислоты, органические основания).

В общем случае поведение в растворе электролита KA , состоящего (реально или потенциально) из катиона K^+ и аниона A^- характеризуется равновесием



с константой диссоциации

$$K_d = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} \quad (4.29)$$

Электрохимическое сопротивление раствора электролита (Ω) можно выразить из закона Ома

$$R = \frac{U}{I} \quad (4.30)$$

где U — напряжение (равное с потенциалов), В, I — сила тока (А).

Величина сопротивления зависит от геометрических параметров проводника: она прямо пропорциональна сцу длине l и обратно про-

порциональна площади поперечного сечения A . Величина

$$\rho = \frac{A \cdot R}{l} \quad (\text{Ом} \cdot \text{см}) \quad (4.31)$$

от геометрии проводника не зависит. Она называется удельным сопротивлением.

Величина, обратная к удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}). \quad (4.32)$$

В табл. 4.1 приведены значения удельной электропроводности некоторых растворов.

Таблица 4.1. Удельная электропроводность некоторых растворов при 18°C.

Раствор	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
дистиллированная вода	$\sim 10^{-8}$
вода для измерения электропроводности	$< 10^{-6}$
HCl, 20% раствор	0,76
H ₂ SO ₄ , 30% раствор	0,76
NaCl, 25% раствор	0,21
CaCl ₂ , 25% раствор	0,18

Электропроводность растворов электролитов зависит от их концентрации. Поэтому в электрохимии используют такие величины, как мольная λ_m и эквивалентная λ электропроводность (размерности $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$):

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (4.33)$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{ев}}} \quad (4.34)$$

Эквивалентная концентрация $c_{\text{ев}}$ выражается как

$$c_{\text{ев}} = z_+ \nu_+ c + |z_-| \nu_- c = z_e c,$$

- где z_+ , z_- — заряд катиона (аниона),
 ν_+ , ν_- — стехиометрические коэффициенты,
 z_e — электрохимическая валентность,
 c — концентрация вещества в растворе (моль/л).

Мольная и эквивалентная электропроводность определяется величинами *подолжностей* ионов электролита. Ионы, обладающие различными размерами и зарядом, движутся в электростатическом поле с разными скоростями. При этом катионы движутся к отрицательно заряженному электроду, катоду, а анионы — к положительно заряженному электроду, аноду. (рис. 4.3).



Рис. 4.3. Миграция ионов в электрическом поле

Скорости движения ионов зависят от напряженности электрического поля E — отношения напряжения U к расстоянию между электродами l :

$$E = \frac{U}{l}. \quad (4.35)$$

Электростатическая сила, действующая на ион в электрическом поле, равна произведению напряженности поля на заряд иона:

$$F_e = E z_0 e. \quad (4.36)$$

При движении иона возникает сила вязкого трения, величину которой для сферических частиц можно выразить при помощи закона Стокса:

$$F_D = 6\pi r \eta v, \quad (4.37)$$

- где r — радиус частицы (см),
- η — коэффициент вязкости среды ($\text{м}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$),
- v — скорость движения ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$).

Постоянная скорость движения иона отвечает случаю, когда обе эти силы уравновешивают друг друга:

$$v = \frac{E z_0 e}{6\pi r \eta}. \quad (4.38)$$

Характеристикой движения ионов в электрическом поле, не зависящей от напряженности, является подвижность u :

$$u = \frac{v}{E} = \frac{z_0 e}{6\pi r \eta}. \quad (4.39)$$



Для электролита произвольного состава электропроводность его раствора связана с подвижностями, составляющих его ионов следующим образом:

$$\kappa = cF(z_+ \nu_+ c + |z_- \nu_- c) = z_+ c F(u_+ + u_-). \quad (4.40)$$

Подставляя выражение (4.40) в (4.34), получим связь между эквивалентной электропроводностью λ и подвижностями ионов:

$$\lambda = \frac{\kappa}{z_+ c} = F(u_+ + u_-). \quad (4.41)$$

В соответствии с предложением Кольрауша произведения Fu_+ и Fu_- называются эквивалентными электропроводностями соответствующих ионов. Их сумма равна эквивалентной электропроводности раствора электролита:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (4.42)$$

Зависимость электропроводности от концентрации

Очевидно, что электропроводность раствора электролита зависит от степени его диссоциации. Поэтому следует ожидать, что для сильных и слабых электролитов зависимость электропроводности от концентрации будет различной.

Сильные электролиты диссоциированы нацело даже в достаточно концентрированных растворах. В этом случае, в соответствии с уравнением (4.40), электропроводность должна быть прямо пропорциональна концентрации. Однако ввиду межмолекулярных взаимодействий с ростом концентрации электропроводность растет медленнее, чем этого следовало бы ожидать из уравнения (4.40), а при очень высоких концентрациях (1–15 моль/л) начинает падать. Это явление связано с образованием незаряженных ионных пар и ионных ассоциатов, неспособных проводить ток.

Описанное явление приводит к тому, что эквивалентная электропроводность сильных электролитов уменьшается с ростом концентрации (рис. 4.4).

При бесконечном разбавлении межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, и подвижности ионов достигают максимальных значений. На рис. 4.4 показано значение эквивалентной электропроводности раствора KCl при бесконечном разбавлении.

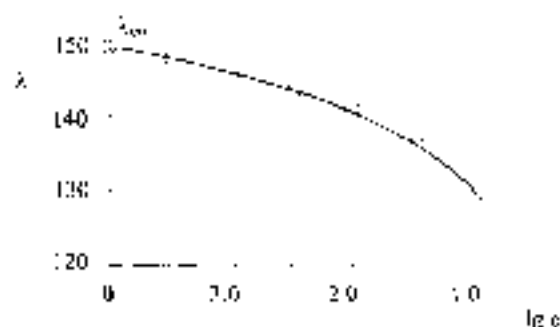


Рис. 4.4. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов сильного электролита (KCl) от концентрации.

Для любого иона величина эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении (табл. 4.2) не зависит от условий эксперимента и может быть использована для приближенной оценки электропроводности раствора электролита.

Таблица 4.2. Эквивалентные электропроводности некоторых ионов при бесконечном разбавлении (18°C)

Катион	$\lambda_{\infty, к}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{Om}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	Анион	$\lambda_{\infty, а}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{Om}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
H^+	349,8	OH^-	197,6
Li^+	38,7	F^-	55,0
Na^+	50,1	Cl^-	76,3
K^+	73,5	Br^-	78,3
Ag^+	61,9	I^-	76,8
Mg^{2+}	33,1	CO_3^{2-}	67,3
Ca^{2+}	36,5	CH_3COO^-	40,9
NH_4^+	73,3	NO_3^-	71,6

Как видно из табл. 4.2, ионы H^+ и OH^- характеризуются электропроводностью, во много раз превышающей электропроводность других ионов. Это объясняется особым, так называемым релаксационным механизмом переноса заряда этими ионами в водных растворах, заключающемся в серии последовательных актов разрыва и образования водородных связей.

Зависимость эквивалентной электропроводности сильных электролитов от концентрации (рис. 4.4) в области до 0,1N хорошо описывается законом Кольрауша («законом квадратного корня»):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - k\sqrt{c} \quad (4.13)$$

Величина константы k для каждого электролита имеет свое значение.

Для **слабых электролитов** с изменением концентрации изменяется степень диссоциации. В сильно разбавленных растворах слабые электролиты диссоциированы почти. С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается. К слабым электролитам относятся, в частности, органические кислоты и основания, а также некоторые соли FeF_3 , HgCl_2 .

Для разбавленных растворов слабых электролитов межмолекулярные взаимодействия пренебрежимо малы. Отличие электропроводности от предельной (при бесконечном разбавлении) связано в этом случае лишь с неполной диссоциацией. Поэтому степень диссоциации α равна

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (4.44)$$

Она представляет собой отношение концентрации катиона или аниона электролита к его общей концентрации:

$$\alpha = \frac{[\text{К}^+]}{c} = \frac{[\text{А}^-]}{c} \quad (4.45)$$

Для слабых электролитов в очень разбавленных растворах между эквивалентной электропроводностью и концентрацией наблюдается приближенно линейная зависимость:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - k'c \quad (4.46)$$

При более высоких концентрациях степень диссоциации слабых электролитов значительно меньше единицы. Удельную электропроводность можно рассчитать (см. уравнения (4.40)–(4.44)) как

$$\kappa = \alpha c_0 (\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}) \quad (4.47)$$

4.2. Кондуктометрия

Метод кондуктометрии основан на измерении *электропроводности* анализируемого раствора. На рис. 4.5 схематически представлено устройство ячейки для точного измерения электропроводности растворов. Эту ячейку включают в качестве одного плеча в компенсационную электрическую схему измерения сопротивления (мостик Уитстона).

Из измеренной величины сопротивления ячейки R можно, в соответствии с уравнениями (4.31) и (4.32), рассчитать удельную электропроводность:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = GC, \quad (4.48)$$

где $G = 1/R$ — электропроводность раствора электролита (Ом^{-1}),
 C — постоянная ячейки (см^{-1}).

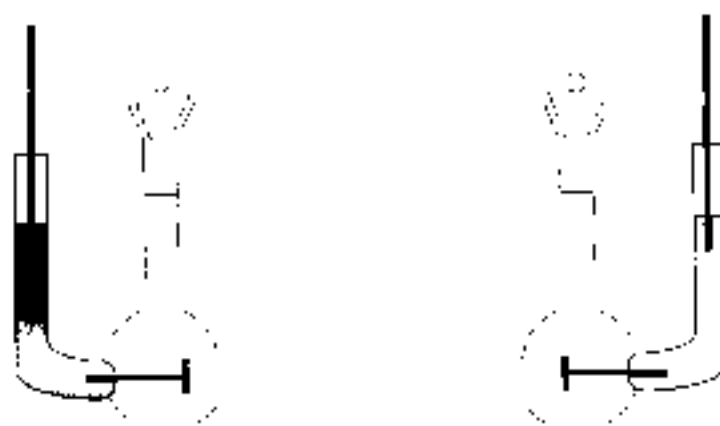


Рис. 4.5. Ячейка для измерения электропроводности. Электроды изготавливают из платины, серебра или нержавеющей стали.

Постоянную ячейки C находят экспериментальным путем с помощью градуировки. Для этого обычно используют растворы KCl , удельная электропроводность которых при различных концентрациях известна с высокой точностью (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Удельная электропроводность растворов KCl при 15°C .

Концентрация, моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	1,0
κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$1,271 \cdot 10^{-3}$	$1,225 \cdot 10^{-2}$	$1,11910 \cdot 10^{-2}$	$0,8922 \cdot 10^{-1}$

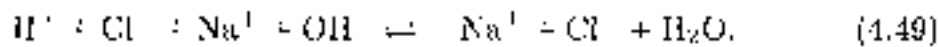
Чтобы исключить явления электролиза и поляризации электродов, к электродам прилагают переменное напряжение. Следует учитывать, что сопротивление ячейки в этом случае имеет наряду с омической также емкостную и индуктивную составляющую, и суммировать их.

Метод прямой кондуктометрии широко используется для контроля производственных процессов, например, при производстве бумаги (раздел 7.3). Это также распространенный способ детектирования в жидкостной хроматографии (раздел 5.3). Поскольку

электропроводность является универсальным свойством ионов, измерение электропроводности позволяет детектировать любые ионы, выходящие из хроматографической колонки. Выявление anomalно высокой электропроводности протонов используется в классической ионной хроматографии (раздел 5.3.2).

Измерение электропроводности газов при высоких температурах используются для детектирования в газовой хроматографии (раздел 5.2) и в элементном анализе органических веществ (раздел 7.1).

При кондуктометрическом титровании (кислотно-основном, осадительном) измерение электропроводности служит для индикации конечной точки титрования. Рассмотрим сначала титрование сильной кислоты (HCl) сильным основанием (NaOH).



Кривая кондуктометрического титрования представляет собой зависимость измеренной электропроводности раствора G от степени оттитрованности τ (рис. 4.6). Сначала в ходе титрования очень подвижные ионы H^+ замещаются на менее подвижные ионы Na^+ , в результате чего электропроводность раствора уменьшается. После точки эквивалентности электропроводность начинает возрастать ввиду того, что в растворе появляются двойные ионы, в том числе OH^- , обладающие очень высокой подвижностью. В точке эквивалентности наблюдается очень резкое изменение электропроводности.

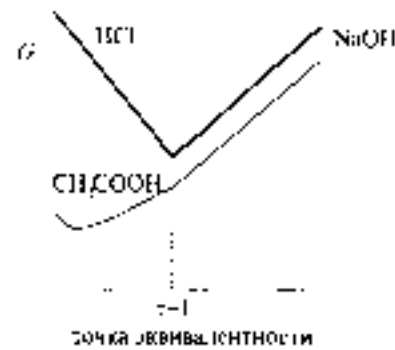
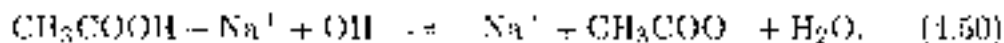


Рис. 4.6. Кривые кислотно-основного титрования сильной (HCl) и слабой (CH₃COOH) кислоты сильным основанием (NaOH) с кондуктометрической индикацией.

Совсем иным будет ход кривой при титровании слабой кислоты (например, CH₃COOH).



В начальной точке электропроводность определяется лишь концентрацией свободных протонов и ацетат-ионов, образовавшихся в результате диссоциации уксусной кислоты. Ввиду неполноты ее диссоциации электропроводность ниже, чем для раствора HCl той же концентрации. При добавлении NaOH электропроводность сначала

да становится еще ниже ввиду замещения иона H^+ на ионы Na^+ , обладающие меньшей электропроводностью. Однако, поскольку замещение H^+ на Na^+ связано также с увеличением степени диссоциации, вскоре электропроводность начинает возрастать. После точки эквивалентности рост электропроводности становится более резким ввиду появления свободных ионов OH^- . В целом ход кривой намного более плавный, а излом в точке эквивалентности выражен куда менее резко, чем при титровании HCl .

В качестве примеров осадительного титрования с кондуктометрической индикацией на рис. 4.7 (а) приведена кривая титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра, а на рис. 4.7 (б) — сульфат-ионов (в растворе $MgSO_4$) раствором гидроксида бария.

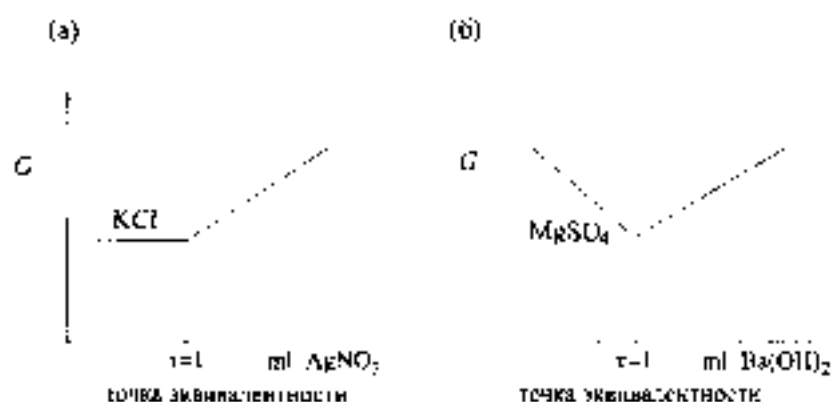
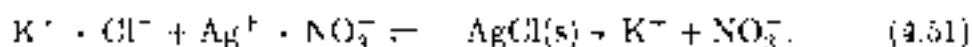


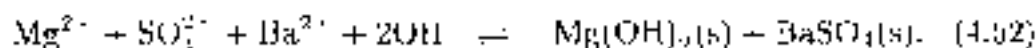
Рис. 4.7. Кривые осадительного титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра (а) и сульфат-ионов раствором гидроксида бария (б) с кондуктометрической индикацией.

При титровании хлорид-ионов до точки эквивалентности электропроводность раствора почти не изменяется, поскольку происходит замещение ионов Cl^- на NO_3^- , эквивалентные электропроводности которых близки (см. табл. 4.2).



После точки эквивалентности электропроводность возрастает ввиду увеличения в растворе концентрации переносчиков заряда — ионов Ag^+ и NO_3^- .

Титрование раствора $MgSO_4$ раствором $Ba(OH)_2$ протекает по уравнению



До точки эквивалентности электропроводность резко уменьшается, поскольку продукты реакции как сульфат бария, так и ги-

двухоксид магния выпадает в осадок. После точки эквивалентности электропроводность начинает возрастать из-за избытка сульфата бария.

4.3. Потенциометрия: измерение напряжения при отсутствии тока

Метод потенциометрии основан на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока. В этом случае один из электродов является неполяризуемым индикаторным электродом, а другой электродом сравнения (обычно используют насыщенный каломельный или хлоридсеребряный электрод).

Рассмотрим общий принцип потенциометрического анализа на примере определения ионов Ag^+ при помощи серебряного индикаторного электрода. Устройство соответствующей ячейки показано на рис. 4.8.

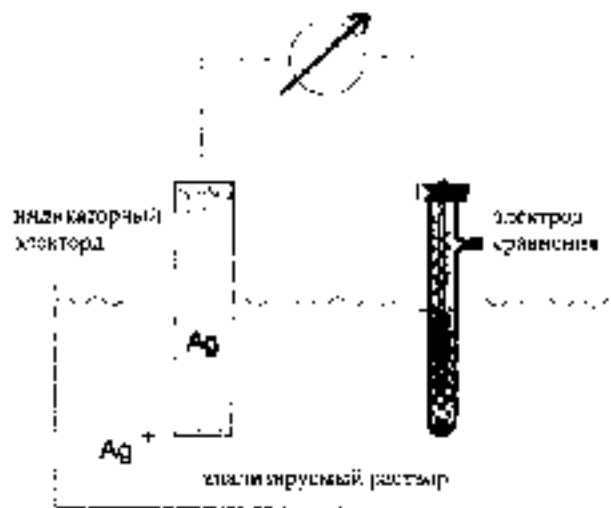


Рис. 4.8. Ячейка для потенциометрического определения Ag^+ с помощью серебряного электрода (электрод сравнения — насыщенный каломельный). Напряжение измеряют вольтметром при отсутствии тока.

Измеряемое вольтметром напряжение на электродах ячейки в соответствии с уравнением Нернста в общем случае равно

$$E_{\text{ср}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}}$$

В данном случае активность восстановленной формы (металлическое серебро) постоянна и может быть принята равной единице.

поэтому

$$E_{\text{ср}} = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} \quad (4.53)$$

При комнатной температуре (25°C) значение предэкспоненциального коэффициента в уравнении Нернста в данном случае (перенос одного электрона) равно 59,16 мВ. При переносе двух или трех электронов оно равно, соответственно, 29,5 и 19,7 мВ. Однако случай переноса трех электронов в потенциометрическом анализе практически не встречается.

Прямая потенциометрия

Измерение pH с помощью стеклянного электрода

Едва ли не самое известное применение прямой потенциометрии состоит в измерении pH при помощи стеклянного электрода. Стеклянный электрод состоит из корпуса, в который налит буферный раствор. В этот раствор погружен внутренний электрод сравнения — чаще всего хлоридсеребряный (рис. 4.9). Нижняя шарообразная часть корпуса сделана из очень тонкого стекла и обычно называется стеклянной мембраной. Однако это не мембрана в обычном смысле слова, поскольку она непроницаема для компонентов раствора.

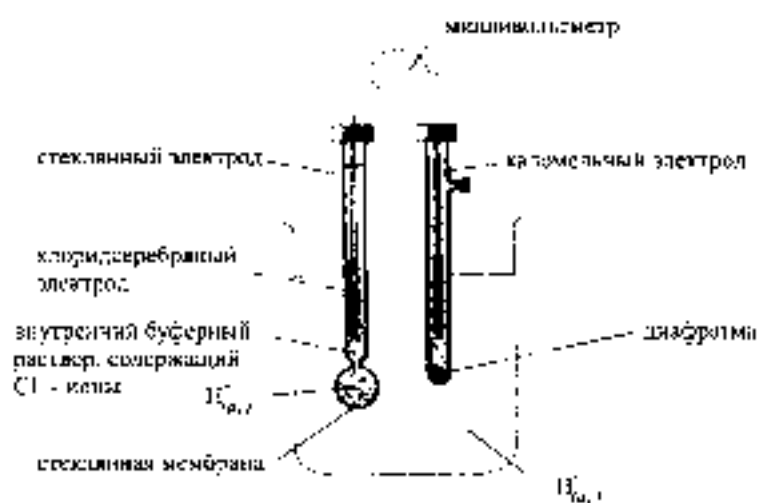


Рис. 4.9. Потенциометрические измерения при помощи стеклянного электрода и каломельного электрода сравнения.

При контакте с раствором приповерхностный слой стекла выступает в роли ионообменника, обменивая катионы, находящиеся в пустотах силикатного каркаса, на ионы H^+ . Для того, чтобы мембрана электрода приобрела способность к такому обмену, ее следует предварительно вымочить в кислом растворе.

Равновесное значение потенциала стеклянного электрода зависит от активностей ионов H^+ в анализируемом растворе (a_1) и внутреннем растворе электрода (a_2). В первом приближении эта зависимость имеет вид

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (4.54)$$

Поскольку активность ионов H^+ во внутреннем растворе (a_2) постоянна, то

$$E = E_{const} + \frac{RT}{F} \ln a_1. \quad (4.55)$$

Подставляя численные значения параметров и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, при $25^\circ C$ имеем:

$$E(25^\circ C) - E_{const} = 59,16 \text{ pH (мВ)}. \quad (4.56)$$

Величина E_{const} зависит от значения pH внутреннего раствора, а также от потенциала стеклянной мембраны. На практике угол наклона градуировочной зависимости может отличаться от теоретического значения 59,16 мВ. В этих случаях в уравнение вводят эмпирическую поправку k - коэффициент крутизны:

$$E(25^\circ C) - E_{const} = k \cdot 59,16 \text{ pH (мВ)}. \quad (4.57)$$

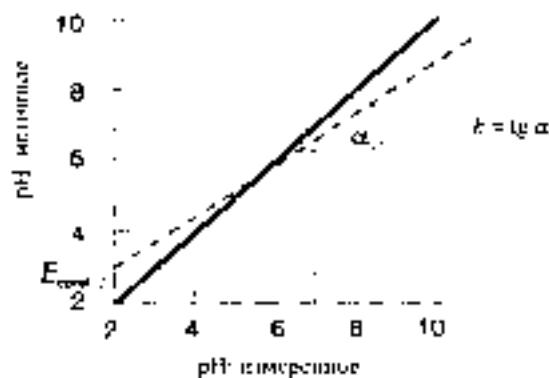


Рис. 4.10. Градуировка стеклянного электрода по двум стандартным буферным растворам с pH = 4,01 (фталатный) и 6,86 (фосфатный).

Для нахождения постоянного члена E_{const} и коэффициента крутизны k (уравнения (4.56), (4.57)) измеряют значения pH стандартных буферных растворов (см. табл. 2.5) с известными величинами pH и сравнивают измеренные значения с теоретическими (рис. 4.10). При наличии расхождений между ними прибор соответствующим образом подстраивают. Необходимо использовать по меньшей мере два стандартных раствора, покрывающих весь диапазон измеряемых значений pH. Часто градуировку проводят по нейтральному фосфатному буферу (pH = 6,86), а второй буфер

Для нахождения постоянного члена E_{const} и коэффициента крутизны k (уравнения (4.56), (4.57)) измеряют значения pH стандартных буферных растворов (см. табл. 2.5) с известными величинами pH и сравнивают измеренные значения с теоретическими (рис. 4.10). При наличии расхождений между ними прибор соответствующим образом подстраивают. Необходимо использовать по меньшей мере два стандартных раствора, покрывающих весь диапазон измеряемых значений pH. Часто градуировку проводят по нейтральному фосфатному буферу (pH = 6,86), а второй буфер

выбирают в кислой или щелочной области, в зависимости от требуемого диапазона рН

Стеклокислые электроды позволяют с высокой точностью измерять значения рН от 1 до 10. На краях этого диапазона рН наклон градуировочной зависимости несколько ниже теоретического. При $\text{pH} < 1$ возникает *кислотная погрешность*, величина которой зависит от сорта стекла, использованного для изготовления мембраны. При $\text{pH} > 10$ электрод становится чувствительным к ионам щелочных металлов, вследствие чего возникает *щелочная погрешность*. Существуют сорта стекла (в частности, на основе Li_2O , BaO , La_2O_3 , SiO_2), для которых рабочий диапазон рН более широкий как в кислой, так и в щелочной области. С другой стороны, чувствительность стеклянной мембраны к ионам натрия и калия можно использовать для создания специальных сортов стекол и разработке на их основе электродов для определения этих ионов.

Ионселективные электроды (ИСЭ)

Стеклокислый электрод для измерения рН является примером широкого класса электродов, называемых ионселективными. Многие ионселективные электроды, применяемые для определения различных ионов, устроены совершенно аналогично стеклянному. Существуют и другие типы ИСЭ в частности, электроды с кристаллической и жидкой мембраной. Общий принцип работы этих электродов тот же, что и у стеклянного. Однако они отличаются от стеклянного электрода с точки зрения природы электродной мембраны. Главное же отличие всех ионселективных электродов от металлических, рассмотренных выше, состоит в том, что на ИСЭ не протекает никакой окислительно-восстановительной реакции. Зависимость потенциала ИСЭ от состава раствора обусловлена равновесиями ионного обмена, комплексообразования, распределения и равновесиями осадок-раствор.

Ионселективные электроды позволяют определять *активности* ионов. В сильно разбавленных растворах различия между активностями и концентрациями невелики. В других случаях ИСЭ следует градуировать по значениям концентраций определяемых ионов, подерживая ионную силу раствора постоянной. В то же время в ряде случаев требуется определение именно активностей, и для решения таких задач ИСЭ очень удобны. Другой важной сферой применения ИСЭ является определение *определенных типических форм* вещества, например, отдельных степеней окисления или свободных ионов металла в присутствии их комплексов.

Наряду с терминем *ионселективные электроды* иногда используют термин *ион-специфические электроды*. Этим термином, однако, следует пользоваться с осторожностью и явно отдавать себе отчет в том, что не существует электродов, вообще не обладающих чувствительностью к посторонним ионам и, следовательно, специфичным в строгом смысле слова.

Рассмотрение отдельных типов ионселективных электродов мы начнем с электродов со стеклообразными (некристаллическими) мембранами. Они наиболее похожи на стеклянный электрод для определения рН, рассмотренный ранее.

Электроды со стеклообразными мембранами

На возможность создания таких электродов, а именно, электродов для определения ионов натрия и калия на основе специальных сортов стекла, мы уже указывали выше. Повышения селективности стекла к ионам щелочных металлов по отношению к ионам водорода можно достигнуть, вводя в состав стекла более 5% оксидов алюминия или бора — элементов, у которых координационные числа выше, чем степень окисления. При этом в структуре стекла включаются избыточные отрицательные заряды, обеспечивающие возможность обмена с ионами с подходящим отношением заряда к радиусу. С помощью подобных электродов можно определять целый ряд ионов: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ . Стекло, имеющее особенно высокую селективность к ионам натрия, содержит 27% Na_2O и 18% Al_2O_3 .

Среди электродов рассматриваемого типа, которые выпускаются серийно, наиболее распространены электроды, селективные к ионам лития, натрия, калия и аммония.

Электроды с кристаллическими мембранами

Мембраны таких электродов состоят из ионных кристаллов или их смесей. Иногда они представляют собой монокристаллы, например, у фторидселективного электрода на основе LaF_3 . Чаще, однако, мембраны изготавливают из порошков, уплотненных прессованием или плавлением.

Электроды с монокристаллическими мембранами. На основе мембраны из монокристалла LaF_3 можно создать электрод, обладающий высокой селективностью к *фторид-ионам*. Устройство такого электрода (а также многих других ИСЭ) похоже на устройство стеклянного электрода для определения рН. Вместо стеклянного шарика этот электрод имеет мембрану, заключенную в корпус

из химически устойчивого материала — пластмассы или тефлона (рис. 4.11).

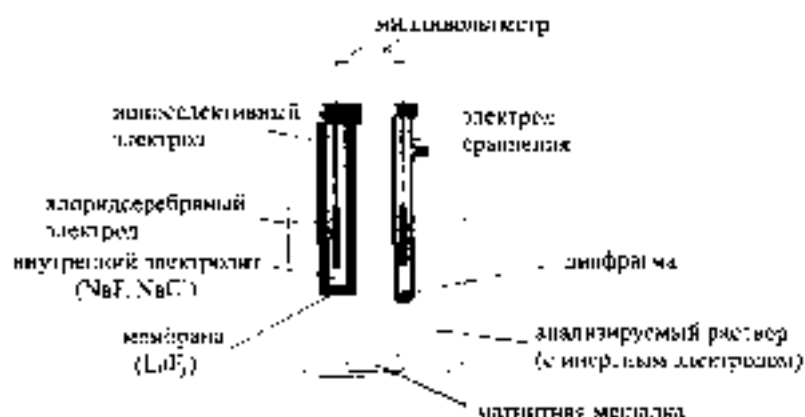


Рис. 4.11. Схема потенциометрической ячейки с ионно-селективной мембраной для определения фторидов

Ионно-селективная мембрана в данном случае из кристаллического LaF_3 отделяет анализируемый раствор от внутреннего раствора. Для уменьшения электрического сопротивления электрода и облегчения переноса ионов в мембрану вводят добавки EuF_2 . Внутренний раствор содержит определяемый ион (фторид). Кроме того, он насыщен хлорид-ионами, поскольку в качестве внутреннего электрода сравнения используют электрод второго рода, чувствительный к хлорид-ионам. Внешний электрод сравнения, погруженный в анализируемый раствор, как всегда, служит для измерения разности потенциалов.

На границах контакта мембраны с внутренним и анализируемым растворами устанавливается равновесие с участием ионов LaF_2^+ мембраны и F^- раствора:



В результате этого каждая поверхность мембраны приобретает заряд, величина которого зависит от концентрации фторид-иона в соответствующем растворе. Возникающая разность потенциалов линейно связана с логарифмом активности фторид-ионов в анализируемом растворе в соответствии с уравнением Нернста:

$$E(\text{LaF}_3, \text{F}^-, 25^\circ\text{C}) = E_{\text{инт}} + 59,16 \lg a_{\text{F}^-} = E_{\text{сравн}} + 59,16 p\text{F} \quad (\text{мВ}), \quad (4.59)$$

где $p\text{F} = -\lg a_{\text{F}^-}$.

Поскольку здесь потенциал определяет анион, второе слагаемое в уравнении Нернста имеет знак «минус» в отличие от аналогично-



го уравнения (4.56) для стеклянного электрода, чувствительного к катионам (H^+).

Селективность электрода на основе LaF_3 чрезвычайно велика. Мешающие влияния других ионов заметно скрываются главным образом в щелочных средах (конкуренция между ионами F^- и OH^-). При $pH < 5$ чувствительность электрода снижается ввиду образования гидросоцинированных молекул HF , к которым электрод нечувствителен. Поэтому при работе с такими электродами следует контролировать значение pH раствора. Оптимальный рабочий диапазон pH составляет 6–8.

При определении фторид-ионов в реальных объектах (например, в питьевой воде) часто бывает, что ионная сила в анализируемом растворе весьма мала. Для обеспечения постоянства ионной силы (а также величины pH) анализируемого раствора к нему добавляют специальные кондиционирующие растворы. Один из таких растворов, называемый TISAB, содержит $NaCl$ (1 M) для поддержания постоянной ионной силы, ацетатную буферную смесь с pH 5 и цитрат-ионы ($\sim 10^{-3}$ M), играющие роль маскирующего реагента для образования ионов F^- и прочных фторидных комплексов Al^{3+} и B^{3+} . Перед измерением TISAB смешивают с раствором пробы в соотношении 1 : 1.

Количественно охарактеризовать селективность фторидселективного электрода можно на основе общих подходов, рассматриваемых ниже.

Электроды с поликристаллическими мембранами. Электроды этого типа мы рассмотрим на примере электрода с мембраной на основе Ag_2S . Сульфид серебра обладает ионной проводимостью, обусловленной наличием ионов Ag^+ . Кроме того, он является весьма малорастворимым соединением ($K_L(Ag_2S) \sim 10^{-51}$ моль³·л⁻³). Поэтому с помощью мембран из сульфида серебра можно определять как ионы Ag^+ , так и S^{2-} . Для определения серебра такой электрод имеет преимущества перед описанным выше металлическим серебряным электродом первого рода, поскольку он менее чувствителен к окислителям и восстановителям.

На основе сульфида серебра можно изготовить множество других ионселективных мембран. Например, в результате прессования смесью порошков Ag_2S и галогенидов либо псевдогалогенидов серебра AgX ($X = Cl, Br, I, SCN$) получают мембраны, которые чувствительны не только к ионам Ag^+ и S^{2-} , но и X^- . Причина такой чувствительности в том, что в соответствии с уравнением гетеро-

состоянии равновесия



активность ионов серебра на поверхности мембраны однозначно связана с активностью ионов X^- . Потенциал такого электрода определяется выражением

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{const}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \\ &= E_{\text{const}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{L(AgX)}}}{a_{\text{X}^-}} = E'_{\text{const}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{X}^-}. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Класс один тип ИСЭ представляет собой электроды с мембраной из сульфида серебра с добавками малорастворимых сульфидов других ионов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}). От концентрации соответствующего иона металла зависит концентрация сульфид-иона и, в конечном счете, концентрация иона Ag^+ , определяющего величину потенциала.

В качестве матрицы электродных мембран вместо сульфида серебра можно использовать другие материалы. В частности, проф. Пунсор разработал ряд поликристаллических мембранных электродов на основе силикона, в котором диспердирован поликристаллический порошок активного компонента мембраны.

Электроды с жидкими мембранами

Электроды, основу мембраны которых составляет несмешивающаяся с водой жидкость, называются электродами с жидкими мембранами. Первые электроды с жидкими мембранами изготавливали с использованием жидких ионнообменников (см. раздел 2.6), удерживаемых в порах полимерной пленки. Типичная конструкция электрода с жидкой мембраной показана на рис. 4.12. Кирпуч электрод (например, тефлоновый) состоит из двух концентрических отсеков, раствор жидкого ионнообменника в органическом растворителе находится во внешнем из них. Ионнообменник под действием капиллярных сил проникает в поры мембраны, или отвлеченной из гидрофобного полимерного материала. Мембрана накрывает торцы электрода.

В состав жидкой мембраны для определения ионов металлов (например, M^{2+}) входит вещество — жидкий ионнообменник или *ионофор* (обозначаемое I^-), взаимодействующее с определяемым ионом согласно уравнению гетерогенной реакции

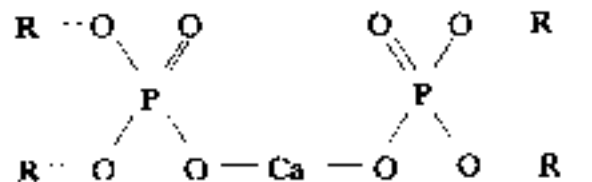


где черта над символом означает органическую фазу.



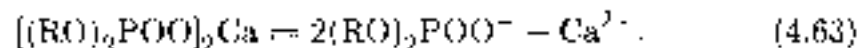
Рис. 4.12. Устройство ИСЭ с жидкой мембраной для определения ионов M^{2+} .

Классический представитель этого типа ИСЭ с жидкими мембранами — кальций-селективный электрод на основе алифатических диэфиров фосфорной кислоты:



При использовании полярных растворителей, например, диоктилфенилфосфоната, электрод селективен к ионам кальция. Если же в качестве растворителя использовать деканол, то электрод становится чувствителен ко всем ионам щелочноземельных металлов и может быть использован, в частности, для определения жесткости воды.

Равновесие ионного обмена, протекающее на кальций-селективном электроде, имеет вид



Зависимость потенциала электрода от активности ионов кальция выражается следующим уравнением:

$$E = E_{\text{const}} + \frac{59,16}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}} = E_{\text{const}} + \frac{59,16}{2} p\text{Ca} \text{ (мВ)}. \quad (4.64)$$

Поскольку в равновесии участвует двухзарядный ион, коэффициент чувствительности вдвое ниже, чем в случае однозарядных ионов.

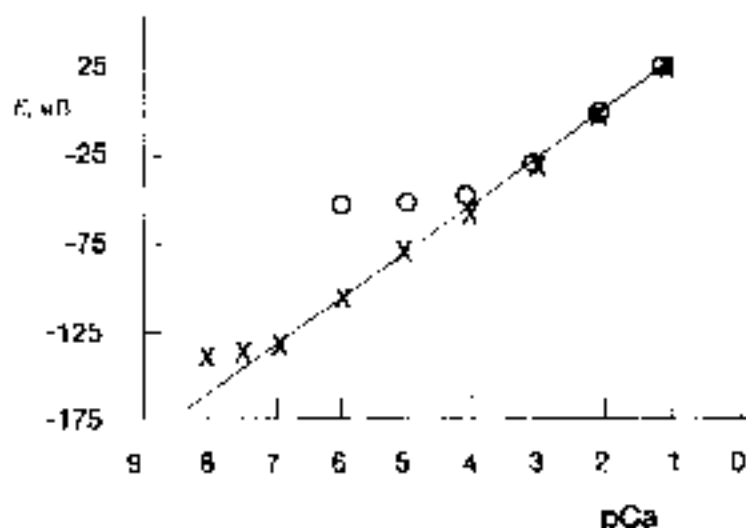
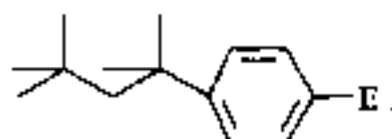


Рис. 4.13. Градуировочные зависимости для Ca^{2+} селективного электрода. Фоновый электролит — 0,1 М КСL, pH = 7,6 (триз-буфер). Кружки — данные, полученные в отсутствие крестиков в присутствии ионного буфера. Ионный буфер состоит из ЭГТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты), ОЭДТА (оксэтилендиаминтетрауксусной кислоты) и ИТА (нитрилоэтриуксусной кислоты).

На рис. 4.13 изображена градуировочная зависимость для катионный селективного электрода на основе диэфира фосфорной кислоты. Остаток молекулы сложного эфира в данном случае представляет собой *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутыл)фенил:



Для чистых водных растворов рабочий диапазон электрода расширяется приблизительно от 10^{-5} до 0,1 М Ca^{2+} . При использовании ионных буферных систем этот диапазон может быть расширен до значений порядка 10^{-8} М. Причина этого явления состоит в том, что предел обнаружения ИСЭ данного типа лимитируется главным образом диссоциацией комплексов иона металла с ионофором. Вследствие этого в незабуференном растворе концентрация ионов кальция на поверхности мембраны достаточно велика, и определение концентраций ниже 10^{-6} М невозможно. Использование же *ионных буферов* — лигандов (индивидуальных либо смесей), образующих с ионом металла устойчивые комплексы — снижает концентрацию



иона металла на поверхности мембраны, и предел обнаружения снижается.

Определению ультранизких (10^{-6} М и ниже) концентраций ионов Ca^{2+} препятствуют также их потери из-за адсорбции на стенках сосуда и взаимодействия с примесями. Ионные буферы позволяют предотвратить и эти процессы.

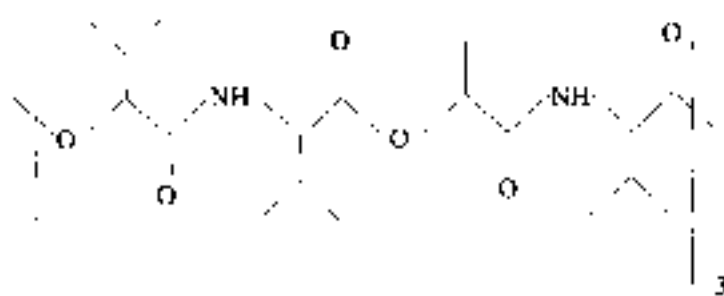
Определение весьма низких концентраций кальция имеет большое значение для медицинской диагностики. В биологических жидкостях организма человека концентрация Ca^{2+} может достигать 10^{-6} М и ниже. Такие жидкости содержат аминокислоты и белки, играющие роль ионных буферов.

Дальнейшее свое развитие ИСЭ рассматриваемого типа (называемые «электродами с жидкими мембранами») получили в результате разработки техники иммобилизации ионофоров в полимерной матрице. Для этой цели было исследовано множество полимеров, наилучшим оказался поливинилхлорид (ПВХ). Технология изготовления мембран из ПВХ весьма проста. Ионофор смешивают с измельченным ПВХ и пластификатором (например, себацатом), растворяют в полярном растворителе (как правило, тетрагидрофуране), и выливают раствор тонким слоем внутрь кольца, закрепленного на стеклянной пластинке. После испарения растворителя остается тонкая гибкая поливинилхлоридная пленка. Из нее вырезают маленькие кружочки и используют их в качестве мембран для ИСЭ, закрепляя на торцах корпусов электродов. Техника работы с электродами на основе жидких мембран такая же, как и в ИСЭ других типов.

В качестве ионофоров для ИСЭ с мембранами из ПВХ были исследованы тысячи различных веществ. Многие из них синтезированы и запатентованы проф. Сименом из Высшей технической школы (ETH, Цюрих). Особенно большое значение имеют ионофоры для определения ионов, содержащихся в сыворотке крови.

Так, для определения ионов K^+ с очень высокой селективностью используют некоторые природные вещества — валлиномицин и валликтик. Молекула антибиотика валлиномицина, применяемого для этой цели чаще всего, имеет внутреннюю полость. В области этой полости электронная плотность весьма высока, и ее размер почти идеально подходит для селективного связывания ионов калия. Несмотря на то, что молекула валлиномицина нежирорастворима, она удерживает ионы K^+ очень прочно за счет ион-дипольных взаимодействий с атомами кислорода. Циклическая молекула валлиномицина состоит из трех фрагментов следующего состава.

рис. 4.14



Исключительно высокая селективность калиноминного электрода к ионам калия по отношению к ионам натрия обусловила его широкое практическое использование во многих областях клинического анализа (см. табл. 4.1).

Подобно калиноминну построены молекулы ряда других нейтральных ионофоров для определения ионов металлов. Примеры синтетических ионофоров — полимерных простых эфиров — приведены на рис. 4.14.

Анионселективные жидкие мембраны можно создавать на основе положительно заряженных жидких анионообменников. Так, в нитрат-селективных электродах используют мембрану, содержащую нитробензольный раствор катионного комплекса Fe(II) с 1.10-фенантролином $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ (см. рис. 2.25) в форме конного ассоциата с перхлорат-ионами. Аналогично можно создавать электроды, селективные к другим анионам — в том числе таким, которые трудно определить иными методами (ClO_4^- , BF_4^-).

Селективность ионселективных электродов

Селективность ИСЭ можно охарактеризовать количественно, используя уравнение Никольского. Оно описывает зависимость потенциала электрода от концентрации посторонних ионов при помощи коэффициентов селективности. В случае одного постороннего иона уравнение Никольского выглядит так:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln \left[a_i - K_{ij}^{pot} a_j^{z_1/z_j} \right], \quad (4.65)$$

- где a_i — активность определяемого иона с зарядом z_1 ,
 a_j — активность постороннего иона с зарядом z_j ,
 K_{ij}^{pot} — потенциалометрический коэффициент селективности.

В общем случае, при наличии m мешающих ионов

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_1 F} \ln \left[a_1 + \sum_{j=1}^m K_{1j}^{pot} a_j^{z_1/z_j} \right], \quad (4.66)$$

Коэффициент селективности показывает, при каком соотношении концентраций определяемого и постороннего иона последний начинает оказывать мешающее влияние. Значения коэффициентов селективности изменяются от весьма малых величин, близких к нулю, до единицы и более. Чем меньше величина коэффициента селективности, тем выше селективность электрода. Так, коэффициент селективности, равный $1 \cdot 10^{-3}$, означает, что чувствительности электрода по отношению к определяемому и постороннему ионам относятся как 1000 : 1. Величина же, равная 15, свидетельствует о том, что электрод в 15 раз более чувствителен к постороннему иону.

Значение коэффициента селективности непосредственно связано с величинами констант равновесий, описывающих механизм взаимодействия ионов с мембраной. Это могут быть константы равновесий комплексообразования, осадок-раствор или экстракционных равновесий (глава 2). Например, для фторид-селективного электрода коэффициент селективности определяется величинами произведений растворимости (см. уравнение (4.58)).

Самый простой экспериментальный способ определения коэффициентов селективности состоит в измерении потенциалов электрода для двух растворов, содержащих отдельно определяемый и мешающий ион с равными активностями. Как следует из уравнения Ни-

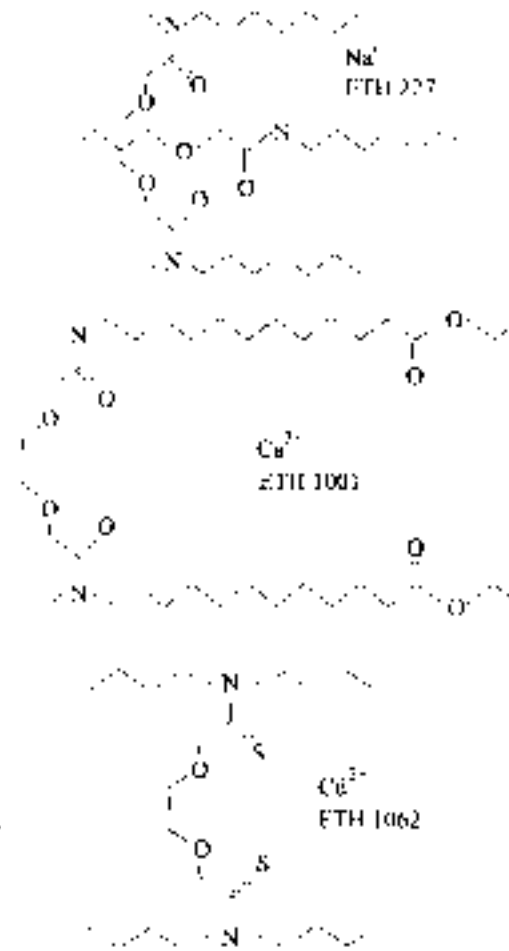


Рис. 4.14. Нейтральные полиэфирные ионофоры для MCO для определения ионов натрия, кальция и меди.

Никольского. Эти потенциалы (E_1 и E_2 соответственно) равны

$$E_1 = E_{\text{ссылка}} + \frac{59,16}{z_1} \lg a_1 \quad (\text{мВ}), \quad (4.67)$$

$$E_2 = E_{\text{ссылка}} + \frac{59,16}{z_2} \lg K_{ij}^{\text{пот}} a_j \quad (\text{мВ}). \quad (4.68)$$

Поскольку по условию эксперимента $a_i = a_j$, то

$$E_2 - E_1 = \frac{59,16}{z_1} \lg K_{ij}^{\text{пот}}, \quad (4.69)$$

и

$$\lg K_{ij}^{\text{пот}} = \frac{z_1(E_2 - E_1)}{59,16}. \quad (4.70)$$

Однако с помощью такого метода невозможно учесть эффекты, обусловленные взаимным влиянием ионов. Поэтому предпочтительнее другой способ определения коэффициентов селективности, основанный на исследовании растворов, содержащих смесь определяемого и постороннего ионов.

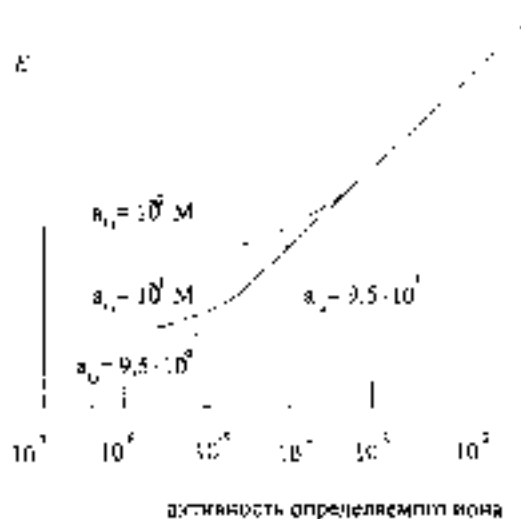


Рис. 4.15. Определение коэффициента селективности ИСО по уравнению (4.71) на градуировочных зависимостях, построенных в присутствии interfering ионов. В данном случае коэффициент селективности равен $9,5 \cdot 10^{-3}$.

ки пересечения двух участков градуировочной зависимости — горизонтального и наклонного — равной

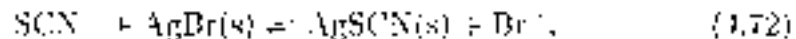
$$a_i = K_{ij}^{\text{пот}} a_j^{z_i/z_j}, \quad (4.71)$$

Можно, например, рассчитать коэффициент селективности из серии градуировочных зависимостей, построенных в присутствии различных концентраций постороннего иона (рис. 4.15). При больших избытках посторонних ионов потенциал электрода определяется вторым слагаемым в уравнении Никольского (4.65). Он остается постоянным и не зависит от концентрации определяемого иона (горизонтальный участок на градуировочной кривой). Из абсциссы точки

можно, зная постоянную величину a_i , рассчитать коэффициент селективности. Аналогично рассчитываются коэффициенты селективности и в случае, если концентрация определяемого иона поддерживают постоянной, а изменяют концентрации определяемого иона.

Описанный метод в принципе позволяет определить коэффициент селективности даже по одной-единственной градуировочной зависимости. Но, разумеется, для большей достоверности следует рассчитать коэффициенты селективности из нескольких зависимостей (в присутствии различных концентраций для титруемых ионов) и усреднить их. Можно использовать и одновременную обработку нескольких линейных или нелинейных зависимостей методами регрессионного анализа (раздел 6.3).

Для электродов с твердыми мембранами можно оценить коэффициент селективности априори из величин соответствующих произведений растворимости. Так, в частности, роданид-ионы мешают определению бромидов с ИСЭ на основе $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ из-за величин равновесия



Образование твердых роданида и бромида серебра начинается тогда, когда произведение активности соответствующих ионов достигает величины соответствующего произведения растворимости. Согласно общей теории, изложенной в разделе 2.3,

$$\frac{1}{K_{ij}^{pot}} = \frac{a_{\text{SCN}}}{a_{\text{Br}}} = \frac{K_1(\text{AgSCN})}{K_2(\text{AgBr})} = \frac{1 \cdot 10^{-12}}{5,25 \cdot 10^{-13}} \approx 2. \quad (4.73)$$

Таким образом, можно ожидать, что отклонений градуировочной зависимости от линейной начнется при соотношении концентраций роданид- и бромид-ионов, равном 2. Однако следует еще раз подчеркнуть, что полученная величина является скорее оценочной.

Применение неспецифических электродов

В табл. 4.4 приведены примеры серийно выпускаемых неспецифических электродов и их коэффициенты селективности по отношению к наиболее важным мешающим ионам.

Как видно из табл. 4.4, все электроды характеризуются чрезвычайно широким рабочим диапазоном концентраций — от практически насыщенных растворов до значений порядка 10^{-7} – 10^{-8} М (в присутствии подходящих катионных или анионных буферов). Этим определяются широкие и разнообразные возможности практического применения ИСЭ.

Таблица 4.4. Серия выпускаемых нонселективные электроды

Определяемый ион	Тип мембраны	Рабочий диапазон концентраций, М	Коэффициенты селективности (мешающие ионы)
Cl ⁻	твердая	$5 \cdot 10^{-5} - 10^0$	20 (I ⁻), 1,2 (Br ⁻), 400 (CN ⁻)
Br ⁻	твердая	$5 \cdot 10^{-6} - 10^0$	20 (I ⁻), $6 \cdot 10^{-3}$ (Cl ⁻), 25 (CN ⁻)
I ⁻	твердая	$5 \cdot 10^{-6} - 10^0$	$6,5 \cdot 10^{-5}$ (Br ⁻), $6 \cdot 10^{-5}$ (Cl ⁻), $5 \cdot 10^{-2}$ (CN ⁻ , S ²⁻)
Ca ²⁺	жидкая	$5 \cdot 10^{-7} - 10^0$	$6 \cdot 10^{-3}$ (Sr ²⁺), $1 \cdot 10^{-2}$ (Cu ²⁺), $5 \cdot 10^{-2}$ (Ni ²⁺)
Cd ²⁺	твердая	$10^{-6} - 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-3}$ (Pb ²⁺), $3 \cdot 10^{-3}$ (Ca ²⁺)
F ⁻	твердая	$10^{-6} - 10^{-1}$	0,1 (OH ⁻)
NO ₃ ⁻	жидкая	$7 \cdot 10^{-7} - 10^0$	$1 \cdot 10^{-2}$ (ClO ₄ ⁻), $5 \cdot 10^{-6}$ (I ⁻), $5 \cdot 10^{-3}$ (ClO ₂ ⁻), $2 \cdot 10^{-2}$ (CO ₃ ²⁻), $3 \cdot 10^{-2}$ (Cl ⁻), 0,6 (F ⁻)
K ⁺	жидкая	$10^{-6} - 10^0$	$2 \cdot 10^{-7}$ (Na ⁺), $3 \cdot 10^{-3}$ (Cs ⁺), $6 \cdot 10^{-4}$ (NH ₄ ⁺ , Tl ⁺), $1 \cdot 10^{-2}$ (H ⁺), 2,9 (Li ⁺)
Ca ²⁺ + Mg ²⁺ (жесткость воды)	жидкая	$6 \cdot 10^{-6} - 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$ (Ni ²⁺), $4 \cdot 10^{-3}$ (Se ²⁻), $6 \cdot 10^{-6}$ (Ba ²⁺), $3 \cdot 10^{-2}$ (Na ⁺), 0,1 (K ⁺)

Нонселективные электроды используют для определения ионов Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, F⁻ в питьевой воде, жесткости промышленных вод, токсичных ионов CN⁻, S²⁻, NH₄⁺ в сточных водах. В медицине методики потенциометрического определения Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻ в биологических жидкостях являются стандартными.

Нонселективные электроды используют и в потенциометрическом титровании, например, свинцово-селективный электрод при титриметрическом определении сульфатов (см. следующий раздел).

Простота конструкции, дешевизна, надежность в эксплуатации и возможность миниатюризации нонселективных электродов обусловила их широкое использование в качестве химических сенсоров (см. раздел 7.2).

Потенциометрическое титрование

Наряду с прямой потенциметрией, имеющей в настоящее время огромное значение в химическом анализе, важную роль играет также потенциометрическое титрование. Эта роль обусловлена двумя основными причинами:

... не для всех определяемых ионов существуют подходящие ион-селективные электроды;

точность прямого потенциометрического анализа недостаточна велика, поскольку определяемой величиной служит логарифм концентрации, а не сама концентрация.

Небольшие погрешности в определении логарифма концентрации могут привести к значительным погрешностям в величине концентрации. Рассмотрим следующий пример. Пусть воспроизводимость измерения потенциала составляет ± 1 мВ, а число электронов, участвующих в электродном процессе, равно единице (в этом случае при изменении концентрации в 10 раз потенциал изменяется на 59,16 мВ). Погрешность в определении концентрации можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta \lg c = \frac{\Delta E}{59,16} \quad (4.74)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = 2,303 \Delta \lg c = \frac{2,303 \cdot 1}{59,16} \approx 0,04 \quad (4.75)$$

Таким образом, абсолютная погрешность измерения потенциала всего в 1 мВ приводит к относительной погрешности определения концентрации в 4%.

Метод потенциометрического титрования намного точнее. В ходе титрования концентрация потенциалоопределяющего иона вблизи точки эквивалентности изменяется на несколько порядков. Это приводит к появлению на кривой титрования значительного скачка потенциала, наличие которого позволяет с высокой точностью определить эквивалентный объем титранта.

В качестве примера рассмотрим потенциометрическое титрование смеси ионов Br^- и Cl^- раствором AgNO_3 с использованием Ag^+ -селективного электрода. Соответствующая кривая титрования изображена на рис. 4.16.

Как в одной (3,00 мл), так и в другой (6,00 мл) точке эквивалентности скачок потенциала достаточно велик. Следует, однако, иметь в виду, что вблизи точки эквивалентности концентрация потенциалоопределяющего иона бывает слишком мала, и потенциал электрода часто нестабилен. Поэтому при титровании слишком разбавленных ($< 10^{-3}$ М) растворов обычно возникает трудность. Для определения точки эквивалентности часто используют не исходную кривую титрования, а ее первую или вторую производную. Для кривой первой производной точке эквивалентности соответствует положение

максимума, а второй производной — точка пересечения оси абсцисс (рис. 4.17).

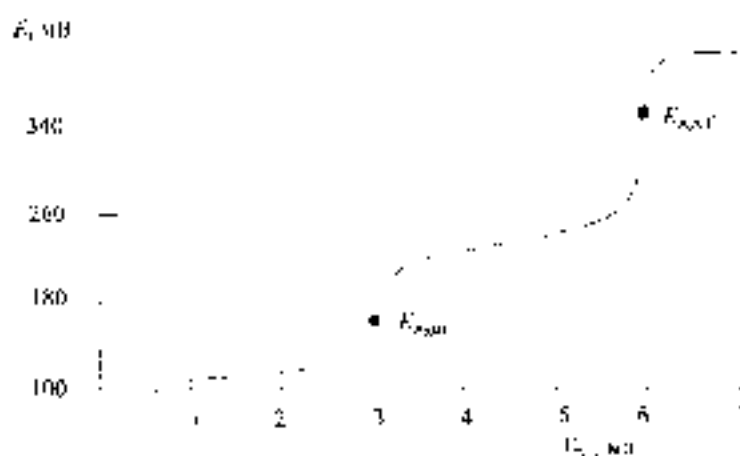


Рис. 4.16. Кривая титрования 100.0 мл раствора, содержащего по $4 \cdot 10^{-3}$ М Ni^{2+} и Cl^- , раствором 0.01 М AgNO_3 .

Потенциометрическую индикацию можно использовать не только в осадительном, но и в кислотно-основном (стеклянный электрод для измерения pH), комплексонометрическом (металл-селективные электроды — например, Cu^{2+} -селективный) и окислительно-восстановительном (металлические, в частности — инертные электроды) титровании. Используемый для индикации электрод должен быть чувствителен либо к определяемому иону, либо к иону титранта.

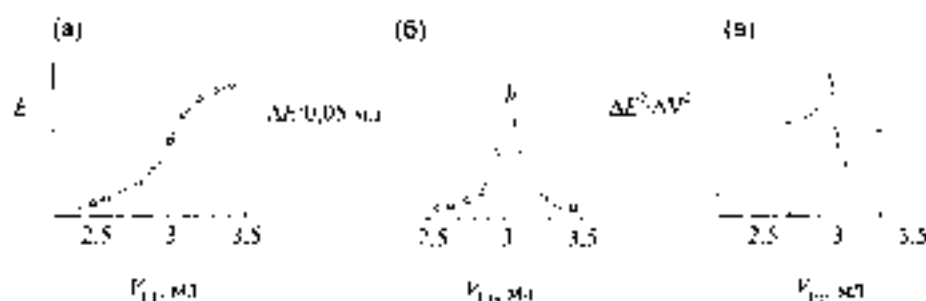


Рис. 4.17. Нахождение точки эквивалентности по исходной кривой потенциометрического титрования (а), ее первой (б) и второй (в) производной.

4.4. Вольтамперометрия: обработка зависимостей силы тока от потенциала

В рассмотренных ранее электрохимических методах — кондуктометрии и потенциометрии — измерения проводятся в отсутствие

тока, протекающего через ячейку. Методы, использующие зависимость между напряжением, приложенным к ячейке, и силой протекающего через нее тока, называются *вольтамперметрическими*. Рассмотрим сначала теоретические основы электрохимических процессов, протекающих при прохождении электрического тока через электрохимическую ячейку.

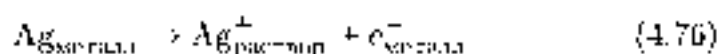
Электрохимические процессы

Анодный и катодный ток

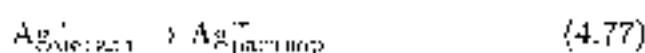
В разделе 2.5 мы познакомились с понятиями «окисление» и «восстановление». Если эти явления происходят на электродах, то окисление называется анодным процессом, а восстановление — катодным процессом. Электроды, на которых эти процессы протекают, называются, соответственно, анодом и катодом.

Анодное окисление может происходить в форме:

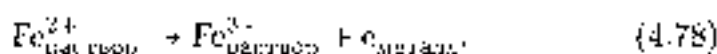
перехода положительно заряженных частиц из фазы металла в фазу раствора; так, процесс



включает переход иона серебра

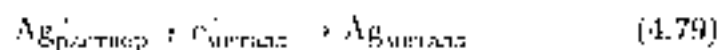


перехода отрицательно заряженных частиц из фазы раствора в фазу металла:

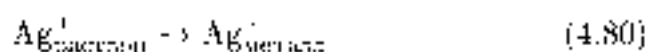


Катодное восстановление может происходить в форме:

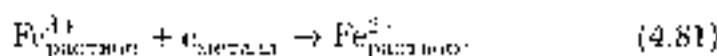
перехода положительно заряженных частиц из фазы раствора в фазу металла



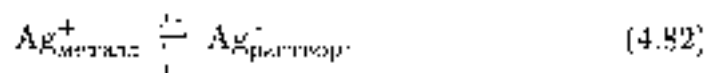
с переходом иона серебра



перехода отрицательно заряженных частиц из фазы металла в фазу раствора:



В потенциометрическом анализе измерения проводят в состоянии равновесия, в отсутствие тока, протекающего через ячейку. Однако это означает лишь отсутствие суммарного тока в цепи. На каждом электроде в той или иной степени всегда происходит две взаимно обратные электрохимические полуреакции, *катодная* и *анодная*, например:



В состоянии равновесия скорости этих полуреакций, характеризуемые плотностями анодного j_+ и катодного j_- токов, равны. Соответственно, суммарная плотность тока j ($\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$) равна нулю. В общем же случае

$$j = j_+ + j_- \quad (4.83)$$

Состояние равновесия характеризуется плотностью *тока обмена*

$$j_0 = j_+ = |j_-| \quad (4.84)$$

Величина тока обмена зависит от характера электрохимической реакции. Чем плотность тока обмена выше, тем менее затруднена электрохимическая реакция кинетически, тем в большей степени она обратима.

Влияние силы тока на величину напряжения на электродах

Протекание тока через ячейку приводит к отклонению системы от равновесного состояния. Причины этого состоят в следующем.

- а) Ввиду наличия внутреннего сопротивления ячейки R_i между электродами происходит омическое падение напряжения

$$U = IR_i \quad (4.85)$$

При этом измеренное напряжение, очевидно, отличается от равновесного. Поэтому при потенциометрических измерениях для уменьшения силы тока в цепи следует использовать высокоомные вольтметры.

- б) Кинетические затруднения отдельных электродных реакций вызывают явление перенапряжения.
- в) Ввиду протекания электродных концентрация веществ вблизи электрода могут отличаться от равновесных.

Последнее явление лежит в основе вольтамперометрического метода анализа. Изменению напряжения ячейки вследствие кинетических затруднений протекания электродных реакций называется также *поляризацией*. Ее можно определить как разность потенциалов одного и того же электрода при протекании тока $E_{(I)}$ и в отсутствие тока $E_{(0)}$:

$$\eta = E_{(I)} - E_{(0)}. \quad (4.86)$$

Потенциал электрода в отсутствие тока называется потенциалом покоя. Экспериментально измеренный потенциал покоя лишь в редких случаях (как, например, для серебряного электрода) совпадает с теоретическим равновесным значением $E_{\text{рег}}$.

Разность между потенциалом электрода при протекании тока и равновесным потенциалом называется *перенапряжением* η :

$$\eta = E_{(I)} - E_{\text{рег}}. \quad (4.87)$$

Таким образом, понятия «поляризация» и «перенапряжение» хотя и не тождественны, но характеризуют, по существу, одно и то же явление и в аналитической практике часто употребляются как синонимы. По традиции применительно к электродам применяется термин «поляризация» (поляризуемый, неполяризуемый электрод), а не «перенапряжение».

Кинетические затруднения при протекании электродных реакций могут иметь разные причины. Обычно различают поляризацию перехода, концентрационную (диффузионную) и химическую поляризацию.

Поляризация перехода. Этот вид поляризации обусловлен малой скоростью переноса заряда через границу раздела фаз раствор-электрод вследствие высокой энергии активации. Для обратимых электродных реакций, при высоких плотностях тока обмена, поляризация перехода невелика. Для необратимых же реакций поляризация перехода значительна.

Концентрационная поляризация. При быстром протекании электродной реакции сила тока определяется скоростью подвода реагирующих частиц к поверхности электрода. Если скорость разряда частиц выше, чем скорость их подачи к электроду, приэлектродный слой обедняется реагирующими частицами, и возникает концентрационная поляризация. В случае, когда среди различных механизмов переноса заряда в растворе (раздел 4.1) преобладает диффузия, поляризация называется диффузионной. Ее величина непосредственно зависит от плотности предельного диффузионного тока i_D ($\text{А}\cdot\text{м}^{-2}$)

Последняя связана с концентрациями частиц в толще раствора (c) и вблизи поверхности электрода (c_0) в соответствии с первым законом Фика:

$$j_D = -zFD \frac{c - c_0}{\delta}, \quad (4.88)$$

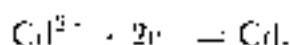
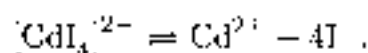
где D — коэффициент диффузии частиц, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

F — постоянная Фарадея, $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$;

δ — толщина диффузного слоя, м ;

z — число переносимых электронов.

Химическая поляризация. На величину потенциала электрода могут влиять сопутствующие химические реакции, например, комплексообразования или образования малорастворимого соединения. Так, при восстановлении ионов Cd^{2+} в присутствии координаторов наблюдается изменение потенциала вследствие реакции комплексообразования



Не все виды поляризации и перенапряжения следует рассматривать как нежелательные, нежелательные явления. Ведь только благодаря поляризации электродов оказывается возможным вольт-амперометрический метод анализа!

Поляризуемые и неполяризуемые электроды

Поляризуемая электрода означает, что электрод, несмотря на приложенное напряжение, не проводит электрический ток.

Все электроды поляризуемы лишь в некоторой ограниченной области потенциала. Твердые электроды — стеклоуглеродные, графитовые, платиновые, золотые — в водных растворах поляризуемы в области приблизительно от -1 до -1 В. Ртутный электрод обладает чрезвычайно высоким перенапряжением разряда ионов водорода и потому в отрицательной области поляризуем вплоть до -2 В. В положительной же области он, наоборот, поляризуем в довольно малом диапазоне — лишь до $+0,2$ В.

Неполяризуемые электроды не изменяют своего потенциала при прохождении тока. К таким электродам относятся, в частности, электроды сравнения известных нам типов — каломельный и хлоридсеребряный. Их потенциалы постоянны и равны, соответственно, $0,242$ и $0,197$ В независимо от силы тока в цепи.

Построение вольтамперных кривых

Метод вольтамперометрии основан на изучении зависимостей силы тока от напряжения между электродами, называемых вольтамперными кривыми. Для их регистрации анализируемый раствор помещают в ячейку, состоящую из рабочего электрода (ртутного, углеродного, платинового, золотого) и электрода сравнения (кадмиевого, хлоридсеребряного). Анализируемый раствор должен содержать инертный фоновый электролит. На электроды налагают напряжение, изменяющееся во времени (как правило, линейно). Величину этого напряжения (потенциал рабочего электрода, измеренный относительно электрода сравнения) откладывают по оси абсцисс, обычно направленной в сторону отрицательных потенциалов. Вдоль оси ординат откладывают силу тока, причем катодные токи соответствуют верхней, а анодные — нижней половине оси ординат (рис. 4.18). Такое «обращенное» направление осей координат обусловлено тем, что основным рабочим электродом является ртутный, рабочая область которого находится главным образом при отрицательных потенциалах.

При наложении напряжения U на электроды 1 и 2 справедливо соотношение:

$$U = |E_1 - E_2| + IR_s. \quad (4.89)$$

Таким образом, наложение напряжения в общем случае приводит к изменению потенциалов электродов E_1 и E_2 и омическому падению напряжения вследствие сопротивления ячейки R_s .

Рассмотрим сначала случай, когда оба электрода являются неполяризуемыми. Это возможно, например, когда рабочий электрод является медным (а электрод сравнения всегда неполяризуемый). При этом потенциалы электродов не изменятся, и сила тока будет непосредственно связана с напряжением на электродах в силу закона Ома:

$$I = \frac{1}{R_s} U. \quad (4.90)$$

Вольтамперная кривая в этом случае будет представлять собой прямолинейную зависимость. Такие вольтамперные кривые не представляют интереса для химического анализа.

Кривая 2 рис. 4.18 отвечает случаю *поляризуемого* рабочего электрода — в данном случае ртутного капляющего. Несмотря на прикладываемое напряжение, в области потенциалов от +0,2 до -2 В через ячейку практически не протекает ток. Причина состоит в кинети-

ческой затрудненности электрохимической реакции разряда ионов водорода на ртутном электроде, вследствие чего возникает перенапряжение (см. уравнение (4.89)).

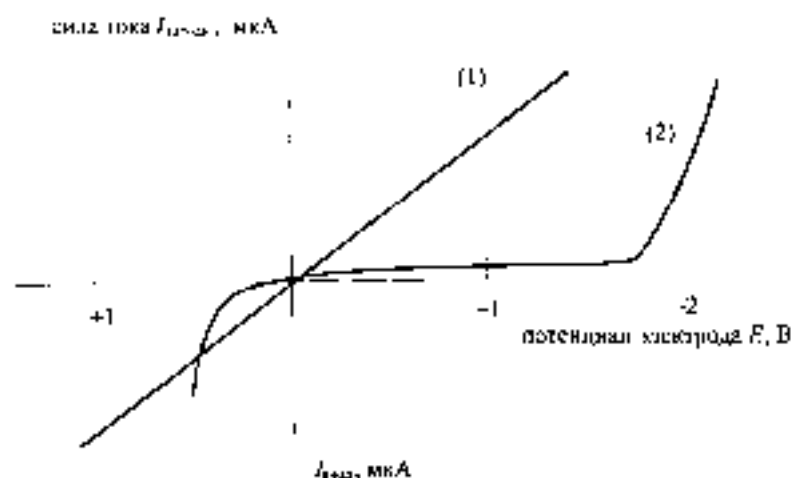
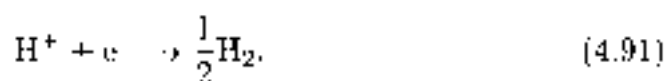


Рис. 4.18. Вольтамперные характеристики непolarизуемого медного (1) и амальгамного ртутного капиллярного (2) рабочего электрода в анодной и катодной области.

Катодный ток в области отрицательных потенциалов обусловлен восстановлением находящихся в растворе ионов водорода:



В положительной области потенциалов анодный ток вызван растворением ртути вследствие ее электрохимического окисления.

Область поляризуемости большинства твердых электродов, например, платинового или угольного, составляет от +1 до -1 В. Твердые электроды характеризуются меньшим перенапряжением по отношению к ионам водорода, но большей устойчивостью к окислению. Поэтому для работы в анодной области потенциалов они более пригодны, чем ртутный электрод.

Полярография

Традиционно вольтамперометрический метод, в котором в качестве рабочего электрода используется ртутный каплющий, называется полярографией. Он был разработан в 1922 г. Я. Гейровским. Полярографическая установка включает в себя резервуар со ртутью, соединенный шлангом с капилляром, погруженным в анализируемый раствор (рис. 4.19). Электродом сравнения может служить слой донной ртути: при работе в хлоридных средах вследствие чистящего

аморфного окисления ртути и образования на ее поверхности слоя кадмеса он работает как электрод второго рода. В настоящее время, однако, чаще применяют обычные электроды сравнения — кадмевый или хлоридсеребряный.

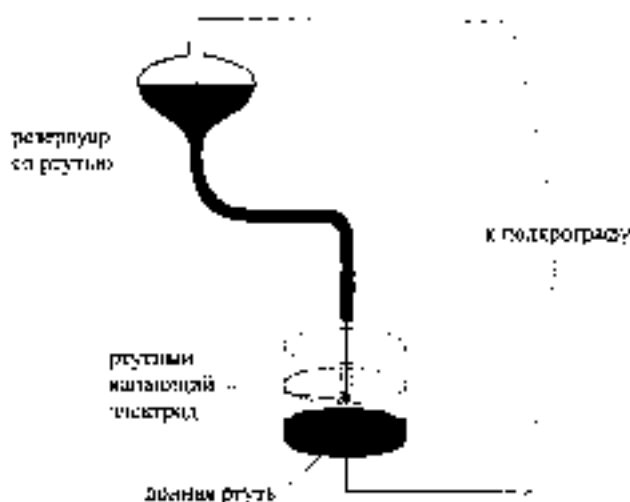
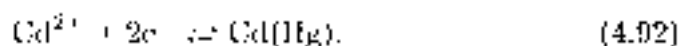


Рис. 4.18. Схема амальгамной пленки. Электродом сравнения служит лонная ртуть, образующая в хлоридных растворах на своей поверхности слой кадмеса.

Восстановление ионы металла, например, Cd^{2+} , на ртутном электроде происходит по реакции



Кадмий, восстанавливаясь до металла, образует амальгаму.

Процесс восстановления отражается на дельтаграмме в виде ступени, называемой волной (рис. 4.20). Она содержит в себе как качественную, так и количественную информацию о восстанавливаемом ионе. Кривая 2 рис. 4.20, приведенная для сравнения, соответствует кривой 2 рис. 4.18 и представляет собой подпрограмму раствора фонового электролита.

Качественный полярографический анализ

Информацию о природе восстанавливаемого иона несет амплитуда полярографической волны на оси потенциалов. Согласно уравнению Нернста, равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы равен

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (4.93)$$

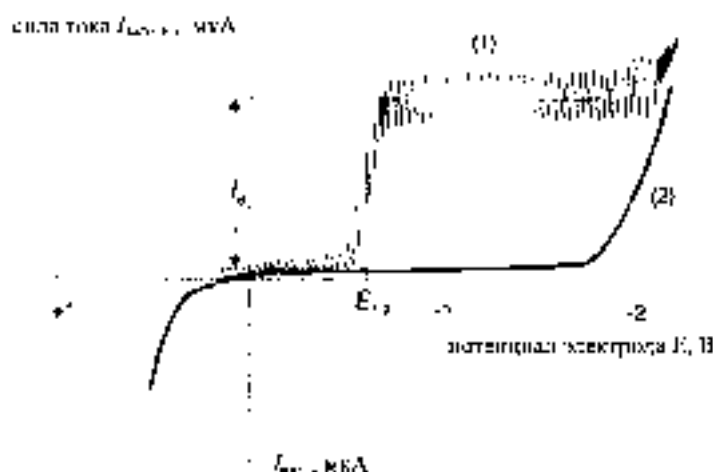


Рис. 4.20. Полярграмма восстановления ионов хрома на фоне 1M раствора KCl (1) и полярграмма фонового раствора (2).

В области плато на полярграфической волне сила тока определяется скоростью диффузии ионов к электроду, а соответствующее значение силы тока называется предельным диффузионным током (I_d). Потенциал, при котором сила тока равна половине предельного диффузионного

$$I = \frac{1}{2} I_d \quad (4.94)$$

называется потенциалом полувысоты ($E_{1/2}$). При этом значения потенциала концентрации окисленной и восстановленной форм можно в первом приближении считать равными друг другу

$$[Ox] = [Red].$$

Подставляя это равенство в уравнение (4.93), получаем

$$E_{1/2} = E^0. \quad (4.95)$$

Таким образом, для обратимой электродной реакции потенциал полувысоты приблизительно равен стандартному электродному потенциалу. При использовании электрода сравнения с потенциалом $E(V)$ измеренное значение потенциала полувысоты равно

$$E_{1/2} = E^0 - E(V). \quad (4.96)$$

Однако на практике это равенство соблюдается далеко не всегда. Отличие потенциала полувысоты от стандартного электродного потенциала может быть вызвано многими причинами, среди которых назовем следующие.

- *Кинетические явления*, обусловленные замедленным протеканием или сложностью механизма перехода вещества через границу раздела фаз.
- *Адсорбционные явления*, приводящие к тому, что восстановление свободных и адсорбированных частиц происходит по разному. Сначала восстанавливаются свободные частицы и лишь при более отрицательных потенциалах - адсорбированные, поскольку для их восстановления требуется затратить дополнительную энергию, равную энергии адсорбции.
- *Влияние сопутствующих химических реакций* таких, как равновесия комплексообразования или кислотно-основной диссоциации.

Таким образом, анализ кривых потенциалов поделкой необходимо рассматривать применительно к конкретным условиям эксперимента. В табл. 4.5 приведены примеры экспериментальных величин потенциалов пошумам для различных составов фоновых электролитов (КС), аммиачный буфер). Вы можете самостоятельно сравнить их со значениями стандартных потенциалов, пользуясь данными табл. П.7 приложения.

Количественный полярографический анализ

Информацию о количестве несет высота полярографической волны, т.е. сила предельного диффузионного тока I_d . Величина диффузионного тока I связана с концентрацией иона в растворе c в соответствии с уравнением Ильковича:

$$I = 0,627zFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(c - c_s), \quad (4.97)$$

- где D — коэффициент диффузии иона, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$,
 m — скорость истечения ртути из капилляра, $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$,
 t — период капания ртути, с ,
 c — концентрация иона в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$,
 c_s — концентрация иона в приэлектродном слое, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$,
 z — число электронов в электродной реакции,
 F — постоянная Фарадея, $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В области потенциалов, соответствующей предельному диффузионному току, можно принять $c_s = 0$. В этом случае при постоянных условиях эксперимента уравнение Ильковича можно записать в виде

$$I_d = kc, \quad (4.98)$$

где константа k объединяет все постоянные члены уравнения (4.97). Ее можно найти путем градуировки.

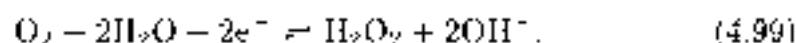
Таблица 4.5. Потенциалы полярографических полуволн в 1 М растворах KCl и аммиачного буфера (измерены относительно каломельного хлордосеребряного электрода)

Ион	Потенциал полуволны $E_{1/2}$, В	
	1 М KCl	1 М NH ₃ /NH ₄ Cl
As(III)	0,16	1,63
Cd ²⁺	-0,61	0,76
Cu ²⁺	-1,37	-1,23
Cu ²⁺ /Cu ⁺	-0,17	0,19/ 0,43
Fe ²⁺	-1,56	-1,43
Mn ²⁺	-1,54	1,58
Ni ²⁺	1,02	-1,06
Pb ²⁺	-0,40	-0,46
Sb ³⁺	-0,42	-0,71
Tl ⁺	-0,45	-0,45
Zn ²⁺	0,98	1,31

Таким образом, предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации определяемого иона. Для того, чтобы ток был диффузионным, необходимо наличие в растворе *блочно*го электролита.

Полярографические волны кислорода

Проведению тонкой графической анализа препятствует электрохимическое восстановление растворенного в воде кислорода. Оно происходит в две стадии. Восстановление молекулярного кислорода до пероксида водорода начинается при $-0,1$ В:



Дальнейшее восстановление (до воды или гидроксид-ионов, в зависимости от кислотности среды) протекает при -1 В:



Для удаления кислорода анализируемый раствор предварительно продувают инертным газом — азотом или аргоном. На щелочных растворах кислород можно удалить химическим путем — добавлением сульфита натрия (если при этом не произойдет побочных реакций, мешающих дальнейшему определению).

По своей форме полярографические волны кислорода, особенно вторая, сильно сглажены и растянуты из-за влияния релакционных кинетических эффектов, упомянутых выше.

Отметим, что полярограммы могут быть искажены не только ввиду наличия растворенного кислорода, но и в силу других причин. Важнейшей из таких явлений — образование *полярографических максимумов*. Максимумы первого рода возникают из-за неравномерного распределения заряда по поверхности ртутной капли, а второго рода — из-за слишком быстрого вытекания ртути из капилляра и вызванного этим перемешивания окружающего раствора (рис. 4.21). Полярографические максимумы можно подавить путем введения в анализируемый раствор поверхностно-активных веществ — обычно раствора желатина.

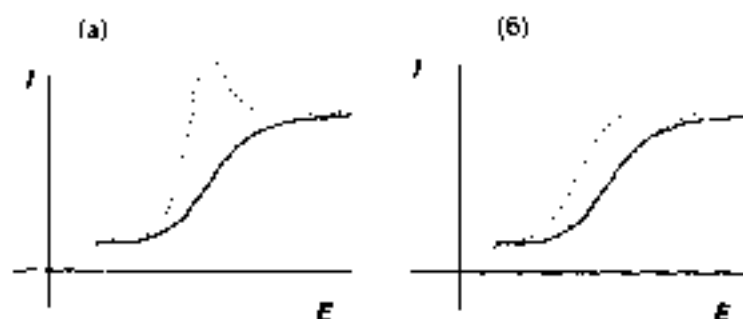


Рис. 4.21. Полярографические максимумы первого (а) и второго (б) рода (пунктирные линии). Для сравнения сплошными линиями показана соответствующая полярографическая волна в отсутствие максимумов

Полярограммы искажаются также из-за возникновения *каталитических токов* и связанного с ними сужения перепада напряжения выделения водорода в ртутном электроде. Они могут быть вызваны ионами некоторых металлов, в частности, молибдена и ванадия. Каталитические токи проявляются в виде волн, предшествующих току разряда фоновому электродиту в области $-1,8 - -2,0$ В.

Практическое применение

Помимо ионов, перечисленных в табл. 4.5, полярографическим методом можно определять следующие ионы: Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Pd^{2+} , Sb^{3+} , Se(IV) , Sn(IV) , Te(IV) , Ti(IV) , U(VI) , V(V) и Zr(IV) . Большинство из элементов, определяемых при помощи полярографии, растворимы в ртути и образуют амальгамы. Особенно хорошо растворимы в ртути Bi , Cd , In , Pb , Ti и Zn .

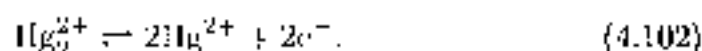
Среди анионов полярографическим методом определяют BrO_3^- , ClO_2^- , IO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , AsO_3^{3-} , MoO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} . Возможно и определение органических веществ, способных восстанавливаться на ртутном капляном электроде в пределах его рабочей области потенциалов. К ним относятся соединения, содержащие структурные фрагменты R-NO_2 , R-NO , R-N=N , R-COOH , R-C-N и $\text{R-C}\equiv\text{C}$.

Ввиду ограниченной растворимости многих органических веществ в воде их полярографическое определение часто проводят в неводных или смешанных средах. Из органических растворителей для этой цели чаще всего применяют хлористый метилен, ацетонитрил, диметилсульфоксид, метанол и этанол. В качестве фоновых электролитов в этих случаях используют соли крупных органических катионов — тетрабутиламмония или тетрафениларсония — в форме хлоридов, перхлоратов или нитратов (см. рис. 2.26).

Селективность полярографического анализа определяется возможностью раздельной регистрации двух полярографических волн, т.е. разностью потенциалов полуволн. В классической полярографии она должна быть не меньше 200 мВ. Сопутствующие компоненты мешают определению, если они восстанавливаются в той же области потенциалов, что и определяемые вещества.

Достоинства и недостатки классической полярографии

Исключительно высокие переизраженные выделения водорода на ртути открывает широкие возможности для определения ионов, восстанавливающихся в катодной области потенциалов вплоть до -2 В . В анодной же области рабочий диапазон ртутного электрода весьма ограничен и простирается лишь до $+0,2\text{ В}$. Это обусловлено возникновением анодных токов вследствие окисления ртути:



Чувствительность полярографического анализа определяется величиной остаточного тока, названного главным образом зарядным емкостью ртутной капли с образовавшимся двойным электрическим слоем. Поэтому этот ток называется емкостным. По мере роста капли емкостной ток уменьшается, а после ее отрыва и образования новой капли снова возрастает. В то же время величина полезного фарадического тока, обусловленного электрохимическим восстановлением или окислением определяемого вещества, наоборот, возрастает в

течение времени жизни капли (рис. 4.22). Современная аппаратура позволяет измерять ток в конце жизни капли, где соотношения фарадеевского и емкостного токов наиболее выгодны.

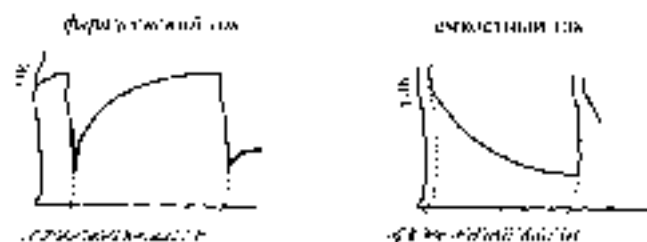


Рис. 4.22. Зависимость фарадеевского и емкостного токов на ртутном каплющем электроде от потенциала

Преимуществом ртутного каплющего электрода по сравнению с твердыми электродами является *постоянное возобновление поверхности*. Предела обнаружения большинства ионов в методе классической полярграфии составляет 10^{-5} – 10^{-6} М.

Применение вращающихся твердых электродов

Важное достоинство твердых электродов таких, как платиновый, углеродный или углеродный (стеклоуглеродный, пастовый) – их долговечность в анодной области до +1,0 В (относительно насыщенного каломельного электрода). В ходе анализа твердые электроды обычно вращают вокруг своей оси. При работе с такими электродами полученные вольтамперные диаграммы по своей форме принципиально не отличаются от классических полярграмм.

Для твердых вращающихся электродов зависимость между предельным диффузионным током и концентрацией электроактивного вещества выглядит аналогично уравнению Ильковского (4.97) и называется уравнением Левича:

$$I_d = 0,620zFA D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c, \quad (4.103)$$

где A – площадь поверхности электрода, см^2 ,

ω – угловая скорость вращения электрода, с^{-1} ,

ν – кинематическая вязкость раствора, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Разновидности вольтамперметрических методов

Одним из недостатков классической постоянноточковой полярграфии – недостаточная высокая чувствительность, обусловленная емкостными токами. Увеличить соотношение фарадеевского и емкост-

ного тока можно, налагая на электролы переменное или пульсирующее напряжение. Соответствующие методы называются переменноточковой и импульсной полярографией.

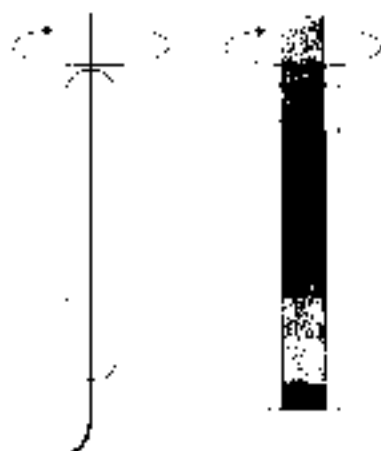


Рис. 4.23. Вращающиеся платиновый и стеклотугородный дисковый электрода.

Импульсные методы

В классической полярографии потенциал рабочего электрода линейно изменяется во времени. При этом полярограмма имеет вид ступенчатой кривой (рис. 4.24). Как отмечено выше, применяемый при этом способ непрерывного измерения силы тока в течение всего времени жизни ртутной капли имеет свои недостатки. Наибольшее расхождение в величинах фарадеевского и емкостного токов наблюдается в конце жизни капли (рис. 4.22). Это обстоятельство можно использовать для повышения чувствительности полярографического анализа.

Нормальная прямоугольная импульсная полярография

Самым простым способом, основанным на измерении тока в конце жизни капли, является нормальная импульсная полярография. В этом методе на электрод налагают импульсы постоянного напряжения прямоугольной формы, возрастающие по величине (рис. 4.24). В промежутках между импульсами потенциал электрода поддерживают таким, чтобы фарадеевский ток был пренебрежимо мал. После образования новой капли на нее подают импульс продолжительностью порядка 50 мс. Ток измеряют непосредственно перед началом капли. Времени между подачей импульса и измерением вполне достаточно, чтобы емкостный ток снижился до весьма малых величин.

Фарадеевский ток при этом также убывает, но значительно медленнее. В результате пределы обнаружения по сравнению с классическим способом регистрации снижаются примерно в 10 раз — до 10^{-6} М.

Полюрограмма, полученная методом нормальной импульсной полярографии, имеет такой же вид, что и классическая, однако содержит небольшие ступеньки, обусловленные прерывистым способом регистрации сигнала (рис. 4.24).

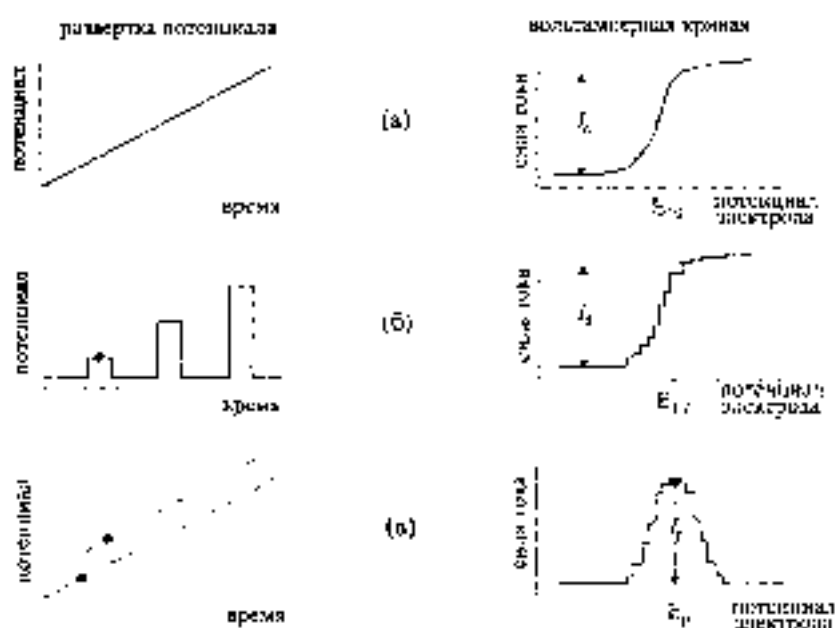


Рис. 4.24. Изменение потенциала во времени и вольтамперные кривые для классической постоянной поляризации (а), нормальной импульсной (б) и дифференциальной импульсной (в) полярографии.

Дифференциальная импульсная полярография

Еще более низких пределов обнаружения, до 10^{-8} М, можно достичь в дифференциальной импульсной полярографии. Здесь на линейно изменяющемся напряжении накладывают короткие импульсы одинаковой величины — порядка 10–100 мВ. За время жизни капли ток измеряют дважды: в первый раз — незадолго до подачи импульса, во второй раз — непосредственно перед отрывом капли (как и в нормальном импульсном методе). В качестве аналитического сигнала используют разность измеренных величин тока как функцию потенциала электрода. В этом случае полярограмма состоит не из ступенчатой волн, а из пиков (рис. 4.24). Положение максимума пика E_p

потенциала совпадает с потенциалом нулевого тока, но несколько смещено относительно него (на величину напряжения импульса). Сила тока в максимуме пика I_p пропорциональна концентрации определяемого вещества.

В методе дифференциальной импульсной полярографии концентрацию фоновых электролитов обычно выбирают небольшой, порядка 10^{-3} М. В этом случае величина остаточного фарадического тока, обусловленного разрядом примесей, снижается, а чувствительность, соответственно, увеличивается.

Реализация метода дифференциальной импульсной полярографии требует достаточно совершенной и быстродействующей микроэлектронной аппаратуры. В настоящее время необходимые приборы вполне доступны и в высокой степени автоматизированы.

Инверсионная вольтамперометрия

Основной принцип инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании определяемого вещества на электроде путем быстрого анализа редуцируемого раствора и последующем вольтамперометрическом анализе концентрата. В этом методе используют стационарные электроды.

Вольтамперометрия на стационарных электродах

Стационарным электродом может служить вислицал ртутная капля или любой неподвижный твердый электрод. Вся вольтамперная зависимость в этом случае регистрируется на одной и той же электродной поверхности. В отличие от ртутного капляющего электрода, здесь она в ходе анализа не обновляется.

При работе со стационарными электродами приэлектродный слой в ходе электрохимической реакции обдвннется определяемыми веществами. Поэтому ток сначала возрастает до максимального значения, а затем медленно убывает. Характеристиками вольтамперограммы служат потенциал пика E_p и сила тока I_p в максимуме пика.

Для обратимых окислительно-восстановительных систем потенциалы пика и нулевого тока связаны следующим образом:

$$E_p = E_{1/2} + \frac{29,5}{z} \quad (\text{мВ}). \quad (4.104)$$

При анодной развертке потенциалов (от более отрицательных к более положительным) пик сдвигнут в анодную, а при катодной

в катодную область по сравнению с потенциалом полуволны. Сила тока I_p прямо пропорциональна концентрации электроактивного компонента в соответствии с уравнением Рундеса-Шевчика:

$$I_p = kAD^{1/2}v^{1/2}c, \quad (4.105)$$

где k — коэффициент Рундеса-Шевчика ($2,69 \cdot 10^5$ при 25°C),

A — площадь поверхности электрода, см^2 ,

v — скорость изменения потенциала, В/с .

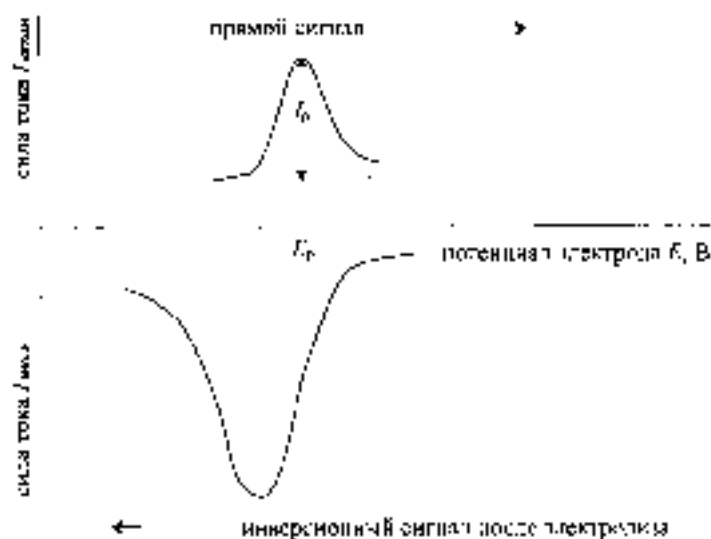


Рис. 4.26. Вольтамперные кривые на стационарных электродах: прямой и инверсионный (при анальной развертке достигая после электролиза) анализ

Как видно из этого уравнения, на высоту пика оказывает непосредственное влияние скорость развертки потенциала. В полярографии возможно использовать скорости развертки от менее чем 0,01 до 50 В/с. В классической полярографии обычно используют малые скорости развертки, обеспечивающие достаточную поляризацию электродов и позволяющие анализировать даже необратимые окислительно-восстановительные системы. Чем менее обратима электрохимическая система, тем более положительным и высоким получается пик. При больших скоростях развертки потенциала пик необратимой системы может исчезнуть совсем.

Инверсионный вольтамперометрический анализ

В ходе инверсионного вольтамперометрического анализа определяемые ионы (например, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) сначала концентрируются на электроде, проводя электролиз раствора при постоянном

отрицательном значении потенциала ($-1,3\text{ В}$ и ниже) в течение фиксированного времени (2-3 мин). Затем начинают линейно изменять потенциал в анодную область. При этом возникают анодные пики растворения металлов. Их высоты измеряют (рис. 4.26). В результате эффекта концентрирования можно определить очень малые содержания: Cd , Pb , Cu — в пикограммовых, Zn — в нанogramмовых количествах. К сожалению, метод инверсионной вольтамперометрии не для всех элементов даст одинаковый выигрыш в чувствительности. Наименьшие пределы обнаружения наблюдаются для тех металлов, которые образуют амальгамы.

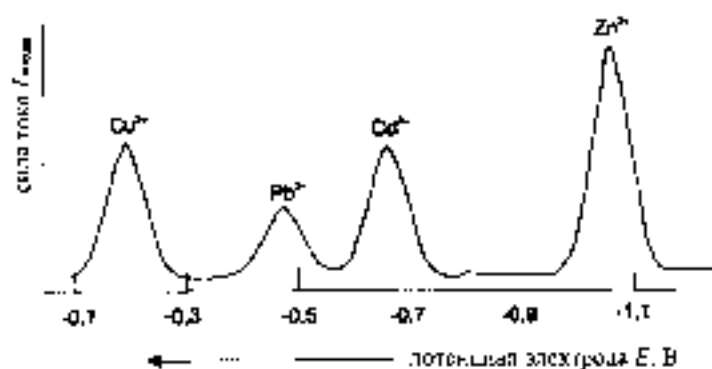


Рис. 4.26. Одновременное определение четырех ионов металлов в воде методом инверсионной вольтамперометрии. Потенциал предварительного концентрирования $-1,3\text{ В}$, фоновый электролит аммонийно-нитратный буфер. После концентрирования осуществляется развертка потенциала в анодную область, при этом происходит последовательное анодное растворение металлов.

Чем выше степень концентрирования, тем больше величины пиков при анодной развертке. Пределы обнаружения можно дополнительно снизить, если после концентрирования регистрировать сигнал, используя описанные выше принципы наиболее чувствительных шариково-радиочувствительных методов — импульсного или переменноточкового.

Циклическая вольтамперометрия

Для исследования обратимости электродных реакций и их механизмов в целом весьма полезен метод *циклической вольтамперометрии* с треугольной разверткой потенциала. Измерения проводят на стационарном электроде, потенциал которого развертывают сначала в катодную, а затем в анодную область (или наоборот). Таким образом, график зависимости потенциала от времени в этом случае имеет треугольную форму. На рис. 4.27 приведена циклическая вольтамперограмма восстановления и последующего окисления одного из дименов.

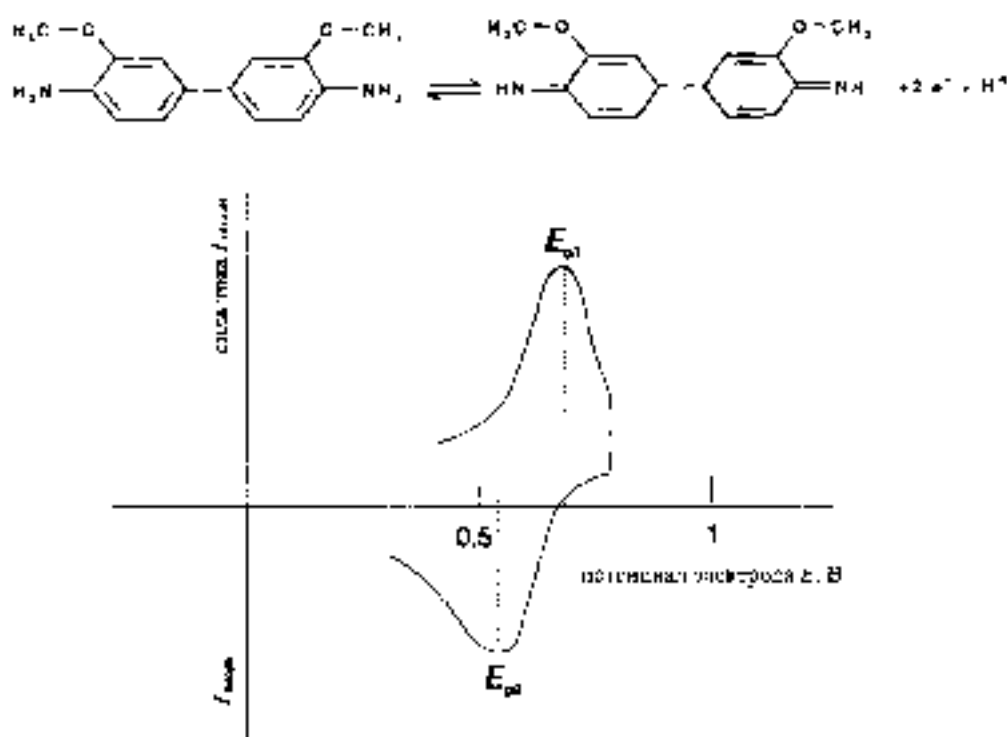


Рис. 4.27. Циклическая вольтамперограмма *o*-дианилидина (фон — 0,1 М рисовый и сульфидсульфонатный электролит в ДМСО) на стеклоуглеродном электроде при скорости развертки 0,04 В/с.

Для обратимых окислительно-восстановительных реакций, в соответствии с уравнением (4.104), разность потенциалов катодного и анодного пиков составляет

$$E_{p1} - E_{p2} = \frac{59,16}{z} \quad (\text{мВ}) \quad (4.106)$$

При этом высота пика пропорциональна корню квадратному из скорости развертки, и величина I_p/\sqrt{v} не зависит от v .

Появление дополнительных пиков на циклических вольтамперограммах позволяет идентифицировать промежуточные окисленные и восстановленные формы, выдвигать предположения о процессах ассоциации, диссоциации и других деталях механизма электродной реакции.

Амперометрия и вольтамперометрия

Очевидно, что для определения одного единственного компонента в случае селективной электрохимической реакции нет необходимости регистрировать всю вольтамперную зависимость целиком: до-

статочно лишь выбрать подходящее значение потенциала рабочего электрода и измерить в этих условиях силу тока. Значение потенциала при этом должно находиться в области предельного диффузионного тока определяемого компонента (рис. 4.28).

Такой метод анализа называется *амперометрией*. Подобно другим электрохимическим методам, различают прямую амперометрию и амперометрическое титрование.

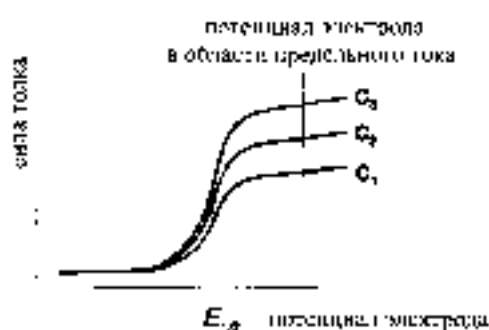


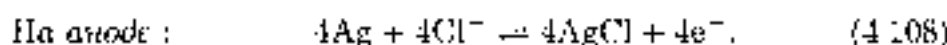
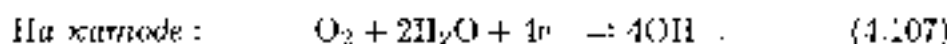
Рис. 4.28. Амперометрия — измерение силы тока при постоянном значении потенциала электрода. Соответствие концентраций определяемого вещества $c_1 > c_2 > c_3$.

Прямая амперометрия

Важное практическое значение прямой амперометрии — ее использование в электрохимических сенсорах (см. раздел 7.2). Наиболее известным примером является датчик Кларка для определения кислорода.

Датчик Кларка состоит из рабочего платинового электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения (в форме серебряного кольца, погруженного в 1 М раствор KCl). Для отвода тока обычно используют еще один, вспомогательный, электрод (рис. 4.29). Кислород из окружающего пространства диффундирует внутрь датчика в раствор через газопроницаемую мембрану.

В ходе анализа протекают следующие окислительно-восстановительные реакции.



Для градуировки датчика Кларка измеряют в его помощи величины предельных токов при различных концентрациях кислорода и строят зависимость

$$I_d = k[\text{O}_2] + I_0 \quad (4.109)$$

где I_0 — остаточный ток. Коэффициент пропорциональности k зависит в числе прочих от характеристик мембраны — ее толщины, площади и проницаемости.

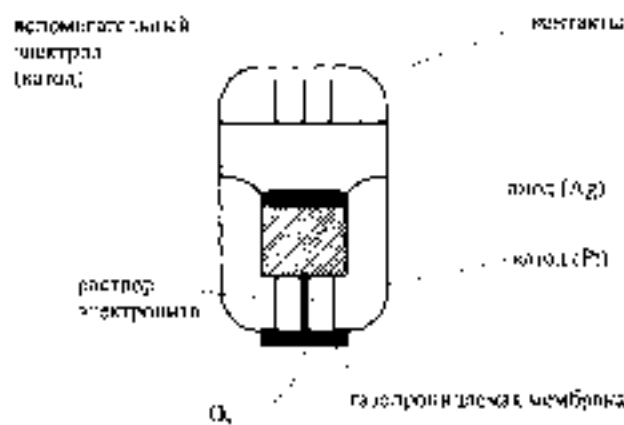
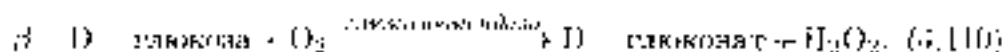


Рис. 4.29. Кислородный датчик Кларка

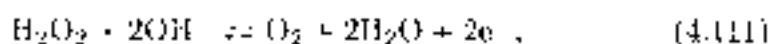
Амперометрические кислородные датчики применяют во множестве приборов, в том числе портативных, предназначенных для работы в полевых условиях. Датчики Кларка применяют в медицинских исследованиях для определения кислорода в крови (в виде миниатюрных измерительных камер) и непосредственно в тканях организма (в виде имплантируемых зондов). Их можно использовать при повышенных давлениях (например, глубоко под водой) и температурах.

Тот же самый принцип положен в основу ферментативного датчика. В нем между мембраной и рабочим электродом помещают раствор фермента или материал (например, желатин), содержащий иммобилизованный фермент. Полупроницаемая мембрана, контактирующая со слоем фермента, одновременно и предотвращает его потерю вследствие вымывания, и обеспечивает проникновение в слой фермента небольших молекул субстрата (рис. 4.30).

Одно из самых важных применений таких датчиков — определение глюкозы для диагностики диабета при помощи фермента глюкозооксидазы:



При этом амперометрическим методом можно контролировать как образование пероксида водорода (путем его анодного окисления)



так и потребление кислорода (путем катодного восстановления):

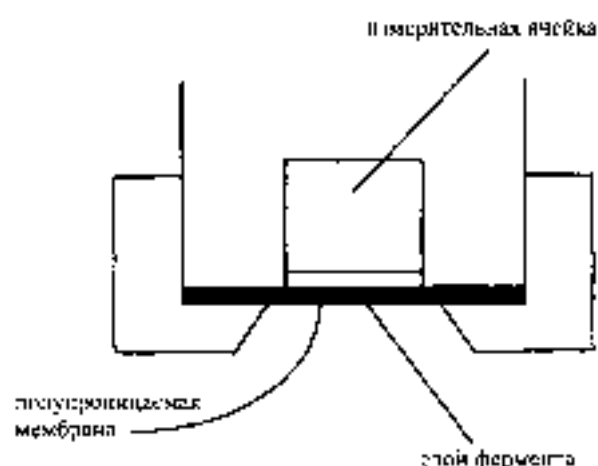
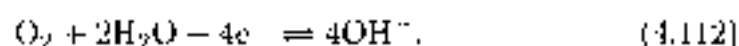


Рис. 4.30. Принципиальная схема устройства ферментативного амперометрического датчика

Мембрана такого датчика состоит из трех слоев. Самый внешний представляет собой поликарбонатную пленку, проницаемую для молекул глюкозы, но непроницаемую для белков и других крупных молекул, содержащихся в биологических жидкостях. Средний слой содержит фермент глюкозооксидазу. Внутренний слой из нитрата целлюлозы снова проницаем лишь для малых молекул таких, как пероксид водорода.

Методы, использующие ферментативные реакции, являются кинетическими. Измерение сигнала в этих случаях необходимо проводить по истечении определенного времени (метод фиксированного времени, раздел 2.7), либо следует измерять скорость реакции (например, потребления кислорода) как таковую.

Амперометрическое титрование

Для амперометрической индикации в титровании можно использовать ячейку такого же принципиального устройства, что и для прямой амперометрии. В этом случае метод называется амперометрическим титрованием с одним поляризованным электродом. В ходе титрования контролируют ток, обусловленный определяемым веществом, титрантом или продуктом реакции, при постоянном значении потенциала рабочего электрода, находящимся в области потенциалов предельного диффузионного тока.

В качестве примера рассмотрим осадительное титрование ионов Pb^{2+} раствором хромата калия при различных потенциалах рабочего электрода.

Области предельных диффузионных токов окислительно-восстановительных пар Pb^{2+}/Pb и $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$ расположены таким образом, что при потенциале 0 В хромат-ион уже восстанавливается, а ион Pb^{2+} еще нет (этот процесс происходит лишь при более отрицательных потенциалах)

В зависимости от потенциала рабочего электрода можно получить кривые титрования различной формы.

- а) Потенциал равен -1 В (рис. 4.31).

До точки эквивалентности протекающий через ячейку ток является катодным током восстановления ионов Pb^{2+} . При добавлении титранта их концентрации уменьшается, и ток падает. После точки эквивалентности ток обусловлен восстановлением $Cr(VI)$ до $Cr(III)$, вследствие чего по мере добавления титранта катодный ток начинает возрастать. В точке эквивалентности ($\tau=1$) на кривой титрования наблюдается резкий излом (на практике он бывает выражен слабее, чем на рис. 4.31).

- б) Потенциал равен 0 В.

При этом потенциале ионы Pb^{2+} не восстанавливаются. Поэтому до точки эквивалентности наблюдается лишь небольшой постоянный остаточный ток. После точки эквивалентности в системе появляются свободные хромат-ионы, способные к восстановлению. При этом по мере добавления титранта катодный ток возрастает, как и в ходе титрования при -1 В (рис. 4.31).

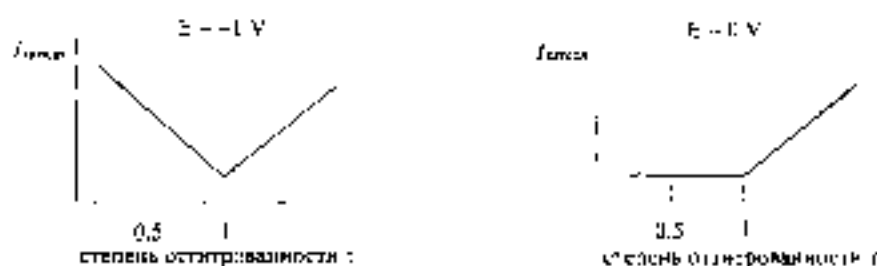


Рис. 4.31. Кривые амперометрической титрации Pb^{2+} хромат-ионами при потенциалах рабочего электрода -1 В и 0 В.

По сравнению с прямой амперометрией амперометрическое титрование, как и любой титриметрический метод, характеризуется

более высокой точностью). Однако метод амперометрического титрования более трудоемок. Наиболее широко применяется на практике методика амперометрического титрования с двумя поларизируемыми электродами.

Биамперометрическое титрование

Этот вид амперометрического титрования основан на использовании *двух поларизуемых электродов* — обычно платиновых, на которые подается небольшая разность потенциалов (10–500 мВ). В этом случае прохождение тока возможно лишь при протекании обратимых электрохимических реакций на обоих электродах. Если хотя бы одна из реакций кинетически затруднена, происходит поляризация электрода, и ток становится незначительным.

Вольтамперные зависимости для ячейки с двумя поларизуемыми электродами приведены на рис. 4.32. В этом случае играет роль лишь разность потенциалов между двумя электродами. Значению потенциала каждого из электродов в отдельности остается неопределенным ввиду отсутствия электрода сравнения.

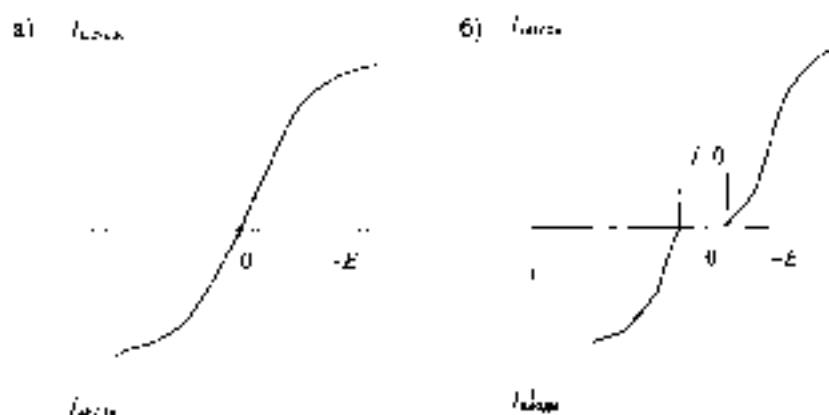
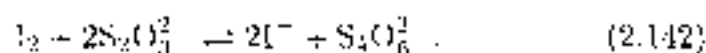


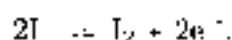
Рис. 4.32. Вольтамперные зависимости для ячейки с двумя одинаковыми поларизуемыми электродами в случае обратимой реакции без перенапряжения (а) и необратимой реакции с перенапряжением (б).

В зависимости от степени обратимости электродных реакций можно получить кривые титрования различной формы.

- а) Титрование компонента обратимой окислительно-восстановительной пары компонентом необратимой пары, например, иода тиосульфатом (рис. 4.33 (а)):

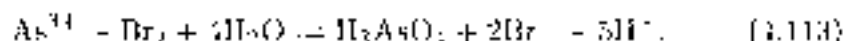


До точки эквивалентности через ячейку протекает ток, обусловленный процессом



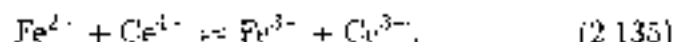
Ток возрастает вплоть до величины, соответствующей оттитрованности, равной 0,5, при которой оба компонента пары I_2/I^- находятся в одинаковых концентрациях. Затем ток начинает убывать вплоть до точки эквивалентности. После точки эквивалентности вследствие того, что пара $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ является необратимой, наступает поляризация электродов, и ток прекращается.

- б) Титрование компонента необратимой пары компонентом обратимой пары, например, ионов As(III) бромом (рис. 4.33 (б)).



До точки эквивалентности электрода поляризованы, поскольку окислительно-восстановительная система $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ не обратима. Через ячейку не протекает ток. После точки эквивалентности ток возрастает, поскольку в растворе появляется обратимая окислительно-восстановительная система Br_2/Br^- .

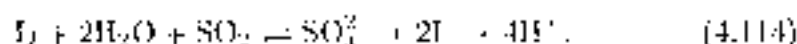
- в) Определяемое вещество и титрант образуют обратимые окислительно-восстановительные пары: титрование ионов Fe(II) ионами Ce(IV) (рис. 4.33 (в)).



Здесь поляризации электродов не наблюдается ни на каком этапе титрования. До точки эквивалентности ход кривой такой же, как на рис. 4.33 (а), после точки эквивалентности как на рис. 4.33 (б).

Поскольку в бипотенциметрическом титровании не используется электрод сравнения, этот метод особенно удобен для титрования в неводных растворах. Практически важным примером такого титрования может служить определение ионы по Карлу Фишеру.

В основе титрования по Фишеру лежит окисление диоксида серы в метанальном растворе, которое протекает только в присутствии воды:



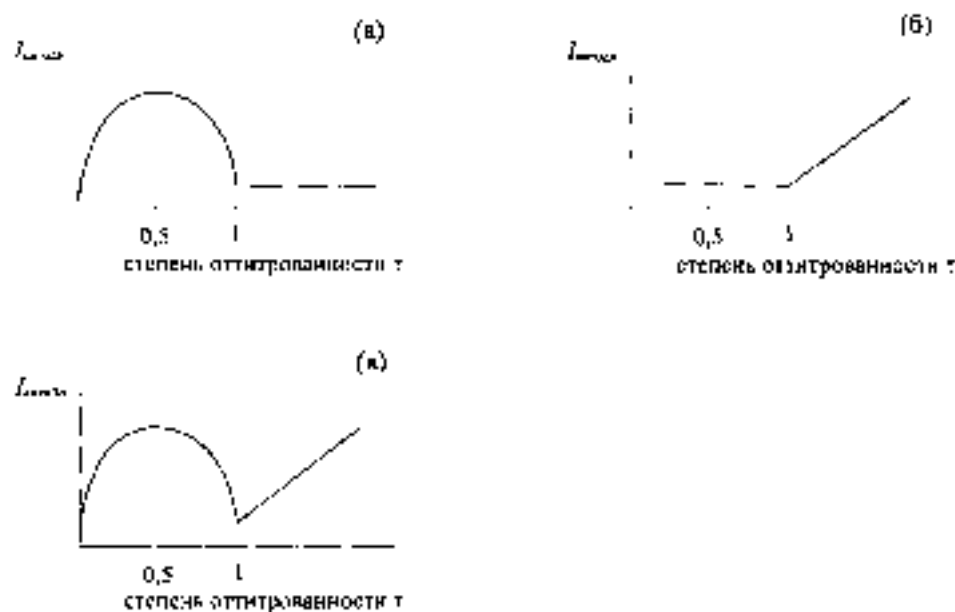
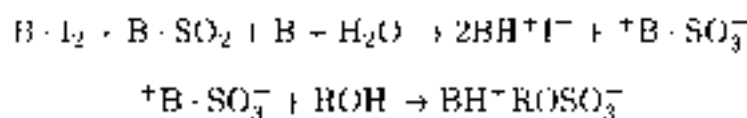


Рис. 4.33. Кривые бямперометрического титрования воды титруемой сульфатом (а), As(III) бромом (б) и ионов Fe(II) ионами Ce(IV) (в).

Для того, чтобы эта реакция протекала количественно, выделяющиеся концы водорода необходимо связать пиридином или каким-нибудь другим, менее токсичным, основанием, например, диэтаноламином или салицилатом натрия. Реактив Фишера состоит из смеси двух растворов — вода в тщательно обезвоженном метаноле и диоксида серы в пиридине. Кривая бямперометрического титрования воды реактивом Фишера имеет вид, характерный для титрования необратимой окислительно-восстановительной пары с помощью обратимой (рис. 4.33, б): после оттитрования всего количества воды в системе появляется обратимая пара I_2/I^- , и ток после точки эквивалентности возрастает.

Спирты (ROH) и основания (B) прижимают активные участки в титровании по Фишеру, связывая образующиеся в результате реакции ионы в ионные ассоциаты в органическом растворителе:



Вольтамметрическое титрование

В ходе титрования можно поддерживать постоянной силу тока, а измерять напряжение вольтметра. Такой вид индикации называется вольтамметрическим титрованием или *вольтамперостатическим ти-*

ахризационным титрованием. Как и амперометрическое титрование, оно может осуществляться с одним или двумя полуреакционными электродами. Сила тока, пропускаемого через раствор, может составлять от 0,1 до 4 мкА. В зависимости от обратимости участвующих в реакции окислительно-восстановительных систем могут получаться кривые титрования различной формы.

4.5. Кулонометрия: применение закона Фарадея в анализе

Например, самым простым электрохимическим методом является электрогравиметрия, основанная на полном электрохимическом превращении определяемого вещества и взвешивании продукта реакции. Для этого можно, например, выделять путем электролиза определяемый ион (Cu^{2+} или Zn^{2+}) в виде металла на катоде из платиновой сетки и определить содержание металла по увеличению массы электрода. Метод кулонометрии также основан на полном химическом превращении определяемого вещества в результате электролиза, однако здесь содержание находят не путем взвешивания, а путем измерения количества электричества, затраченного на электролиз.

В основе кулонометрического анализа лежат законы электролиза Фарадея.

Первый закон Фарадея гласит, что масса вещества m , выделившегося в результате электролиза, прямо пропорциональна количеству электричества (электрическому заряду) Q , затраченному на электролиз:

$$m \sim Q. \quad (4.115)$$

Согласно второму закону Фарадея, при равных количествах электричества массы веществ — продуктов электролиза — относятся как их электрохимические эквивалентные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э},1}}{M_{\text{э},2}}. \quad (4.116)$$

Выражение объединенного закона Фарадея, связывающего в общей форме заряд и массу продукта электролиза, имеет вид:

$$Q = It = \frac{m}{M} zF. \quad (4.117)$$

F — постоянная Фарадея, равная

$$N_A \cdot e = 6,022317 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,602118 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = \\ = 96484,6 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Необходимое условие для получения правильных результатов анализа — полная электрохимическая превращения определяемого вещества. Среди кулонометрических методов различают потенциостатические и гальваностатические.

Потенциостатическая кулонометрия — кулонометрический анализ при постоянном потенциале

Этот метод анализа проводят при постоянном потенциале рабочего электрода. Электрохимическая ячейка обычно включает три электрода — рабочий (например, в виде платиновой спирали), вспомогательный и электрод сравнения. Но избежание нежелательных химических реакций вспомогательный электрод отделяют диафрагмой от рабочего электрода (рис. 4.34).

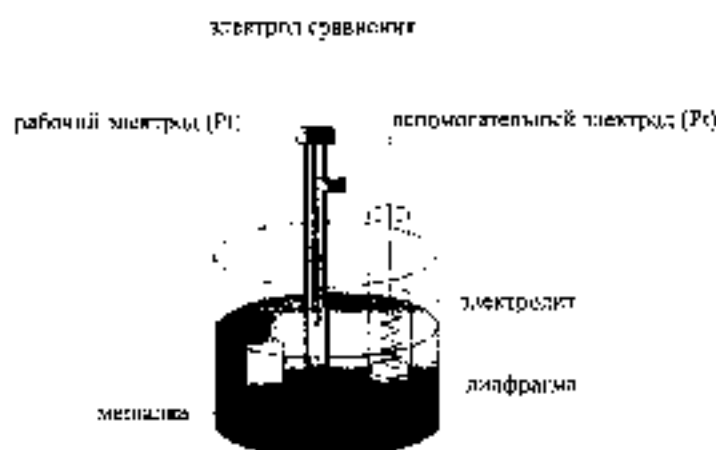


Рис. 4.34. Электрохимическая ячейка для потенциостатической кулонометрической анализа.

Зависимость силы тока от времени электролиза при постоянном потенциале выражается экспоненциальной функцией (рис. 4.35 (а)):

$$I = I_0 e^{-kt}, \quad (4.118)$$

Константа k зависит от коэффициента диффузии электроактивного вещества D , объема раствора V , толщины диффузионного

слоя δ и площади поверхности электрода A :

$$K = \frac{DA}{\delta V}. \quad (4.119)$$

Для определения общего количества электричества необходимо проинтегрировать зависимость силы тока от времени. Обычно эту зависимость перестраивают в полларифмических координатах, в которых она превращается в прямую линию. Из угла наклона этой прямой

$$\lg I = \lg I_0 - 2.303Kt, \quad (4.120)$$

можно найти константу K и начальную силу тока I_0 и вычислить количество электричества путем интегрирования:

$$Q = \int_0^{\infty} I dt = \int_0^{\infty} I_0 e^{-Kt} dt = \left[\frac{I_0}{K} e^{-Kt} \right]_0^{\infty} = \frac{I_0}{K}. \quad (4.121)$$

Электролиз можно проводить как на катоде, так и на аноде.

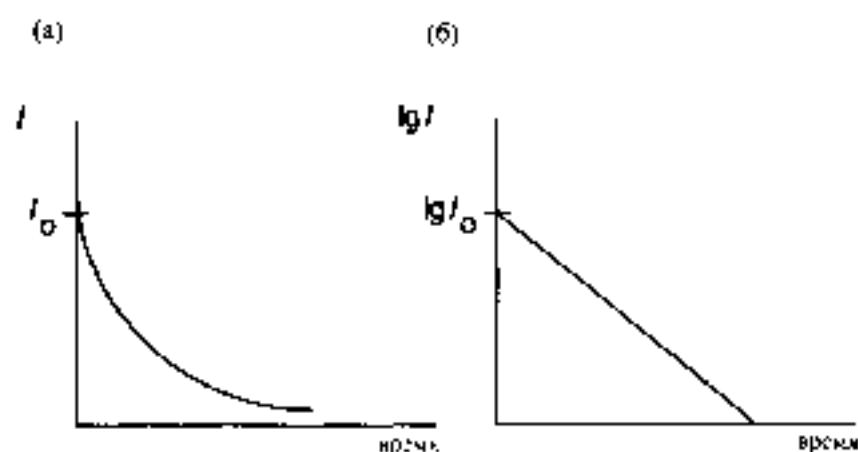


Рис. 4.35. Зависимость силы тока от времени в полларифмической кулонометрии в обычных (а) и полларифмических (б) координатах.

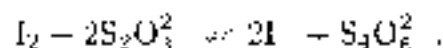
При помощи *катодных реакций* можно определять многие ионы металлов Bi(III) , Co(II) , Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) и другие — путем их восстановления до металла или до низших степеней окисления (Cr(VI) до Cr(III) , Fe(III) до Fe(II) и др.).

Анодные реакции на твердых электродах (платина, материалы на основе углерода) можно использовать для определения галогенид-ионов и SCN^- , а также As(III) (окисление до As(V)), Cr(II) (окисление до Cr(III)) и др.

Гальваностатическая кулонометрия: кулонометрическое титрование

В этом случае при постоянной силе тока электрохимическим путем генерируют вещество, служащее титрантом для определяемого вещества. Для индикации конечной точки титрования можно использовать любые существующие методы. Чаще всего применяют визуальную, фотометрическую или электрохимическую (например, амперометрическую) индикацию.

Кулонометрическое титрование неизменно при использовании неустойчивых титрантов таких, как Br_2 , Cl_2 , $\text{Ag}(\text{II})$ или $\text{Fe}(\text{III})$. Очень удобно титровать $\text{As}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{III})$, тиосульфат- и сульфид-ионы электрохимически генерированным иодом (на аноде из I^-). Само титрование протекает по уже известной (уравнение (2.142)) реакции:

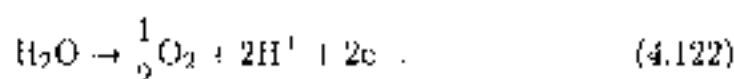


Индикацию конечной точки титрования можно осуществлять биамперометрическим методом: в этом случае получившаяся кривая титрования, изображенная на рис. 4.33 (б).

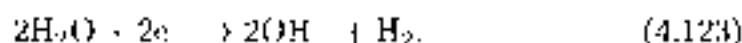
При анализе объектов окружающей среды кулонометрическое титрование применяют для определения содержания экстрагируемых галогенов. Титрантом служат ионы Ag^+ , генерируемые электрохимически на серебряном аноде. Конечную точку титрования определяют амперометрическим или потенциометрическим методом.

Для кислотно-основного титрования можно генерировать электрохимически ионы водорода и гидроксида.

Ионы водорода для титрования оснований генерируют на платиновом аноде по реакции:



На катоде при этом образуются гидроксид-ионы, поэтому во избежание попадания их в анодное пространство последнее необходимо изолировать с помощью диафрагмы. Реакция катодной генерации *гидроксид-ионов* для титрования кислот соответствует уравнению



Кулонометрическое кислотно-основное титрование применяют для определения кислорода в стали. В ходе пробоподготовки содержащийся в стали кислород превращают в диоксид углерода и оттитровывают его водный раствор как кислоту.



4.6. Литература

- G. Henze, R. Neeb, *Elektrochemische Analytik*. Springer, Berlin/Heidelberg, 1986.
- F. Oehme, *Ionenselektive Elektroden, CHEMFETs-ISFETs pH FETs*. 2. Auflage, Hüthig, Heidelberg, 1991.
- M. H. Smyth, J. G. Vos, *Analytical Voltammetry*. Elsevier, Amsterdam, 1992.
- J. Wang, *Electroanalytical Techniques in clinical Chemistry and Laboratory Medicine*. New York, VCH Publishers, 1988.

Предметный указатель

- автоэлектроды. 53, 80
- аксорбция. 32
- активационная энергия, 330
- активность, 46, 53, 52, 369
 - каффринемент. 46
- активность радионуклидов. 333
- альтернативные методы анализа, 234
- амперметрив. 395
- анализ химический
 - анализ квантовый, 43
 - анализ химический, 16, 17
 - измерение. 33
 - качественный, 17, 33, 89
 - сероводородная схема, 50, 89
 - количественный, 18, 27
 - методы
 - абсолютные, 40
 - димерные, 12
 - кинетические, 139
 - качественные, 11
 - относительные, 41
 - химические, 44
 - производственный, 17, 21
 - распределительный, 21
 - результаты
 - обеспечение качества, 34
 - обработка, 34, 37
 - проверка правильности, 33
 - структурный, 16
 - структурный, 19
 - теоретические характеристики, 43
 - элементарный, 16, 17
- анализатор высоты импульсов, 335
- анализатор как функция, 36
- аналитический сигнал, 17, 18, 27, 38
 - фока, 34, 36, 41
- ангармонический осциллятор, 231
- архитектура, 92
- Аррениуса уравнение, 143, 144
- атомизаторы, 180
 - в атомно-абсорбционной спектроскопии, 183
 - в атомно-эмиссионной спектроскопии, 195
 - элементные, 197
- атомизация электрохимическая, 188
- биологическая функция, 283, 287
- биометр, 213
- Больцманов закон распределения, 178, 187, 195, 289
- Бора модель атома, 173, 200
- Бурин Оппенгеймера приближение, 231
- Брэгга закон, 215, 224
- Булган, 171, 173
- буферная емкость, 60, 69, 73
- буферы
 - водные, 366
 - высотно-основные, 64, 106, 359
 - применение в анализе, 69
 - спектроредукционные, 187
- валентность электрохимическая, 50
- Викбольд метод, 31
- высший стандарт, 211
- высший стандарт, 205, 220, 304, 329
- внутрикомплексные соединения, 130
- высшее число, 225
- вольтамперметр, 393
- вольтамперная кривая, 379
- вольтамперный трих
 - инверсионный, 390
 - циклическая, 392
- выпрямляемость, 38
- вращательная постоянная, 227
- циклическая спектроскопия, 226
- вторичной электронной умножитель, 316
- выход флуоресценции, 221
- газ-реа. газ, 320
- газофазная трубка, 216
- гальванический потенциал, 342
- гармонический осциллятор модель, 229, 232, 247
- Гейгера-Миллера счетчик, 216, 334
- Гейровский, 386
- гибридная техника, 188
- гироманнитное отношение, 286
- гониометр, 215
- градуировка, 35, 82, 91, 102
- градуировка, 34, 360, 276
- градуировочная функция, 34
- Грехам источник, 200



- диэлектрики (полимеры) химические: 21, 294, 305, 306
 Дубля-Пирера пороговая камера, 224
 детектор излучения
 микроволнового, 229
 детекторы
 в ИК-спектроскопии, 243
 гетеронизированные, 334
 золотые, 316
 эпитакциальные, 200, 205, 210, 335
 подушечниковые, 335
 цицилотационные, 335
 диаметр распределения, 102
 диэлектрический плазмон, 27
 диоды лазерные, 170, 268, 275
 дифракционный элемент, 220, 234, 238
 дисперсия, 30
 дисперсия света, 157
 допирование: селективное, 49
 дифракционные решетки, 164, 190, 242, 268
 голографические, 167
 эпитактные, 166, 201
 эпитактные, 202, 207
 дифференциальная сканирующая калориметрия, 149
 дифференциальный термический анализ, 148
 диффузия, 348, 382
 диффузия отражение, 269
 добавка метод, 36
 достоверность измерения, 41
 доверительный интервал, 40
 Доплера эффект, 157
 Дрелера индукторные трубки, 87
 дуговой разряд, 106, 107
 Дюана-Найта уравнение, 213

 жетон и вилка модель, 226, 232
 жесткость воды, 94, 108

 закон действующих масс, 45–47, 49, 56, 58, 82
 похранит заряда, 56, 58
 массы, 56, 58
 Зеемана эффект, 193

 изотопное разбавление, 331, 338
 изометрические точки, 60, 61

 Изучения уравнение, 353, 357
 индикаторы
 в комплексометрии, 108
 кислотно-основные, 75
 окислительно-восстановительные, 119
 осаждительные, 93
 индуктивно связанная плазма, 330
 интерферометр Манкельсона, 214
 ионизационная камера, 216
 ионная ловушка, 315, 316
 золотая среда, 83, 143, 306, 363
 зонное производство воды, 53, 56
 зонный обмен, 12, 121, 131, 350
 азидоблашки, 131
 жидкие, 132, 133, 164
 ионофор, 364
 искровой разряд, 107
 импульсное свечение, 192
 в дисперсии, вакуум
 соответствия, 171
 итерации нонлинейки, 309, 317

 катализатор, 143, 146
 Кельвина вода, пленка, 70
 квантово-тепловой ток, 321, 323
 квантовые числа
 вращательные, 127
 спиновые, 173
 колебательные, 230, 280
 магнитные, 269
 орбитальные, 174
 спиновые, 175, 268
 квантовый выход люминесценции, 283, 285
 Кирхгоф, 171, 173
 кластеры, 228
 Вилла устройства, 30
 колебания молекул, 229–258
 Костуда таблицы корреляционные, 254
 Кольруцки закон, 302
 комбинационные радиации, 233
 спиновые и вихревые дипольные, 234
 комплексометрия, 103
 комплексы хелатные, 90
 конвекция, 347
 кондуктометрия, 353
 контакты
 акварсионные, в, 231

- кислотности, 54
- окислительно-восстановительного равновесия, 110, 114
- основности, 54
- распределения, 122, 131
- устойчивости, 97
 - условная, 95, 101, 102
- окрашивающая, 295
- экстракции, 131
- константа автопротолиза, 81
- контрольный опыт, 275
- концентрирование, 31, 121
 - электрохимическое, 390
- Косселя-Зоммерфельда правило сдвига, 174
- коэффициент
 - диффузии, 178, 383
 - крутизны, 309
 - общих реакций, 99, 105
 - поглощения, 191, 277, 278
 - массовый, 206, 219
 - молярный, 271, 274, 276
 - разделения, 125, 137
 - распределения, 124, 129, 131, 137
 - рытмики, 278
 - селективности, 12, 136
 - потенциметрический, 368
 - чувствительности, 35, 36, 42
 - электризации, 125
- краевая гистология
 - амперометрического, 397
 - кислотно-основного, 70
 - кондуктометрического, 104
 - окислительно-восстановительного, 116
 - осадительного, 92
- кристалл-анализатор, 212, 214
- Кубелька-Мунка функция, 260, 277
- кулонометрия, 35, 341, 101
 - гальваностатическая, 404
 - интенсивностно-время, 402
- кюветы, 168, 260, 265, 271
 - для ИК-спектроскопии, 240
- лазер, 159, 234, 246, 322
- Ламберта-Бера закон, 180, 190, 259, 271, 275, 276, 278, 283
- таблица
 - поляризуемости, 240, 265
 - галоидовых, 268
- дифтериевая, 268
- разрядная безэлектродная, 182, 192
- ртутная, 240, 246
 - с поляризатором, 180, 182, 190, 192, 195, 200
- Лавина уравнение, 387
- линия спектра линия, 178
 - «поледкая», 207
 - интенсивность, 178, 217, 228
 - поперечные, 205
 - уширение
 - доплеровское, 191
 - естественное, 181
- логарифмические диаграммы, 62
- Льюиса уравнение, 83
- Лютера правило, 118
- магнитный момент ядерный, 288
- масс-спектрометр, 309
 - квадрупольный, 315
 - с двойной фокусировкой, 313
 - с функцией преобразования, 315
- масс-спектрометрия, 308
 - вещественный анализ, 320
 - временная, 315
 - теоретическая, 300
 - коллизия
 - химическая, 320
 - оптимизация в хроматографии, 316, 329
 - тыловая, 329
- матрица матрица пробы, 36
- матрица пробы, 32
- матричные эффекты, 218
- Маттусахи-Трипога геометрии масс-анализатора, 314, 330
- межлабораторные испытания, 46
- мембрана
 - электропроницаемая, 394
 - ионселективная, 358
 - обдуриваемая, 396
- металлоиндикаторы, 106, 108
- метилорый оранжевый, 79
- методика анализа стандартная, 24
- миллиграмм, 347
- Миллера индекс, 215
- Мозли закон, 214
- монохроматор, 163, 180, 182, 190, 284
 - Литрова, 243

- Пашена Рунге, 200
 Черни Гернера, 200
 Эберга, 200
 в ИК-спектрологии, 242
 дисперсия, 165
 расширяющая сфер объектив, 165
- напряженность электрического поля, 350
- нейтронно-активационный анализ, 336
- Нерста
 закон распределения, 18, 122
 уравнение, 110, 343, 346, 357, 362, 381
 антифл, 239
- нефелометрия, 279
- Нивельево уравнение, 368
- Нора Джона геометрия масс-анализатора, 313
- одномерный зонд, эффект, 86
 оже-эффект, 215, 333
- окислительно восстановительные реакции, 169
- оптическая плотность, 191, 271
 «оптический касос», 160
- ожидание, 31, 99
 применение для разделения, 89
- Оттавада закон разбавления, 49, 56
- отбор проб, 24, 25
- отличка, 32
- отражение света
 диффузное, 277
 зеркальное, 276
 полное, 156
- Паули принцип, 281
- перенапряжение, 377, 380
- период полураспада, 334
- плазма
 индуктивно связанная, 107, 204
 как источник атомизации, 207
 микроволновая, 197, 199
 постоянного тока, 107, 199
- плазмо-кандидатная техника, 180
- пламя как источник атомизации, 179, 183, 195
- Плакка
 закон излучения, 239
 постоянная, 157
- поглощение фотонное, 192, 193
- погрешность, 37
 закон распределения, 39
 квадратная, 360
 общая, 39
 систематическая, 37
 случайная, 37, 42
 редкая, 360
- подвижность ионов, 350
- показатель преломления, 154
- показатель тиреллана, 76
- поляризация света, 285
- поляризация электронов, 354, 377
- поляризуемость молекулы, 234
- полярографическая вышка, 365
 кислорода, 384
- полюмографические максимумы, 385
- полюмография, 380
 капиллярная, 388
 качественный анализ, 381
 количественный анализ, 383
 практические применения, 385
 селективность, 386
 чувствительность, 386
- постоянная Фарадея, 378, 383, 402
- постоянная решетка, 215
- постоянная ячейка, 354
- потенциал
 кинеметрия, 359
 лика, 390
 потенциалы, 382, 390
- электронный
 стандартный, 111
 стандартный, 111, 382
- потенциометрия, 118, 367
 погрешность, 373
 прямая, 358
- правила отбора
 в спектрологии ЯМР, 291
 разрешенные переходы, 227
 колебательно-примесительные переходы, 232
 колебательные переходы, 231
 электронные переходы, 171, 177, 262
- правильность, 37, 40
- предел обнаружения, 17, 41
- пределный диффузионный ток, 382, 383, 387, 394, 396

призматическое свечение. 164
 преобразование Фурье. 293, 362, 306
 процессия ядерная. 293
 приборы с зарядовой связью. 204, 207
 приборы с дирижаблем заряда. 170
 призма. 164, 242
 пробиродетекторка. 28, 116
 проведение растворимости. 18, 82, 88, 371

- коинтеграционная. 83
- термодинамическое. 82
- условное. 99

 пропорциональный счетчик. 216
 Пуанкаре закон распределения. 334

 рабочий диапазон. 37
 равновесные концентрации

- активности. от рН. 62

 радиоактивность. 339

- естественная. измерение. 336

 радиация. 331, 336
 разделение. 31, 121

- процесс Крейга. 127
- электрофорезическое. 69

 разрешение. 42, 311, 323
 разрешительная диаграмма. 69
 Расель-Стюдерса связь. 176
 расстояние света. 156, 157, 167, 277
 раствор сравнения. 271
 растворимость. 81, 88
 расчет рН. 56, 58, 59, 63
 резонанс магнитный. 291, 296
 релаксация ядерная. 291
 Релея

- закон. 197
- эффект. 233

 Ренджен-Шевлиха уравнение. 391
 рентгеновская спектроскопия. 208

- детекторы. 215
- качественный анализ. 217
- количественный анализ. 218

 рентгеновская трубка. 212
 рентгеновская флуоресценция. 210
 рентгеновские дифракты. 210
 рентгеновское излучение. 208, 333
 рентгенодифракционный анализ. 223
 рентгеноструктурный анализ. 223
 рефрактометрия. 156
 Ротунда круг. 200
 ряд напряжений металлов. 112

самопоглощение. 284
 светозатухание. изжжение. 265

- в отраженном свете. 270

 светофильтр. 163, 268
 сдвиг полос поглощения

- батохромный. 264, 266
- гипсохромный. 266

 селективность. 42
 сечение захвата нейтронов. 337
 сигнал флуор. 364
 сигнал шум отношение. 298
 скорость света. 219, 334, 338
 свободная. 31
 подотражающее электрическое. 348
 горбыли. 32
 спад свободной индукции. 299, 308
 спектральная ширина. 167
 спектрометр

- ЯМР. 301
- атомно-абсорбционный. 180
- для атомной спектроскопии. 209
- инфракрасный. 219
- комбинационный рассеяния. 246
- микроканальный. 228
- рентгеновский. 212
- флуоресцентный. 284
- фосфоресцентный. 284

 спектрокопия

- ЯМР
 - импульсная. 302
- ЯМР
 - двойной резонанс. 305
 - двухмерная. 307
 - импульсная. 308
 - количественный анализ. 304
 - развязка от протона. 305
 - ядерный эффект Оутрамуэра. 306

 атомный. 47
 атомно-абсорбционный. 180

- источники излучения. 180

 атомно-эмиссионный. 195

- детектирование сигнала. 203
- качественный анализ. 206
- количественный анализ. 204

 оптический. 158

- источники излучения. 158

 спектроскопия ЯМР. 280
 спектры молекул

- электронные. 261

- спектры электрорезонансные
 ЯМР: 302
 атомные: 173
 серийная структура: 173
 вращательные: 226
 колебательно-вращательные: 231
 колебательные: 229
 обертон: 238
 лазерчатые: 173, 181
 непрерывные: 172, 180
 полчатые: 172
 спин ядерный: 287
 спин-спиновое взаимодействие: 298, 299, 303, 305, 308
 среднее значение: 38
 стандартное отклонение: 38
 методики: 39
 относительное: 38
 стандартные образцы: 40, 221
 стандартные растворы: 78, 92
 степени свободы движения: 236
 степени диссоциации: 49, 124, 151, 353, 356
 в пламени: 186
 экспорт и оснований: 55
 Стокса закон: 360
 Степенная коэффициент: 41

 терм
 вращательный: 227
 колебательно-вращательный: 232
 колебательный: 230
 термодинамика: 147
 Тиндаль эффект: 233
 титриметрия: 35
 титрование
 амперометрическое: 396
 бипотенциметрическое: 398
 вольтамметрическое: 400
 амперостатическое: 108
 кислотно-основное: 70, 315
 в неводных растворах: 80
 компексометрическое: 94, 103, 108, 347
 кондуктометрическое: 355
 кулонометрическое: 405
 окислительно-восстановительное: 116
 осадительное: 82, 92, 356
 по Физнеру: 390
 интерферометрическое: 372
 титровый разряд: 200, 330
 ток
 амперный: 386
 каталитический: 385
 обмена: 376
 остаточный: 386, 390, 395
 тормозное излучение: 172, 213
 точка эквивалентности: 70

 УФ-видимая спектрометрия: 261
 качественный анализ: 279
 количественный анализ: 279
 многокомпонентный анализ: 276
 отражательная: 276
 погрешность измерения концентрации: 269
 реагенты: 273
 селективность: 275
 чувствительность: 274

 Ферридианин: 401
 ферменты: 111, 116
 Физка закон: 348, 376
 Физнера реакция: 400
 фотоэлемент: 169, 268
 фотопластинки: 203, 205
 фотоэлектронные умножители (ФЭУ): 168, 180, 190, 204, 268
 фотоэлемент: 168, 169, 268
 фотоэффект: 168
 фрагментация: 321
 фрагментация нуклеа: 318, 322, 325
 Франка-Кондова принцип: 267
 Фурье преобразование: 246

 характеристическое рентгеновское излучение: 214
 хелаты: 130, 132
 хемилуминисценция: 280, 286
 хемометрика: 260
 химическая реакция
 гетерогенная: 48
 гомогенная: 45, 47
 использование в анализе: 44
 каталитическая: 144, 145
 кинетические уравнения: 139
 скорости: 45, 139, 145
 ферментативная: 140
 экзальгия: 148, 150

- химический сдвиг, 295, 302, 307, 308
химические радионитие, 41, 139
ионного обмена, 136
кислотно-основное, 87
комплексобразование 97, 115
кванты, 16
кислотно-кислотный-индикаторный
инд., 112
окисления, 82
противоположные
(кислоты-основания), 52
хромит-магнетит спектрометрия, 316
хроматография, 32, 121
газовая, 46, 109
детекторы, 109
жидкостная, 354
высокоэффективная
(ВЭЖХ), 279
ионная, 355
ионнообменная, 275
- частота Лармора, 291
частоты колебаний характеристичес-
кие, 247
- Шредингера уравнение, 230
- экстракт, 127
экстракционные системы, 129
экстракция, 32, 121, 275
жидкостная, 122
изотерма, 122
ионных ассоциатов, 132
комплексов, 129
мембранная, 125
сольватов, 134
твердофазная, 122
электрическое сопротивление, 362
электроравновесия, 310
электрод
второго рода, 345, 381
индикаторный, 343, 357
инселективные, 300
капельный, 343, 345, 357, 381
поляризуемые, 378
поляризуемый, 308, 401
ртутный, 379, 394, 402
ртутный, 379
сравнения, 343, 357, 362, 379, 402
стандартный индикаторный, 343
стеклянный, 358, 361
хлоридсеребряный, 343, 346,
357, 381, 394
- электродвижущая сила, 342
электронная реакция, 342
электронный потенциал, 342
электрода, 341, 354
электролитические выделения, 32
электролиты, 48, 348
слабые, 353
электромагнитный спектр, 152
возбуждения флуоресценции, 244
флуоресценции, 282, 284
электронная конверсия, 282, 283
электронные переходы молекул, 262
282
электропроводность, 49, 349, 353
электрохимическая ячейка, 341, 357,
402
энергии активации, 143
энергия связи электрона, 209
- Японского диаграмма, 260, 283
ядерные реакции, 330
ядерный магнитный резонанс
(ЯМР), 20, 287
ядерный распад
классификация, 331
скорости, 333
ядерный реактор, 336