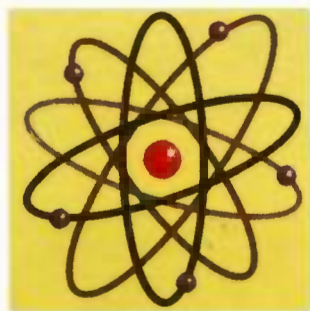


# Х И М И И

М. ОТТО

## Современные методы аналитической ХИМИИ

3-Е ИЗДАНИЕ



ТЕХНОСФЕРА



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H Hydrogen	He Helium	Li Lithium	Be Beryllium	B Boron	C Carbon	N Nitrogen	O Oxygen	F Fluorine	Ne Neon	Na Sodium	Mg Magnesium	Al Aluminum	Si Silicon	P Phosphorus	S Sulfur	Cl Chlorine	Ar Argon
K Potassium	Ca Calcium	Sc Scandium	Ti Titanium	V Vanadium	Cr Chromium	Mn Manganese	Fe Iron	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Copper	Zn Zinc	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Selenium	Br Bromine	Kr Krypton
Rb Rubidium	Sr Strontium	Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdenum	Tc Technetium	Ru Ruthenium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Silver	Cd Cadmium	In Indium	Sn Tin	Sb Antimony	Te Tellurium	I Iodine	Xe Xenon
Cs Cesium	Ba Barium	La Lanthanum	Hf Hafnium	Ta Tantalum	W Tungsten	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platinum	Au Gold	Hg Mercury	Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatine	Rn Radon
Fr Francium	Ra Radium	Ac Actinium	Ce Cerium	Pr Praseodymium	Nd Neodymium	Pm Promethium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium	Ho Holmium	Er Erbium	Tm Thulium	Yb Ytterbium	Lu Lutetium	
			Th Thorium	Pa Protactinium	U Uranium	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Americium	Cm Curium	Bk Berkelium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium	Lr Lawrencium	

Energy to wavelength conversion  
 Wavelength (Å) = 12.3983 / Energy (keV)

Key  
**RU 44**  
 Ruthenium  
 Atomic number: 44  
 Atomic weight: 101.07  
 Kα: 19.2965  
 Kβ: 2.3586  
 Lα: 12.20  
 Lβ: 12.20

Relative X-ray Intensities  
 Kα = 100  
 Kβ = 20  
 Lα = 100  
 Lβ = 70  
 Lγ = 10

Symbol  
 Principal lines keV  
 Density ρ g/cm<sup>3</sup>



Центральный офис  
 и демонстрационная лаборатория:  
 195220, Россия, Санкт-Петербург, ул. 25  
 Гражданская, просп. 1  
 Тел: +7 (812) 322-58-99  
 Факс: +7 (812) 322-58-98



www.oxfordinstruments.com  
 sales@oxfordinstruments.com

Разработка и производство  
аналитического оборудования



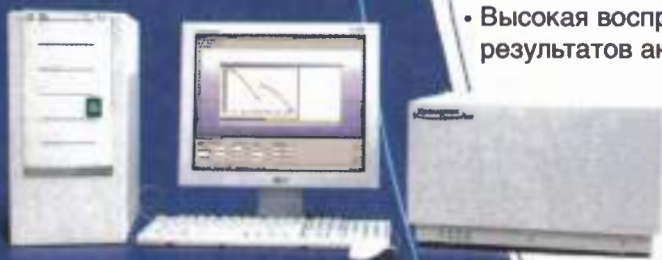
**Лабораторный  
газовый хроматограф  
«Хроматэк-Кристалл 5000»**

- Надежность
- Простота и удобство в эксплуатации
- Широкие аналитические возможности
- Высокая производительность



**Квадрупольный  
хромато-масс-спектрометр  
на базе хроматографа  
«Хроматэк-Кристалл 5000»**

- Высокая чувствительность
- Идентификация по базам данных более 200 тысяч соединений



**ЯМР-анализатор  
«Хроматэк-Протон 20М»**

- Полная автоматизация процесса измерений
- Высокая воспроизводимость результатов анализа

424000, г. Йошкар-Ола,  
ул. Строителей, 94  
Главпочтамт, а/я 84  
e-mail: sales@chromatec.ru

[www.chromatec.ru](http://www.chromatec.ru)



# **М** **И** **Р** **Х** **И** **М** **И** **И**

М. ОТТО

## **Современные методы аналитической ХИМИИ**

**3-е издание**

Перевод с немецкого  
под редакцией А.В. Гармаша

ТЕХНОСФЕРА

Москва

2008

**М. Отто**

**Современные методы аналитической химии**

**3-е издание**

**Москва:**

**Техносфера, 2008. – 544 с. ISBN 978-5-94836-192-5**

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

В третьем издании известного учебника подробно рассмотрены современные методы математической обработки результатов химического анализа и наиболее актуальные проблемы аналитической химии – автоматизация анализа, анализ материалов, биологических объектов и объектов окружающей среды.

Автор учебника сумел изложить разнообразные методы анализа – от классических до самых современных – с единых позиций, основанных на представлении об аналитическом процессе, как процедуре извлечения информации о веществе. Книга, безусловно, будет полезна студентам университетов, изучающим химию, и специалистам-химикам.



© 2000 WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469

Weinheim (Federal Republic of Germany)

© 2006, ЗАО «РИЦ «Техносфера», перевод на русский язык,  
приложение

© 2008, ЗАО «РИЦ «Техносфера», оригинал макет, оформление

**ISBN 5-94836-072-5**

**ISBN 978-5-94836-192-5**

# Содержание

Предисловие редактора перевода .....	10
Предисловие ко второму изданию .....	11
Предисловие .....	12
<b>Глава 1.</b>	
<b>Основы аналитической химии .....</b>	<b>15</b>
1.1. Предмет аналитической химии и ее общественная роль .....	15
1.2. Процесс анализа: пробоотбор, пробоподготовка, измерение, обработка результатов .....	21
1.3. Аналитические характеристики и статистические ошибки от точности до стоимости .....	30
1.4. Литература .....	37
<b>Глава 2.</b>	
<b>Классические методы анализа .....</b>	<b>38</b>
2.1. Химические реакции как основа процесса анализа .....	38
2.2. Использование кислотно-основных реакций в анализе .....	43
2.3. Применение реакций осаждения в гравиметрии, титриметрии и для маскирования .....	67
2.4. Реакции комплексообразования — не только для определения жесткости воды .....	76
2.5. Реакции окисления-восстановления в химических процессах .....	87
2.6. Экстракция и ионный обмен: у колеблется хроматография .....	97
2.7. Кинетические методы: количественная оценка скорости реакции во времени .....	111
2.8. Термические методы .....	117
2.9. Литература .....	120
<b>Глава 3.</b>	
<b>Спектроскопические методы .....</b>	<b>121</b>
3.1. Основы спектроскопии .....	121
3.2. Методы атомной спектроскопии .....	137
3.2.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия: позиционные смеси свободных атомов .....	144
3.2.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия: самый популярный количественный метод анализа .....	156
3.2.3. Резонансная и электронная спектроскопия: возбуждение атомных спектров .....	166
3.3. Методы оптической молекулярной спектроскопии .....	180
3.3.1. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния: молекула вынуждена колебаться .....	180
3.3.2. УФ-видимая спектроскопия: возбуждение валентных электронов молекулы .....	209

# СОВРЕМЕННОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОМПАНИИ BRUKER



Bruker AXS предлагает современные рентгеновские аналитические системы: рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные и энергодисперсионные спектрометры, в том числе TXRF (полного внешнего отражения) и ЭДС спектрометры для микроанализа на РЭМ и ЭЗМА, дифрактометры (порошковые, высокого разрешения и монокристалльные).



Bruker Optics предлагает использовать методы оптической спектроскопии для определения качественных и количественных характеристик объектов. Полный спектр ИК-Фурье техники: от самого маленького в мире ИК-Фурье спектрометра Alpha до спектрометра с максимально существующим разрешением IFS 125 HR максимально соответствует требованиям любого анализа.

[www.bruker.ru](http://www.bruker.ru)  
[www.bruker.com](http://www.bruker.com)

## ● Представительства компании Bruker в России

119991, Москва,  
Ленинский проспект 47,  
ИОХ РАН  
Тел: (495) 935 80 81  
Тел: (495) 935 80 81  
[info@bruker.ru](mailto:info@bruker.ru)

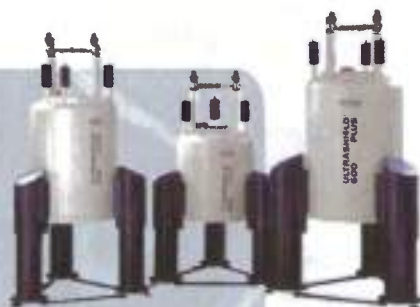
199034, Санкт-Петербург,  
Биржевой проезд, д.6,  
ИВС РАН, комн. 401  
Тел: (812) 923 01 55  
Факс: (812) 323 46 09  
[litin@bruker.ru](mailto:litin@bruker.ru)



Bruker Daltonics производит широкий спектр масс-спектрометров, в том числе интегрируемых в системы ВЭЖХ-МС, для научных (MALDI-TOF, ESI-Ion Trap, ESI-TOF, FTMS) и экологических исследований (NBC), автоматизированные комплексы пробоподготовки, загрузки образцов и проведения измерений.



Bruker BioSpin производит высокопольные цифровые ЯМР – спектрометры частотой от 300 до 950 МГц, исследовательские ЭПР спектрометры до 94 ГГц (W-band) и магнитно-резонансные томографы для животных на основе сверхпроводящих магнитов с реконденсацией гелия (refrigerated).



603155, Нижний Новгород,  
ул. Большая Печерская, д.31/9,  
офис 2225  
Тел: (910) 388 38 89  
Факс: (8312) 16 06 60  
chuprova@bruker.ru

620142, Екатеринбург,  
ул. Большакова, д. 61,  
офис 314  
Тел: (343) 345 85 92  
Факс: (343) 257 85 92  
golovkov@bruker.ru

660036, Красноярск,  
Академгородок, 50,  
офис 505  
Тел: (3912) 49 49 60  
Факс: (913) 539 74 61  
bruker@akadem.ru





3.3.3. Флуоресцентная и фосфоресцентная спектроскопия: различие — в продолжительности свечения .....	224
3.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).....	230
3.5. Масс-спектрометрия: идентификация молекулы по ее осколкам.....	248
3.6. Методы анализа, основанные на радиоактивности .....	265
3.7. Литература.....	272
<b>Глава 4.</b>	
<b>Электрохимические методы.....</b>	<b>273</b>
4.1. Основы электрохимических процессов .....	274
4.2. Кондуктометрия.....	283
4.3. Потенциометрия: измерение напряжения при отсутствии тока.....	286
4.4. Вольтамперометрия: обработка зависимостей силы тока от потенциала.....	300
4.5. Кулонометрия: применение закона Фарадея в анализе .....	321
4.6. Литература.....	324
<b>Глава 5.</b>	
<b>Хроматографические и родственные методы.....</b>	<b>325</b>
5.1. Основы процесса хроматографического разделения .....	325
5.2. Газовая хроматография .....	338
5.3. Жидкостная хроматография .....	355
5.3.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) .....	356
5.3.2. Ионная хроматография: классические и высокоэффективные методы .....	374
5.3.3. Гель-хроматография: разделение путем исключения молекул .....	378
5.3.4. Тонкослойная хроматография: плоскостной вариант жидкостной хроматографии.....	383
5.4. Сверхкритическая флюидная хроматография и электрофорез .....	387
5.5. Сочетание хроматографии и спектроскопии .....	399
5.6. Литература.....	406
<b>Глава 6.</b>	
<b>Хемометрика .....</b>	<b>407</b>
6.1. Компьютерно-ориентированные методы обеспечения качества результатов анализа.....	407
6.2. Обработка сигналов: цифровая фильтрация, преобразование данных .....	418
6.3. Многомерные методы: обработка массивов данных .....	424
6.4. Литература.....	435
<b>Глава 7.</b>	
<b>Автоматизация анализа и производственный анализ.....</b>	<b>436</b>
7.1. Механизация и автоматизация лабораторий .....	436
7.2. Химические сенсоры .....	449
7.3. Автоматизированный контроль производственных процессов .....	468
7.4. Литература.....	478

**analytikjena**

**Оптическая спектроскопия — это ключевая  
область компетентности Analytik Jena**



Молекулярная  
спектроскопия:  
**UV VIS, NIR**



Analytik Jena  
— это единственный  
производитель, дающий  
продолжительную  
гарантию на оптические  
компоненты



Атомная спектроскопия:  
**атомная абсорбция,  
атомная флуоресценция**



Элементный анализ:  
**C, N, S, Cl**



Анализ суммарных  
параметров:  
**TOC, TOX, TN**

**Глава 8.**

<b>Специальные вопросы аналитической химии</b> .....	479
8.1. Анализ объектов окружающей среды.....	479
8.2. Анализ материалов .....	486
8.3. Ферментативные и иммунохимические методы.....	495
8.4. Обеспечение качества результатов анализа и «Хорошая лабораторная практика» .....	505
8.5. Литература.....	511

**Глава 9.**

<b>Последние достижения в развитии методов аналитической химии</b> .....	512
9.1. Плоскостная хроматография .....	512
9.2. Сверхкритическая флюидная хроматография .....	513
9.3. Жидкостная хроматография .....	514
9.4. Газовая хроматография .....	516
9.5. Атомная спектроскопия .....	516
9.6. Оптоволоконные химические сенсоры и биосенсоры.....	518
9.7. Твердофазная спектроскопия ЯМР .....	519
9.8. Рентгеновская спектроскопия .....	519
9.9. Термические методы анализа .....	520
9.10. Хемометрика.....	521
<b>Приложение</b> .....	523
<b>Предметный указатель</b> .....	535

ООО "ЛОМО ФОТОНИКА" Санкт-Петербург

## Техника для оптической спектроскопии



Монохроматоры,  
источники света,  
фотоприемники,  
конденсоры

Двухлучевые  
спектрофотометры СФ-256  
с приставками диффузного  
и зеркального отражения



Набор светофильтров  
для поверки  
спектрофотометров

В комплект поставки входит программное обеспечение с широким набором математических функций, встроенным On-line калькулятором и программируемым экспериментом

Санкт-Петербург  
[www.lomophotonica.ru](http://www.lomophotonica.ru)

(812) 324-84-88  
[sale@lomophotonica.ru](mailto:sale@lomophotonica.ru)

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

[www.spectro-systems.ru](http://www.spectro-systems.ru)

### ▶ Лазерные эмиссионные спектрометры

#### СПЕКС ЛАЭС

анализ включений от 100 мкм  
любые твердые объекты  
предел обнаружения - от 1 ppm



### ▶ Спектрофотометры

### ▶ Сухие боксы

Спектроскопические системы"

тел. +7 (495) 540-3858 540-3848

## 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 невольно бывает ориентироваться даже специалисту, получившему высшее химическое образование лишь несколько лет назад. Успешно назрела необходимость издания своего рода «путеводителя» по различным методам химического анализа, учебности которого, охватывающего сведения как традиционные, так и современные методы и позволяющего читателю получить достаточно полное представление о современном состоянии дел, тенденциях и перспективах развития аналитической химии. Такие пособия — большая редкость, даже по международным масштабам. На русском же языке подобная литература практически отсутствует.

Книга немецкого профессора Маттиаса Отто «Современная аналитическая химия» как раз и является такого рода учебником. В ней рассмотрены общие основы аналитической химии, химические, спектроскопические и электрохимические методы анализа — как вполне традиционные, так и самые современные (например, ИК-спектроскопия в ближней области или двумерная спектроскопия ДМР). Подробно рассмотрены различные варианты хроматографических 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 матрицатов, биологических объектов и объектов окружающей среды.

Книга Маттиаса 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 она была встречена весьма позитивно. Особенно меня обрадовали многочисленные отзывы и конструктивные замечания профессора Хельмута Михлера (Мюльбург), Тиргуну Швабту (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 «свердбургская модель». Я также адаптировал второе издание учебника и содержание «Основного курса аналитической химии» к этой модели. В первой главе изложены основы аналитического процесса и связанные с ним фундаментальные понятия. В ней же кратко упомянуты 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 (хроматографирование), 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 флуориметрические и иммунохимические методы (раздел 8.3). В конце книги приведены также основы хемиметрии (глава 6) и обобщенный качественный результативный анализ (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 будет столь же живой отклик, что и первое.

Дейвиль 1999 г.

Мартин Сеттл

## Предисловие

Своим возникновением эта книга обязана необходимости (был же помыслился) студентов-химиков и вообще всех студентов изучающих аналитическую химию, с современными требованиями дел в этой дисциплине. В ходе своих лекций, семинарских и практических занятий я в последнее время все чаще задавал себе вопрос: каковы учебники, охватывающие все разделы аналитической химии, рекомендуются студентам? В моем распоряжении имелись, главным образом, те бы учебники, посвященные основным 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, по крайней мере, там, где преподавал я сам: и Лейпциге, Вена, Мюнхене и Фрайбурге.

Еще один аргумент в пользу написания этого учебника — бурное развитие, которое аналитическая химия получила в последние десятилетия. Необходимо двигаться до устаревшего балласта. Так, уже в скором будущем вряд ли хоть один студент столкнется с использованием фотопластинки в атомно-эмиссионном анализе. В то же время в век геномной инженерии каждый студент должен иметь хотя бы некоторые представления о методах химического анализа.

Дипломатической импульс к написанию книги мне пришел желанием углублен не заниматься исключительно стандартными идеями аналитической химии. Так, я обнаружил, что в своем десятилетнем курсе количественно анализировал к равновесиям и кинетике углекислой кислоты. Вторым в углубил и при в общей части курса при обсуждении кинетики окислительного титрования, затем — в связи с определением карбонильной группы в виде, далее — говорил о селективизированных селекциях, потом — в связи с повышенный аналитической химии окружающей среды (в связи с повышенной кислотности дождей) и т. д. Анализировал потребности дел и с законным распределением Перрига или с обсуждением количественных методов (например, для анализа концентрированных хроматографических пиков). Перечень подобных примеров (который легко может быть продолжен) явно показывает, какого рода информационные проблемы призвана захватить эта книга.

Учебник состоит из восьми глав. Первая глава вводит читателя в мир аналитической химии. Изложены общие принципы аналитического процесса и фундаментальных аналитических характеристик (охватительно представлено в самом начале для того, чтобы с их помощью в дальнейшем характеризовать конкретные методы анализа и типы их применения).

Вторая глава посвящена классическим методам анализа. В ней, с одной стороны, изложены 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 осадления), а также методы, основанные на протекании реакций во времени (кинетические методы).



В третьей главе описаны аппараты и их *спектроскопические методы*. Общие основы спектроскопии изложены на примере оптических методов с использованием понятия электромагнитного спектра. Подробно обсуждаются методы атомной спектроскопии: атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный. 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 явлении радиоактивности.

Наряду с классическими, спектроскопическими и хроматографическими методами, одним из «столпов» аналитической химии является *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 итероскостной (буферной и текучей), а также таким современным методам, как сверхкритическая флюидная хроматография и капиллярный электрофорез.

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

Методы автоматизации анализа и контроля производственных процессов, а также использование химических датчиков представлены в седьмой главе *«Автоматизация анализа и производственный анализ»*.

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

Описание задачи 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 разнообразных методов, руководствуясь едиными принципами химического анализа. Эта книга ни в коем случае не является практическим руководством. Для получения подробного описания методики 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 исходил из того, что она



может быть использована и для самостроительного повышения квалификации путем самостоятельного, так или иначе связанного с химическим анализом.

Сейчас материалы к этой книге составляют файлы объемом двести пятьдесят мегабайт. Я прекрасно отдаю себе отчет в том, что эти файлы даже будут приведены в полностью завершённое состояние. Тем не менее я каждый день стараюсь их пополнять и исключать из них лишнее. Многие из того, что написано в книге, я уже заменил. Хотя я и являюсь 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. Всем им, внесшим свой вклад в успех этой книги, я выражаю здесь свою благодарность.

Инварь 1995 г.

Маттиас Отто

# ГЛАВА I

## ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### 1.1. Предмет аналитической химии и ее общественная роль

#### История

Сопредевшими живыми включает в себя химическую теорию, химический синтез, химическую биологическую и аналитическую химию. Уже в старых районах химических исследований выделен аналитический аспект. В ходе переработки полезных ископаемых, получения лекарств, поисков «эликсира жизни» или попыток превратить неблагородные металлы в золото вещества неизбежно были разделены, выделены и, наконец, определены. В ходе общего развития химии развивались и техника химико-аналитического эксперимента. Уже в XIX веке аналитическая химия сформировалась как вполне самостоятельная отрасль химии. Один из ее представителей, Я. Берцелиус (1779-1848), писал:

*В деле качественного анализа необходимо установить, какие из веществ, которые, как можно предполагать, содержатся в образце, действительно в нем находятся, и одновременно доказать, что никаких других веществ в нем нет.*

Уже в 1821 г. К. Парфит издал «Пособие по аналитической химии для химиков, государственных органов, аптекарей, ювелиров и рудозытцев». В 1891 г. В. Оствальд публикует книгу «Теоретические основы аналитической химии». В ней он впервые определяет значение аналитической химии с точки зрения физической химии – дисциплины, бурно развивавшейся в то время. Сейчас физико-химические основы существуют 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 пищевой инженерии.

Таким образом, аналитическая химия в настоящее время представляет собой междисциплинарную отрасль знаний. Она в значительной степени опережает 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 применяют в клинических испытаниях для контроля качества питьевых, природных, сточных вод, для определения следов пестицидов или тяжелых металлов в почвах. В них нуждаются археологи и музейные работники, например, для установления подлинности произведений искусства или древних кладов.

## Аналитик как кученый-детектив

Первоначально задачи аналитической химии ограничивались установлением *состава вещества* 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 *готовления окружающей среды*, разработка соответствующих систем анализа и химических датчиков.

Задачи аналитической химии можно сформулировать следующим образом:

*Аналитическая химия занимается разработкой методов, аппаратуры и общей стратегией исследования качественного и количественного состава веществ в отдельных замечательных компонентах, а также их пространственной структуры и изменений во времени.*

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

Прежде чем приступить непосредственно к анализу образца, необходимо четко сформулировать цель 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 производится *выбор 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 наложение штрафа на промышленное предприятие или необходимо установить, превышена ли предельно допустимая концентрация диоксида 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 постановки конкретной задачи, при пробномборе и интерпретации результатов. При выполнении анализа приходится идти на своего рода компромиссы, поскольку ни одна лаборатория не располагает полным набором необходимых 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 аналитиком. Если требуется установить состав образца, это означает, что необходимо определить содержащихся 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 вещества в ходе производственного процесса — предмет исследования *промышленного анализа*.

### Элементный и вещественный анализ

Состав образца можно исследовать как с точки зрения *природы*, так и *количества* 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 рассматриваемый элемент либо элемент в пробе или не содержится. В классическом курсе неорганического качественного анализа для ответа на этот вопрос используют схему разделения, завершающуюся обнаружением отдельных элементов с помощью соответствующих химических реакций. В настоящее время диалог качественного анализа диалогизирует прежде всего в связи с обнаружением следовых количеств веществ: примесей в полупроводниковых материалах, загрязнений в воздухе, загрязненных медицинских препаратов и биологических объектах или пищевых продуктах и образцах химической продукции.

Основами для принятия решения о наличии компонента в образце являются *аналитические сигналы*. 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 условно. Можно трактовать качественный анализ как разновидность количественного, когда оценка величины сигнала приближается *достаточно грубо, приближенно*.

Для надежного доказательства наличия или отсутствия компонента в пробе необходим *объемный критерий*. Таковым 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 спектрометрическим 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 количественного анализа зависит от возможности выбранной методики. Если, к примеру, в ходе визуальной оценки качественного анализа при действии перекристалла не наблюдается черной 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 *либо* 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 лежат точные измеренные 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.

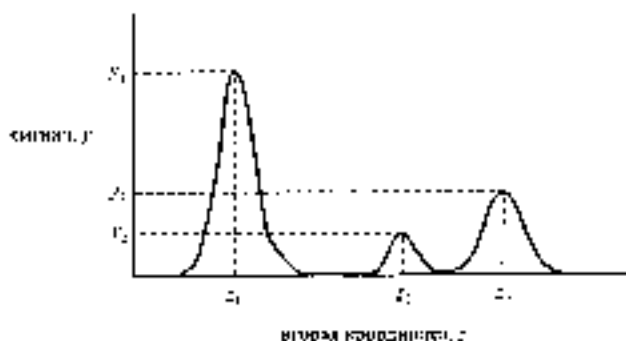
Следует различать методы, основанные на измерении интенсивности сигнала в единственной измерительной позиции (например, измерение светопрозрачности при одной длине волны), и методы, в которых используют несколько измерительных позиций (регистрация полного спектра поглощения в оптических методах анализа). Методы первой группы называют *одномерными*. Они пригодны лишь для однокомпонентного анализа. Методы, использующие несколько измерительных позиций, называются *двумерными*. Их можно использовать и для многокомпонентного анализа (рис. 1.1).

Как правило, массовые методы такие, как гравиметрия и титриметрия (глава 2), являются одномерными. К двумерным методам относятся многие аналитические: 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 (амплитуде/энергии) 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 более и менее универсальные методы (см. раздел 3.5).

**Рис. 1.1.** Качественная и количественная информация, содержащаяся на результатах двумерного метода анализа.



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

### Структурный анализ

Задача структурного анализа — определение пространственного расположения и порядка связи атомарных фрагментов атомного уровня, составляющих вещество. При синтезе нового химического соединения предсказывает внутреннее устройство структуры его отдельных молекул. При разработке новых материалов необходимо исследовать структуру *твердого тела*.

При исследовании молекул необходимо прежде всего установить их *состав*, выяснить, 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)

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

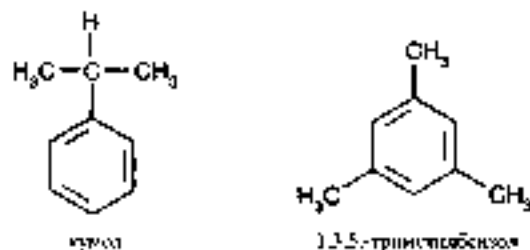
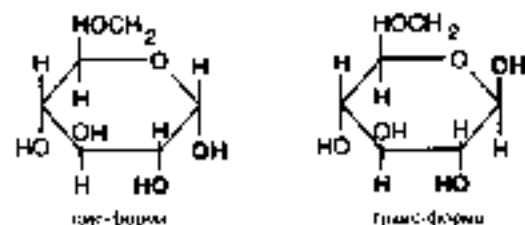
Рис. 1.2. Изомеры углеводорода общей формулы  $C_7H_8$ .

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

Для точного установления пространственных координат отдельных структурных фрагментов молекулы служат методы дифракции рентгеновских лучей и электронных частиц. В данной книге эти методы не рассматриваются.

### Распределительный анализ



Рис. 1.4. Первоначальное распределение атомов элемента по поверхности материала.

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 выявить, каким образом элемент добавки распределен в образце визуализируемого материала, то такие методы не годятся. В подобных случаях при анализе твердых тел необходимо использовать методы *распределительного анализа*. С их помощью

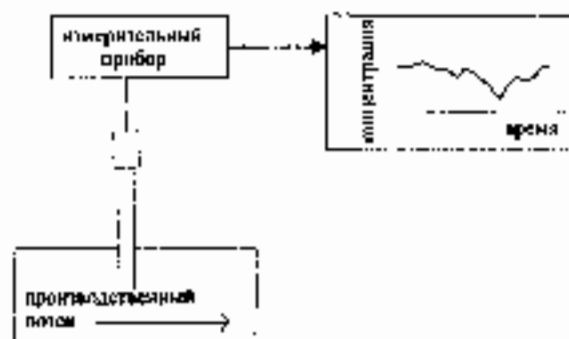
можно исследовать распределение элементов по поверхности образца (рис. 1.4), по его глубине или, в целом, во всем объеме твердой пробы (глав. 8.2).

### Производительный анализ

В ходе производственного анализа необходимо постоянно контролировать макроскопические *возможности* или *производительные* процессы в целом. Таким образом, в качестве независимой переменной выступает время: здесь проявляется *динамический* аспект аналитической химии. В зависимости от характера процесса для одного анализа может потребоваться время от менее чем минуты до нескольких часов. Если эти времена достаточно велики, пробу можно отработать в лаборатории и анализировать обычным образом. Специальные решения необходимы, если промежуток между двумя последовательными анализами (*интервалом распределения*) не должен превышать десяти минут. В этих случаях можно

измерять, например, тяжёлометаллическую почву (на металлургических предприятиях). Измерения непосредственно в ходе процесса можно осуществлять с помощью специальных датчиков (рис. 1.5), подробнее рассматриваемых в разделе 7.2.

Рис. 1.5. Анализ производственного процесса при помощи химического датчика.



Существуют разные классификации методов анализа, позволяющие лучше понять 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.

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

Как практически выкладит принцип решения аналитической задачи? Например, предприятие собирается инвестировать новое строительство и нуждается в информации 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 приемлемы с точки зрения дел.*

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

Стандартная схема процесса анализа начинается с превращения задачи в форме, поставленной потребителем, в собственно аналитическую задачу. Затем следует из объекта исследования, в данном случае почвы, отобрать пробу. После этого следует стадия пробоподготовки и затем измерения. Завершает



процесс анализа *обработки 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 явление разделения веществ в хроматографии. При этом следует понимать, каждый именно конкретный тип взаимодействия может дать требуемую информацию о данной пробе. Применительно к процессу анализа принцип анализа можно охарактеризовать следующим образом: намерения

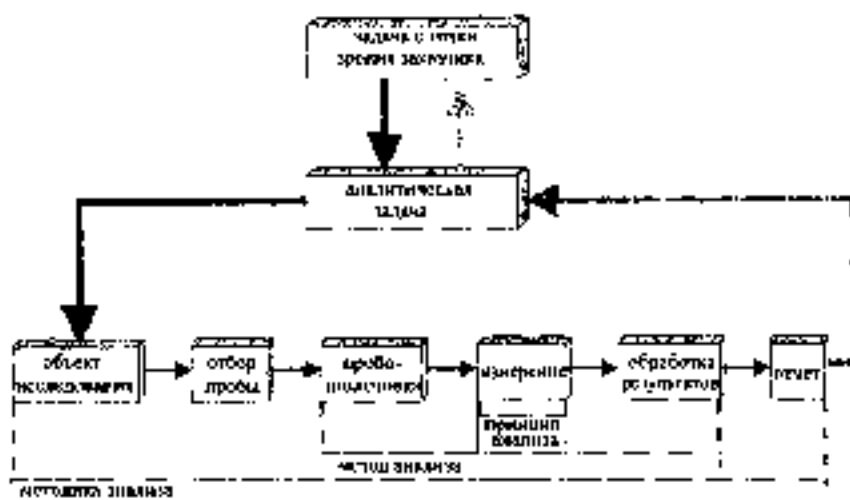


Рис. 1.6. Общая схема процесса анализа.

**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 пробоподготовки и обработки результатов при анализе определенного типа пробы и определении 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 описаниям стандартных 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 среднего состава компонента в образце, например, свинца в листьях или глюкозы в крови. Проба должна удовлетворять ряду требований.

**Из-пробных.** проба должна быть представительной по отношению к объекту анализа. Это предполагает, что проба должна быть *гомогенной*, а если она гетерогенна, 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 зависеть от биоритмов исследуемого объекта. *Место отбора пробы* может играть большую роль, например, при исследовании геологических материалов или растений (здесь важно, какие части растений анализировать — листья, корни, цветы и т. д.).

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

**В-третьих,** вплоть до выполнения анализа проба должна быть *устойчивой*. Для этого ее иногда приходится специально консервировать. Но при этом 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. Хранение, транспортировка и хранение пробы должны быть документированы.

**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 анализа микроэлементов.

*Количество пробы, отбираемой для анализа, определяется потребностями приборостроения и требуемой точностью результатов (раздел 1.3).* Чем выше точность приборостроения и чем выше требования к точности, тем больше должна быть проба.

Рядомается, каждая проба должна быть заморожена, а все действия с ней — *защитнокарицидными*. Негатива в этих вопросах может привести к крайне негативным последствиям.

### Отбор проб газов, жидкостей и твердых тел

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

#### Отбор проб жидкостей

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

Жидкие пробы можно консервировать физическим способом, охлаждая их до 2...-5°C или замораживая до -15...-20°C. Для химической стабилизации проб воды их часто подкисляют до значения pH ниже 2 или добавляют специальные

консервирующее реактива. Например, хлорид ртути для предотвращения биохимических процессов.

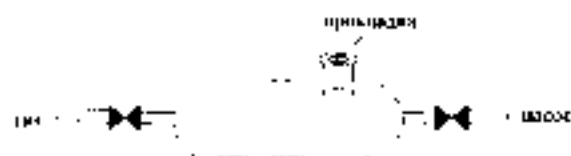


Рис. 1.7. Устройство для отбора проб газов.

### Отбор проб газов

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



Рис. 1.8. Поглощение газов жидкостями

Для непосредственного отбора пробы газа служит устройство, изображенное на рис. 1.7. Газ, подлежащий анализу, прокалывают насосом в точечке определенной глубины через пробку, который после этого закрывают. Отбор проб из этого сосуда можно осуществить через вентили или с помощью шприца через прокладку (из глицериновой резины).

Газы, поглощаемые жидкостями, можно улавливать, пропуская их через коллар или пористый *стеклянный* фильтр (рис. 1.8). При использовании стеклянного фильтра достигается более полное поглощение газа вследствие меньшего размера пузырьков, образующихся в этом случае.



Рис. 1.9. Адсорбционная патрочка.

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

Для отбора взвешенных частиц и аэрозолей можно использовать *фильтры* (рис. 1.10). В качестве материалов фильтров обычно используют тефлон или стекло. При этом собираются все частицы независимо от их размера. Для *фракционирования* проб отбирают каскадные фильтры (импакторы). Так воздух проходит через каскадный фильтр, содержащий систему

насадок с разным диаметром отверстий. Таким образом, частицы сортируются по их размеру. Для снятия частиц с фильтра не используют кислотное разложение, мыывание или экстракцию, например, в аппарате Соклета.

### Отбор твердых проб

Твердые тела лишь в редких случаях (например, стекло) являются гомогенными. Руды, горные породы, суспензии, почвы, таблетки или промышленные материалы всегда в большей или меньшей степени неоднородны. В общем случае, чем больше *гетерогенность* объекта, тем больше должна быть отбираемая проба. Для гомогенизации пробы ее *разламывают, растворяют* или *размалывают*, а также *стандартизируют* и *откалибровывают* массу (см. даже «Приблподготовки»).

Очень часто погрешность пробоотбора превосходит погрешности всех последующих ступеней анализа. Ее обязательно нужно учитывать при оценке общей погрешности результатов анализа (см. «Распространение погрешностей», раздел 1.3).

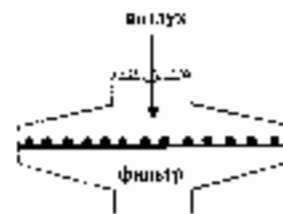


Рис. 1.10. Прибор для отбора элементарных частиц из массы.

### Диапазоны количества пробы и определяемого компонента

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

В *качественном* анализе необходимый размер пробы зависит от диапазона определяемых содержаний компонента. Так, титриметрическим методом можно определять миллиграммовые количества. Диапазон от наименьшего до наибольшего содержания, определяемого данным методом, называется *рабочим диапазоном*. Диапазон количеств определяемого компонента,  $m_A$ , каковы бы ни были  $m_M$ , и диапазон количеств матрицы,  $m_M$ , в сумме составляют *динамическое количество пробы*  $P$ :

$$P = m_A + m_M \quad (1.1)$$

Масса пробы может изменяться от макрокотических величин до нанобортов и менее (рис. 1.11). Проба может представлять собой как глыбу руды, так и микровключение в образце сплава.

*Динамический содержаний компонент* представляет собой отношение количества компонента к количеству пробы:

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

Как правило, содержание микрокомпонентов в твердом образце выражают в виде отношений  $g/g$  ( $kg/kg$ ) или массовых процентов. Диапазон их содержаний составляет от 0,01 до 1  $g/g$ , т.е. от 1 до 100%. Содержание сопутствующих компонентов составляет порядка 0,0001–0,01  $g/g$  (0,01–1%). Если содержание компонента ниже 0,01%, он называется *следовым*; в предельном случае это может

быть единичный атом. Содержание следовых компонентов удобно выражать в следующих единицах:

$$1 \text{ ppm (англ. part per million, часть на миллион)} = \frac{1}{10^6}, \text{ т. е. } 10^{-6}\%$$

$$1 \text{ ppb (англ. part per billion, часть на миллиард)} = \frac{1}{10^9}, \text{ т. е. } 10^{-9}\%$$

$$1 \text{ ppt (англ. part per trillion, часть на триллион)} = \frac{1}{10^{12}}, \text{ т. е. } 10^{-12}\%$$

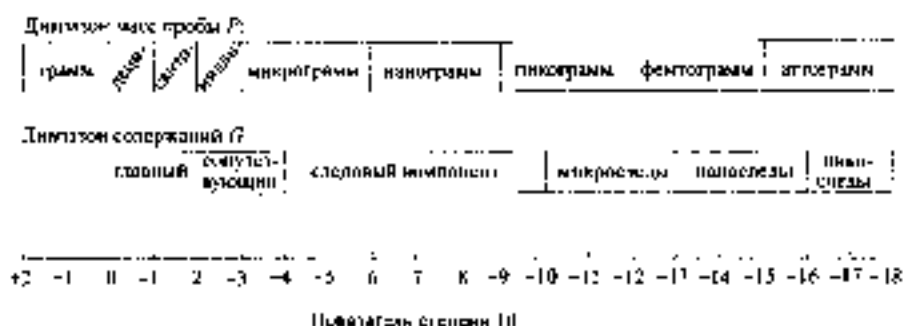


Рис. 1.11. Аналогия измерения масс пробы и содержания компонента.

Концентрацию определяемого компонента выражают, согласно системе СИ, как массу на единицу объема ( $г/л$ ,  $кг/л$ ) или через количество вещества ( $моль/л$ , символически  $M$ ).

## 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 электролиза. Часто определяемый компонент (*анализируемый*) приходится отделять от сопутствующих компонентов, матрицы. При определении следовых количеств столь же часто приходится применять *концентрирование*.

### Физические методы пробоподготовки

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

Для удаления влаги из образца 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  $105^\circ\text{C}$  (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 *необходимое высушивание* в замороженном состоянии, при температурах до  $-85^\circ\text{C}$ . При этом проба расплывается и ее поверхность значительно увеличивается. Вследствие этого пробы, высушенные методом лиофильной сушки, часто весьма гигроскопичны.

Для измельчения твердых проб служат машины, в которых проба превращается в порошок с определенным размером частиц (обычно менее  $0,1 \text{ мкм}$ ).

Чтобы предотвратить загрязнения, детали мельниц изготавливают из твердого инертного материала – например, агата или корунда. Для отбора фракций порошкообразных материалов с определенным размером частиц используют сита.

Для неметаллического анализа твердых проб их разделение на фракции часто бывает столь же необходимым, как и обработка поверхности. Например, при анализе металлов их поверхность шлифуют или полируют.

### Растворение, разложение, плавление и диспергация

Эти способы приготовления 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 (выщелачивание) – 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 других образцов для определения в них металлов можно проводить путем кипячения с азотной кислотой в обратном холодильнике. Поскольку разложением реакцией берется в большом объеме, к ней предъявляются повышенные требования.

Рис. 1.12. Обзор методов разложения проб.



Для разложения можно использовать *микроволновую* печь, излучающую обычно при 2,45 ГГц, или *УФ-молниевые* ртутной лампы высокого давления. В последнем случае к пробе обычно добавляют избыточные количества диоксида азота и кислорода.

Биологические материалы, продукты питания, пластики, угли, смазочные масла требуют разлагать в особо жестких условиях. Для этого служат *методы разложения при повышенном давлении*. В устройстве Кюппа (рис. 1.13) твердые пробы пребывают в течение нескольких часов в автоклаве в атмосфере азота

под давлением 13 МПа при температуре до 320°C в контакте с концентрированной азотной кислотой. По окончании процесса и охлаждения пробы в кварцевом сосуде для разложения остается давление порядка 2 МПа. При стравливании 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.



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

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

Помимо применения жидких реагентов, 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 3.1). Органические вещества, окисляемые пентаэном или гексаном, можно полностью сжечь в кислородно-водородном пламени методом Викбольда. При анализе в гольмий-плазме пробу обрабатывают атомарным кислородом, образующимся в высокочастотном электромагнитном поле. В таком состоянии кислород является особенно сильным окислителем. При определении мышьяка, сурьмы, теллура и селена в органических и биологических пробах можно использовать их способность образовывать легколетучие соединения.

### Разделение и концентрирование

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

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

- отгонка летучих компонентов;
- осаждение или коагмирование компонента на коллекторе, например, гидроксиде железа при определении следов металлов (раздел 2.3);

- экстракция и воздушный обмен (раздел 2.6);
- лазерная тепловая выделка (раздел 4.5);
- колонная хроматография и горения (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 тонком - разновидности активированного угля хорошо адсорбируются пары спиртов, сложных эфиров, кетонов и ароматических соединений.

Выделение легколетучих органических веществ из водных 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 определять легколетучие вещества и непосредственно в газовой фазе. Сосуд с анализируемым раствором плотно закрывают. Через мембранную перегородку между определяемым компонентом, находящимся в растворе, и его парами устанавливается равновесие. С помощью спутывающей 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. Таким способом пробоотборники используют, например, при определении летучих углеводородов в водах или содержания алкоголя в крови.

### Удаление матрицы

Распространенные методы разделения и концентрирования принципиально возможно применить и для удаления матрицы образца. На практике наиболее распространены 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 промывки колонки подходящим элементом. Затем другим элементом вымывают из колонки 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 приемы анализа базируются либо на протекании химических реакций, либо на физических взаимодействиях.

В методах, основанных на химических реакциях, сам факт протекания реакции (я наблюдаемый при этом эффект, например, изменение цвета) используется для целей *качественного анализа*. Если измерить количество вещества, вступившего в реакцию (зтитриметрия, гравиметрия), либо скорость реакции (и кинетических методов), то можно измерить и *количественную* информацию. Химические реакции лежат в основе классических и электрохимических



методов анализа, обсуждаемых, соответственно, в главе 2 и разделах 4.4–4.5. Сейчас идеи этих методов получают новое развитие в биохимических и иммунных методах анализа (раздел 8.3).

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

## Обработка и представление данных

Важный этап процесса анализа является обработка измеренных результатов сигнала и преобразование их в *аналитическую информацию* — качественную природу и количественные величины, т.е. химическую структуру или пространственную ее распределение в образце. Благодаря неограниченному применению 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.

Помимо, результаты анализа, включая их оценку, следует представить в виде отчета и обсуждать 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 возможном уровне. В конце книги изложен раздел 8.4, 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 комплексного) аналитик оперирует двумя рядом величин и понятий. К ним относятся те, которые можно оценить в результате градуировки и статистической обработки данных: чувствительность, точность, воспроизводимость, правильность, а также критерии обнаружения и граница определяемых концентраций. Характеристикой, определяющей возможность определения компонента в присутствии посторонних веществ, служит селективность (избирательность), а экологическими 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

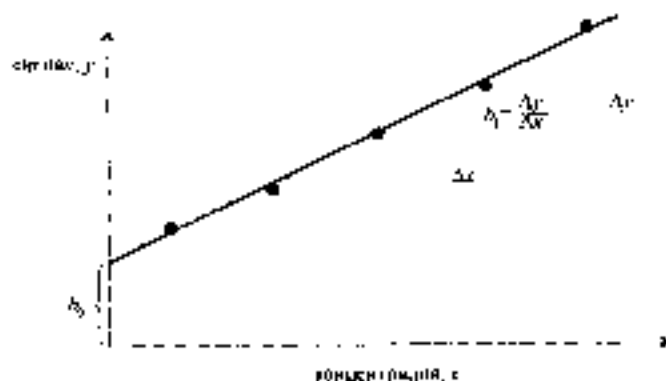
градуировки — описание связи между величиной (интенсивностью) аналитического сигнала и массой, относительным содержанием либо концентрацией определяемого компонента с помощью **градуировочной функции** (как правило, прямой или линейной) (рис. 1.14).

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 фонов. *Сигнал фонов* — это величина аналитического сигнала, соответствующая нулевой концентрации определяемого компонента. Следует иметь в виду, что при обработке градуировочных данных численными методами сигнал фонов, вообще говоря, всегда отличен от нуля. Если сигнал фонов можно экспериментально измерить, то его можно вычитать из всех сигналов и представить уравнение градуировки в виде  $y = b_1x$ . Для оценки достоверности сигнала фонов, рассчитанного математическими методами, следует применить статистические статистические тесты (раздел 6.1).

Рис. 1.14. Линейная градуировочная функция, построенная по пяти измеренным концентрациям  $x$  и соответствующим измеренным сигналам  $y$ .



Таковое угло наклона градуировочной прямой,  $b_1$ , называют коэффициентом чувствительности. В случае нелинейной 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 относят те, в которых концентрация определяется при помощи фундаментальных физических постоянных и законов, таких, как массовые массы и соотношения стехиометрии в гравиметрии и титриметрии (разделы 2.2–2.5), постоянная Фарадея и законы электролиза в кулонометрии (раздел 4.3). 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 фонов) следует каждый раз заново определять экспериментально. Методы, основанные на

физических явлений, как правило, являются относительными и требуют градуировки.

Для выявления неизвестной концентрации по измеренному значению аналитического сигнала  $y_A$  необходимо решить уравнение (1.3) относительно концентрации  $x_A$ . В результате получим аналитическую функцию:

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

### Применение метода добавок для учета матричных эффектов

Одним способом градуировки является метод добавок. Применение этого метода позволяет исключить влияние матрицы на результаты анализа, например, при анализе плазмы крови. В этом случае градуировочную функцию строят не отделив от образца, кельсуруя строго специально приготовленных растворов различной концентрации, а непосредственно добавляя известные количества определяемого компонента к отделкам порциям раствора образца. Из результатов измерения растворов образца без добавок и с различными добавками находят неизвестную концентрацию компонента в образце, как показано на рис. 1.15.

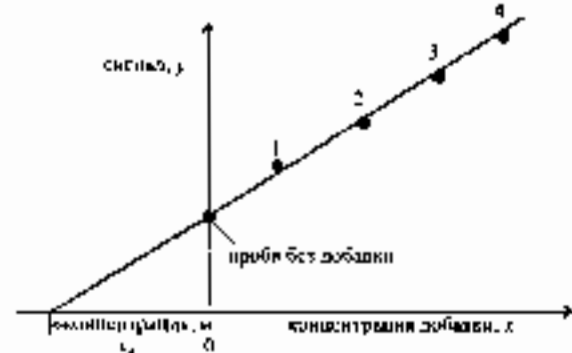


Рис. 1.15. Градуировка по методу добавок. К пробе добавлены четыре порции определяемого компонента известной концентрации.

Из рис. 1.15 можно убедиться, что метод добавок позволяет приходить к определению и в случае изменения коэффициента чувствительности, обусловленного влиянием матрицы. Однако величина сигнала фона с помощью 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 называют внешним. Если же он внесен непосредственно в пробу либо в качестве стандарта кельсууют 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 пробы под-



готовки 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 38 419 H 16). Находимое среднее значение составляет  $0,51 \text{ г/л}$ . Предельно допустимая концентрация фенолов в сточных водах в странах ЕС составляет  $0,5 \text{ г/л}$ . Можно ли утверждать, что эта концентрация превышена? Без применения статистических тестов на этот вопрос ответить невозможно, поскольку величина  $0,51 \text{ г/л}$  есть среднее значение; в 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 измерительного измерения — как, например, при определении фенола в сточной воде — могут возникать погрешности двух видов. В одном случае результаты измерений при их повторении случайно обрываются друг относительно друга. Такая погрешность называется *случайной*. Величину случайной погрешности результатов анализа характеризует величина *неопределенности* (рис. 1.16). В другом случае результаты анализа отклоняются от истинного значения на постоянную величину. Такая погрешность называется *систематической*, ее характеризует понятие *правильности*.

**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.

*Среднее значение* обобщенно характеризует результат измерения, т. е. подмещает точки на векторной числовой оси (примечательный к измерению сигнала

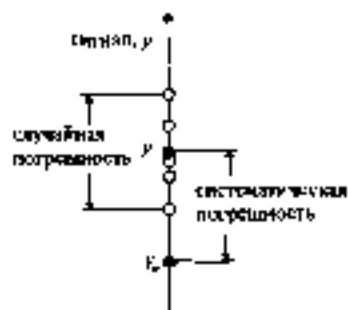


Рис. 1.16. Случайная погрешность измерения сигнала  $u$  и систематическое отклонение среднего значения  $\bar{y}$  от истинного значения  $u_0$ .

это будет ось ординат,  $y$ ). Среднее же и 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:

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

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

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

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

Все величины (среднее, стандартное отклонение), рассчитанные по формулам (1.5)–(1.7), относятся к величине анализа  $y$ . Для точности в уравнении (1.6) следовало бы написать  $s_y$ .

Чтобы характеризовать воспроизводимость применительно к конкретному анализу, надо использовать соответствующую величину  $s_r$ . Ее можно рассчитать, используя предыдущую зависимость:

$$s_r = \frac{s_y}{b_1} \quad (1.8)$$

Величину  $s_r$  называют *стандартным отклонением методики*.

Общая погрешность процесса анализа определяется не только погрешностью измерения соответствующим образом подготовленной пробы, но и погрешностями пробоотбора, пробоподготовки и обработки данных. Некоторую погрешность может внести даже процесс считывания результатов со шкалы измерительной приборной или цифровой измерительной аппаратуры. Для оценки общей погрешности служит *таким образом закон распространения погрешностей*. 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  $s_{\text{изм}}^2$ . При этом было отобрано  $m$  проб и каждая была проанализирована  $n$  раз. В этом случае

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

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, полученное с высокой точностью и потому принимаемое в качестве эталонного.

Воспроизводимость — это лишь одна из составляющих точности результатов анализа. Может так случиться, что лабораторию дважды воспроизведенного результата тем не менее не соответствуют действительности: найденная концентрация компонента значительно отличается от его истинности содержания в образце. Подобные систематические отклонения измеренной величины от истинной характеризуются понятием **правильность**. Общая погрешность одной единичного результата анализа,  $e_i$ , складывается из случайной и систематической составляющих:

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

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

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

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 множественно разлитых, независимых друг от друга, колонок либо при помощи стандартных образцов, для которых значение содержания официально удостоверяют. Анализ образца независимыми методами обычно проводят в форме межлабораторного (кругового) эксперимента. Для этого образец рассылает 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 величин — таких, как электрический, — доверительный интервал рассчитывают по стандартной отклонения  $s$  и числа параллельных определений  $n$  при помощи специального статистического коэффициента — коэффициента Стьюдента  $t$  для выбранной доверительной вероятности  $P$  и числа степеней свободы  $f$ :

$$\Delta x = \frac{t(P, f) s}{\sqrt{n}}. \quad (1.12)$$

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 таблицы (см. раздел 6.1).

Для *относительных методов* при расчете доверительного интервала необходимо учитывать и погрешность, вносимую градуировочной функцией:

$$\Delta x = s \cdot t(P, f) \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y} - \bar{y})^2}{b_1^2 \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}}. \quad (1.13)$$

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

Результат анализа представляют в форме среднего значения из серии параллельных определений  $\bar{x}$  с рассчитанным доверительным интервалом:

$$\bar{x} \pm \Delta x \quad (1.14)$$

### 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* наиболее важно при анализе *следовых количеств*.

Аналитический сигнал  $y_{min}$ , соответствующий пределу обнаружения, складывается из величины сигнала фона  $y_0$  в стандартного отклонения сигнала фона  $s_0$  как

$$y_{min} = y_0 + 3s_0. \quad (1.15)$$

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

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

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

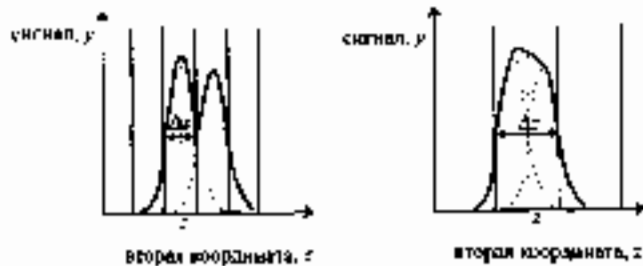
### Селективность: насколько хорошо методика может различать отдельные компоненты

Показатель *селективности* характеризует, насколько легко разные компоненты пробы мешают определению данного компонента. При помощи подобных селективных методик количество мешающих можно определить в пробе любого состава. Подобные методики называют *специфическими по отношению к данному компоненту*.

В случае *неселективных методик* имеет место явление: аналитических сигналов отдельных компонентов. Для получения правильных результатов требуется отделять мешающие компоненты или вносить необходимые поправки расчетным путем (см. раздел 6.4). Показатели селективности (специфичности по отношению к определенному компоненту) методики встречаются крайне редко. На практике оказывается достаточным, чтобы концентрация мешающе-

го компонента была достаточно мала и не вызвала (в пределах погрешности измерений) искажений аналитического сигнала.

Рис. 1.17. Двумерные методы анализа с различными значениями 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)  $\Delta z$ . Разрешающая способность определяется как отношение положения пика  $z$  к его полуширине  $\Delta z$ :

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

Эта величина может изменяться в зависимости от положения пика  $z$ .

### Экономические характеристики: затраты, время, стоимость

Процесс анализа необходимо оценивать и с экономической точки зрения. Примерное сокращение затрат и времени анализа является неслучайной задачей при разработке методики. В этом балансе 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 познакомились с основами методов аналитической химии, рассмотрим классические методы анализа. Определение «классические» 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 сужаться. Но, несмотря на это, большинство основополагающих принципов классических методов сохраняют свое значение и в сфере «высоких аналитических 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 экстрагируемых органических азотенов в почвах требуется малоселективный метод. Самым простым способом решения этой задачи оказалось титрование газожидких растворов нитрат-серебра.

### 2.1. Химические реакции как основа процесса анализа

Основы классических методов анализа — применение химических реакций для определения веществ. В аналитических целях можно использовать составные классические равновесия и величины, они характеризующие. Можно также использовать в процессе применения реакции во времени. Для минимизации ошибок 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 состояние равновесия, при котором в системе в тех или иных количествах присутствуют все участвующие в реакции вещества. Это справедливо и для замкнутых 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 со временем исчезнуть, например, при растворении металла в кислоте.

### Закон действующих масс

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию



Здесь  $A, B, C$  — реагирующие вещества,  
 $\nu_A, \nu_B, \nu_C$  — 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. Приравняв скорости прямой и обратной реакции

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

получаем выражение закона действующих масс, открытого Гудзбергом и Вааге:

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

Для произвольных стехиометрических коэффициентов следует записать

$$K_r = \frac{[C]^{\nu_C}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}. \quad (2.5)$$

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

*Термодинамическая константа равновесия*,  $K^T$ , 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

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

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

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

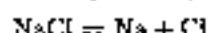
Если коэффициент активности равен единице, активность равна концентрации.

## 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 анализа реакции в газовой фазе представляет интерес тем, что они протекают при определении вещества в газообразном (в газовой хроматографии) и газообразном (в плазме или плазме в методах атомной спектроскопии) состояниях. Например, термическую диссоциацию хлорида натрия на атомы Na и Cl, которая имеет место в случае вольфрамовой атомно-абсорбционной лампы для определения натрия, можно охарактеризовать следующим равновесием:

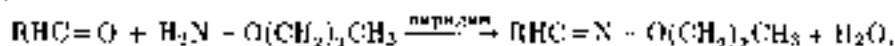


Константа этого равновесия задается в соответствии с выражением закона действующих масс с использованием парциальных давлений компонентов  $p_i$ :

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

### Гомогенные реакции в растворах

В растворах (кроме водных, о которых позже) аналитик может столкнуться с гомогенными реакциями, например, при проведении дериватизации органических соединений с целью их последующего газохроматографического или масс-спектрометрического определения. Так, альдегиды перед их определением методом газовой хроматографии превращают в  $\text{O}$ -алкилымы действием  $\text{O}$ -алкил гидроксильных:



где R — остаток молекулы.

Для этой реакции выражение закона действующих масс имеет вид:

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

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

### Гомогенные реакции в водных растворах

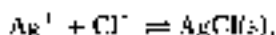
Для аналитической химии наиболее важны гомогенные реакции, протекающие в водных растворах. В некоторых особых случаях, реакция, характерные для

водных растворов, могут протекать и в неводных, например, при определении общего содержания аминных 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), комплексообразования (раздел 2.4) и газообразные окислительно-восстановительные реакции (раздел 2.5).

### Гетерогенные реакции

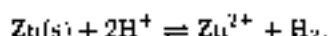
К гетерогенным реакциям относятся в первую очередь реакции растворения и образования осадков. Итог таких реакций — состояние равновесия между *веществами в растворе* (например, ионами серебра и хлорид-ионами) и *твердой фазой* (осадком  $\text{AgCl}$ ):



(символ  $(s)$  — от 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:

$$K_{\text{п.р.}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

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

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

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.

### 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.

*Истинными* электролитами состоят из ионов и в твердом (а также расплавленном) состоянии, как, например, бинарные соли. *Псевдоэлектролиты* — это соединения, образующие ионы только в растворах, например, кислоты или органические основания.

Диссоциация электролита, состоящего из катиона  $\text{K}^+$  и аниона  $\text{A}^-$ , в соответствии с законом действующих масс можно описать следующим образом



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

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

Процессы электролитической диссоциации не ограничиваются водными растворами. Мы рассмотрим в метода анализа в приведеных градах, в частности, для лазериметрического 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  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ .

Степень диссоциации  $\alpha$  равна отношению концентрации ионов определенного сорта, образовавшихся в результате диссоциации электролита, к его общей концентрации  $c_0$ . Для 1-1-зарядного электролита КА

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

где  $c_1 = [\text{KA}] + [\text{A}^-]$  или  $c_1 = [\text{KA}] + [\text{K}^+]$ .

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

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

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

Степень диссоциации электролита можно определить экспериментально путем измерения электропроводности (см. раздел 1.2).

### Сильные электролиты

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

Для электролита произвольного состава, диссоциирующего на  $\nu_+$  катионный заряд  $z_+ > 0$  и  $\nu_-$  анионный заряд  $z_- < 0$ , можно записать:



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

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

Пользуясь условием электрической нейтральности раствора, можно определить отношение электропроводностей электролита  $z_2$ , равной

$$z_+ \nu_+ = |z_- \nu_-| = z_2. \quad (2.13)$$

Примеры электролитов различной электрохимической валентности приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Примеры электролитов различного состава.

Электролит	$z_+$	Обозначение
NaCl	1	1-1-зарядный
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	2	1-2-зарядный
$\text{NiSO}_4$	2	2-2-зарядный
$\text{FeCl}_3$	3	3-1-зарядный
$\text{Li}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	3	3-3-зарядный

## Качественный и количественный анализ

Химические реакции можно использовать и для качественного, и для количественного анализа. Классическая (основодородная) схема качественного анализа представляет собой процесс разделения с целью идентификации неорганических ионов. Эту схему сейчас изучают в курсе неорганической химии – для получения фундаментальных знаний о свойствах веществ, практического ознакомления с неорганическими реакциями и понятием о групповой селективности реагентов, и для отработки простейших навыков техники химического эксперимента. Описание классической схемы разделения ионов можно найти в практических руководствах.

В современной аналитической практике элементы основодородной схемы можно встретить, например, в методиках определения  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе с использованием индикаторных трубок, содержащих соединения меди или свинца. В этом разделе использование химических реакций в анализе будет рассмотрено исключительно на примере методов количественного анализа. При этом мы не ограничимся методами определения лишь неорганических веществ, но и познакомимся с некоторыми методами 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 называются водородосодержащие соединения, образующие в водных растворах ионы  $\text{H}^+$ , а основаниями – гидроксидсодержащие соединения, образующие ионы  $\text{OH}^-$ . Для кислот характерно  $\text{CO}_2$  или оснований вроде  $\text{NH}_3$ , не содержащих в своем составе соответствующих ионов, приходилось объяснять их кислотные и основные свойства с привлечением дополнительных представлений. Кроме того, эта теория была неприменна к неводным растворам.

В результате дальнейшего развития представлений о кислотах и основаниях появились теории Бренстеда, Усановича, 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

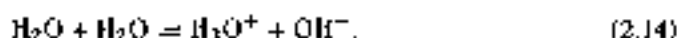


Таблица 2.2. Примеры кислот и оснований согласно теории Бренстеда

Тип	Пример
Незаряженные кислоты	$HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$
Кислоты-катионы	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
Кислоты-анионы	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$
Незаряженные основания	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
Основания-катионы	$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]^{3+} + OH^-$
Основания-анионы	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$
Кислоты в неводных растворах	$PCl_5 + CH_3OH \rightleftharpoons ClP(=O)(Cl)_2 + CH_3OCl_2^+$
Кислоты в газовой фазе	$HCl(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$

Другими примерами амфолитов могут служить частично депротонированные кислоты  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ; аквагидрокомплексы металлов например  $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ , а также аминокислоты. Значение большого значения 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, путём 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 **константой произведения воды**. Ионное произведение воды, записанное через активности ионов, представляет собой термодинамическую константу равновесия:

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

Если вспомнить прежнее значение величин pH и pOH, то легко получить выражение для ионного произведения воды в логарифмической форме:

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

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 pH чистой воды составляет, соответственно, 7,07, 7,00 и 6,07.

Таблица 2.3. Зависимость термодинамического ионного произведения воды от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$K_W^I, \text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$	$\text{p}K_W^I$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	14,45
18	$0,74 \cdot 10^{-14}$	14,13
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	14,00
30	$5,60 \cdot 10^{-15}$	13,25
100	$74 \cdot 10^{-15}$	12,13

В водных растворах диапазон значений pH составляет от 0 до 14, в 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 используют закон действующих масс (см. уравнение (2.5)). В общем случае, когда кислота HA нахо-



дана в равновесии с соответствующим ионообразием  $A^-$ , можно записать:



Константа этого равновесия называется *константой кислотности*:

$$K_S = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (2.21)$$

Для ионизации  $A^-$



Аналогичная константа (этой) принято называть *константой основности*:

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

Произведение этих констант равно ионному произведению воды:

$$K_S K_B = \frac{[A^-][H_3O^+][HA][OH^-]}{[HA][A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_W \quad (2.24)$$

В логарифмической форме:

$$pK_S + pK_B = pK_W \quad (2.25)$$

Рассмотрим для конкретизации на конкретном примере уксусной кислоты. Равновесие ее протонированной диссоциации описывается уравнением



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

$$pK_B(CH_3COO^-) = 14 - 4,75 = 9,25.$$

Константы кислотности и основности приводятся в таблицах. В приложении в табл. П.1 содержатся 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 слабые кислоты (очень слабые основания)	$pK_S < pK_S(H_3O^+) = -1,74$ ,
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)	$pK_S > pK_S(H_2O) = 15,74$ .

Очень сильные кислоты, такие, как хлорная ( $pK_s \approx -10$ ) или перхлоратоводородная ( $pK_s \approx -6$ ) 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 различить 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 нивелирующий эффект вода проявляет и по отношению к очень сильным окислителям. Такие ионы, как  $O^{2-}$ ,  $H^-$  или  $NH_2^-$ , в воде полностью превращаются в ион  $OH^-$ .

### Степень диссоциации кислот и оснований

Доля кислоты (основания), находящейся в растворе в виде ионов, представляет собой степень ее кислотной (соответственно, основной) диссоциации. Для ее расчета применим к кислотам и основаниям уравнение для степени диссоциации электролита (2.20). В соответствии с ним 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:

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

Например, для 0,01 M 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 кислоты

Пусть проанализируемая кислота  $\text{HA}$  диссоциирует в соответствии с уравнением (2.20). Для расчета  $\text{pH}$  ее раствора в общем случае следует применить также следующие:

$$\text{Закон действующих масс: } K_s = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}. \quad (2.21)$$

$$\text{Ионное произведение воды: } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \quad (2.19)$$

Закон сохранения массы

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

Закон сохранения заряда

$$\text{(уравнение электрической нейтральности): } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]. \quad (2.29)$$

Ионы  $\text{OH}^-$  появляются в растворе в результате автопротонизации воды. Поскольку раствор кислый, этим членом можно пренебречь (допускаем  $[\text{OH}^-] \approx 0$ ), и уравнение электрической нейтральности (2.29) упрощается:

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

Подставив 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 высчитать  $\text{pH}$  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  $\text{pH}$  — 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  $\text{pH}$ , кроме концентрации, зависит также от величины константы кислотной диссоциации.

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

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

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

*Диссоциация оснований*

Расчеты pH в растворах оснований выполняются аналогично. Диссоциация оснований 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:

$$\text{Закон действующих масс: } K_{11} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}. \quad (2.35)$$

Закон сохранения массы

$$(\text{уравнение материального баланса}): c_{11} = [B] + [BH^+]. \quad (2.36)$$

Закон сохранения заряда

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

Здесь также можно пренебречь активностью воды — 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  $[OH^-]$  мала, т.е.  $[OH^-] \ll c_{11}$ . Отсюда можно получить выражение, аналогичное (2.33):

*слабые основания:*

$$[OH^-] = \sqrt{K_{11}c_{11}}; \quad pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_{11} - \lg c_{11}). \quad (2.39)$$

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

*очень сильные основания ( $pK_{11} < -1$ )*

$$[OH^-] = c_{11}; \quad pH = 14 + \lg c_{11}. \quad (2.40)$$

Вычислим величину pH 0,01 М водного раствора аммиака по уравнению (2.39).

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(4,75 - \lg 1 \cdot 10^{-2}) = 10,63.$$

Для сильного основания той же концентрации величина pH составила бы 12,00.

*Диссоциация многоосновной кислоты*

В случае многоосновных кислот следует рассмотреть отдельные ступени их диссоциации и величины соответствующих констант. Возьмем для примера диссоциацию фосфорной кислоты:



и ее константы кислотности:

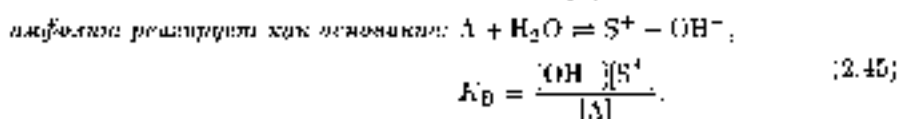
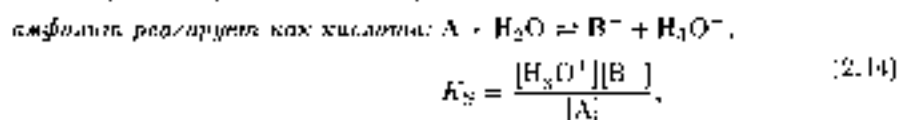
$$K_{S1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}, \quad K_{S2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}, \quad K_{S3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}.$$

Если для многоосновных кислот (оснований) последовательные константы кислотности (основности) различаются не менее чем на 2 единицы  $pK$ , то их можно рассматривать как одноосновные и учитывать диссоциацию только по соответствующей ступени.

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 полного расчета кислотности ионовных равновесий существует специальное компьютерное программное обеспечение на итерационных алгоритмах.

### Диссоциация амфолитов

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



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

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

$$\text{уравнение электронеutrальности: } [H_3O^+] + [S^+] = [OH^-] + [B^-]. \quad (2.47)$$

Если значения констант  $K_S$  и  $K_B$  не очень велики, можно приближенно принять равновесные концентрации формы  $A$  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

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

В зависимости от величин констант кислотности и основности амфолит в 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  $pI$ , при котором концентрации его кислотной и основной форм равны:

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

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

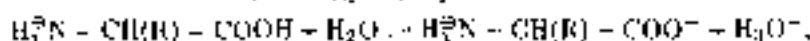
$$\text{pH}_{\text{iso}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{W}} + \text{p}K_{\text{a}} - \text{p}K_{\text{b}}) \quad (2.49)$$

Если вместо значения  $\text{p}K_{\text{b}}$  использовать значение  $\text{p}K_{\text{a}}'$  формы  $\text{S}^+$ , равную  $\text{p}K_{\text{W}} - \text{p}K_{\text{b}}$ , то изоэлектрическую точку можно найти как среднее арифметическое двух последовательных констант кислотности:

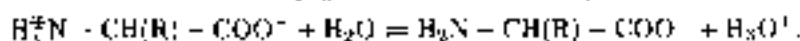
$$\text{pH}_{\text{iso}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{a}} + \text{p}K_{\text{a}}'). \quad (2.50)$$

Важность расчетов pH и значений коэффициентов проявления на примере кислотно-основных свойств  $\alpha$ -аминокислот — структурных единиц, из которых построены белки.  $\alpha$ -Аминокислоты существуют преимущественно в виде диптер-ионов — частиц, несущих одновременно и положительный, и отрицательный заряд.

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



$$K_{\text{a}1} = \frac{[\text{H}_2^+\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3^+\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COOH}]},$$



$$K_{\text{a}2} = \frac{[\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2^+\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-]}.$$

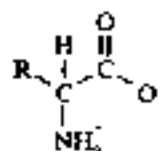
Значения электрохимических точек некоторых аминокислот приведены в таблице 2.4. При значении pH, равном  $\text{pH}_{\text{iso}}$ , наблюдается минимальная подвижность молекулы амфолита в электрическом поле. Рассчитать и величину  $\text{pH}_{\text{iso}}$ , как бы малой она ни была, можно используя для электрифорезического разделения аминокислот (раздел 5.4).

Таблица 2.4. Значения электрохимических точек некоторых  $\alpha$ -аминокислот

$\alpha$ -Аминокислота	R	$\text{p}K_{\text{a}1}$	$\text{p}K_{\text{a}2}$	$\text{pH}_{\text{iso}}$
глицин	H	2,34	9,60	5,97
аланин	$\text{CH}_3$	2,34	9,69	6,02
валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	2,32	9,62	5,96

### 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 депротонированной формы сероводорода —  $\text{S}^{2-}$ . Катионкообменные ионы металлов также протекает с участием лишь одной определенной формы лиганда.



R — остаток молекулы

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 Хэггини. 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 сопряженной формой B:



Из выражений для константы кислотности  $K_S$  и уравнения материального баланса можно получить следующие зависимости равновесных концентраций обеих форм от pH:

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

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

Прологарифмируем эти зависимости. pH-зависимость для *основной формы*:

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

pH-зависимость для *кислотной формы*:

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

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  $pH < pK_S$  в уравнении (2.54)  $10^{pH - pK_S} \gg 1$ , поэтому

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

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

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

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

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

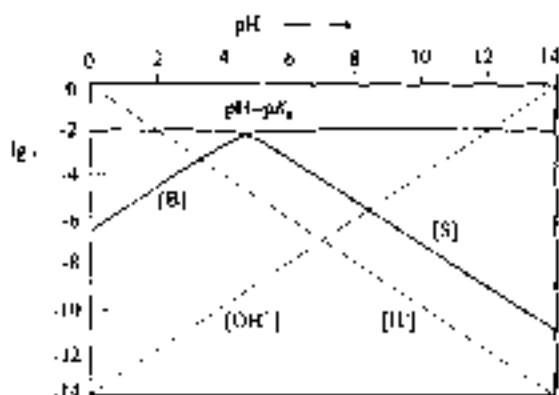
$$\lg[B] = \lg c_0 \quad \frac{d \lg[B]}{d pH} = 0.$$

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

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

При pH более высоких, чем  $pK_a$ , кривая для основной формы асимптотически приближается к горизонтальной прямой, а кривые для кислотной формы идут параллельно зависимости для концентрации  $[H^+]$ -ионов (рис. 2.1).

Рис. 2.1. Логарифмическая диаграмма для кислотно-основной пары уксусной кислота — ацетат-ион ( $pK_a = 4,75$ ) при общей концентрации  $c_0 = 0,11$  М.

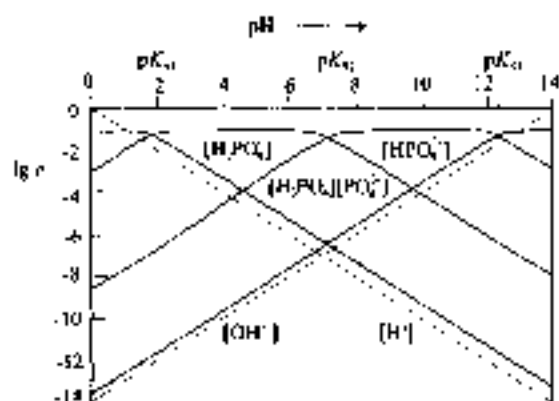


В точке пересечения кривых для кислотной и основной формы  $pH = pK_a$ , а концентрации обеих форм можно найти из уравнений (2.52) и (2.53):

$$[B] = [S] = \frac{c_0}{2} \quad \text{или} \quad \lg [B] = \lg [S] = \lg c_0 - 0,301.$$

На рис. 2.2 приведен пример логарифмической диаграммы для многоосновной (ортофосфорной) кислоты. Ее построение основано на ионизационных уравнениях (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 алгоритмы.

Рис. 2.2. Логарифмическая диаграмма для многоосновной кислоты ( $H_3PO_4$ , общая концентрация  $c_0 = 0,1$  М).





### Кислотно-основные буферы

Кислотно-основным буфером называется такая система, содержащая (приблизительно) постоянное значение рН при добавлении к ней кислот или оснований. Примером природной буферной системы может служить кровь. Значение рН крови, равное 7,4, поддерживается благодаря наличию в ней смеси  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$  и амфотерных белков плазмы. В химическом анализе используют буферные системы, способные поддерживать постоянство рН в ходе анализа. На целостию буферных систем основано и плавное изменение рН (формирование градиента рН) в заданных пределах при хроматографическом разделении.

*Кислотно-основные буферы представляют собой смеси компонентов кислотно-основной пары в близком соотношении*

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 слабого основания и его сопряженной катион-катиона — например,  $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ .

#### Расчет рН буферных растворов

Заменив в выражении константы кислотной диссоциации (2.21) равновесные концентрации частиц общими концентрациями кислотной  $c_a$  и основной  $c_b$  формы, получим уравнение Хендерсона — Хассельбаха для расчета рН буферного раствора:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_b}; \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_b}{c_a}. \quad (2.56)$$

Действие буферной системы можно всегда понизить путем приведения мысленного эквивалента (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 ( $\text{HAc}$ ) и 0,1 М ацетата натрия ( $\text{Ac}^-$ ). Для уксусной кислоты  $\text{p}K_a = 4,75$ .

- Исходное значение рН буферного раствора составляет:

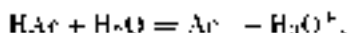
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75$$

Для буферных систем, состоящих из эквивалентных концентраций кислотной и основной форм, значение рН равно величине  $\text{p}K_a$  кислотной формы.

- *Добавление  $1 \cdot 10^{-2}$  М HCl:*

Если добавить  $1 \cdot 10^{-2}$  М хлористоводородной кислоты к титрой воде, содержащей буферными компонентами, изменение рН составит 2,00. В ацетатном же буферном растворе при этом будут протекать такие реакции:

кислотная диссоциация уксусной кислоты:



взаимодействие ацетат-ион с хлористоводородной кислотой:



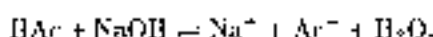
В результате реакция pH составит

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{Ac}^-} + c_{\text{HAc}}}{c_{\text{H}^+} + c_{\text{HAc}}} \approx 4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,86.$$

По сравнению с исходным значением величина pH увеличилась 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:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{Ac}^-} + c_{\text{NaOH}}}{c_{\text{H}^+} + c_{\text{NaOH}}} = 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,81.$$

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 исходное значение pH при добавлении 0,01 M кислоты. Рассмотрим понятие буферной емкости более подробно.

### *Буферная емкость*

*Буферная емкость есть мера способности буферного раствора противостоять сильной кислоте и основанию без существенного изменения pH.*

Буферная емкость зависит от концентраций компонентов буферной смеси. Буферную емкость  $\beta$  определяют как отношение концентрации добавленного к буферному раствору сильного основания к изменению pH раствора:

$$\beta = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{d\text{pH}}. \quad (2.57)$$

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:

$$\beta = -\frac{dc_{\text{H}^+}}{d\text{pH}}. \quad (2.58)$$

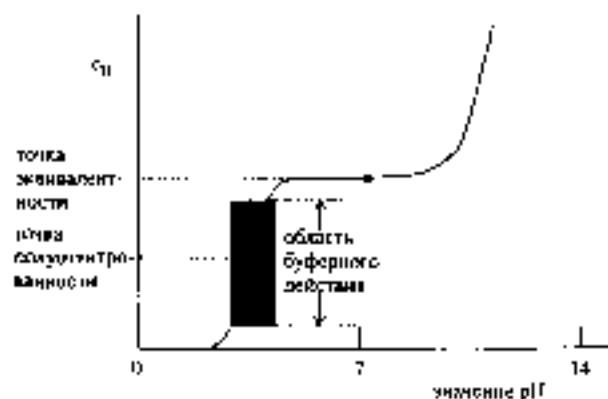


Рис. 2.5. Схематическое представление изменения pH буферного раствора при возрастании концентрации добавляемого основания  $c_B$  как меры буферной емкости.

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

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg[B] - \lg(c_0 - [B]),$$

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

$$\frac{d \text{pH}}{dc_B} = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2.3[B]} + \frac{1}{2.3(c_0 - [B])} = \frac{c_0}{2.3[B][S]}.$$

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.

$$\beta = 2.3 \frac{[H^+][S]K_s}{([H^+] + K_s)^2}. \quad (2.60)$$

Зависимость буферной емкости от pH для системы уксусная кислота – ацетат-ион приведена на рис. 2.4.

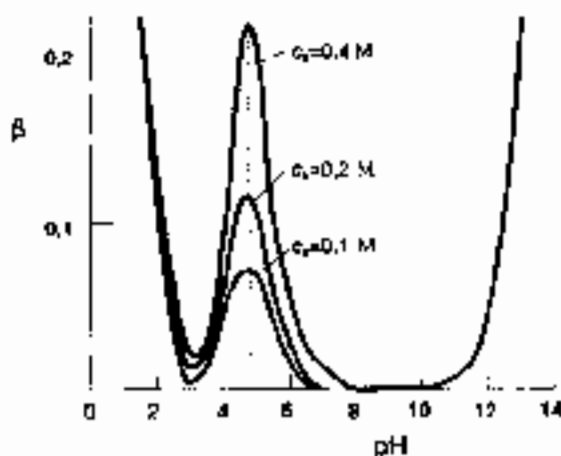
Из рис. 2.4 можно сделать следующие выводы.

- Максимальная буферная емкость достигается при значении pH равном  $\text{p}K_s$ . Для ацетатной буферной емкости это значение равно 4,75.
- Буферные растворы проявляют буферные свойства лишь при значениях pH близких точке максимальной буферной емкости. Практически эту область можно считать лежащей в диапазоне

$$\text{pH} = \text{p}K_s \pm 1.$$

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

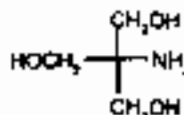
Рис. 2.4. Кривые буферной емкости для ацетатных буферных растворов различной концентрации.



### Применение буферных систем в анализе

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

Кроме того, буферы необходимы для поддержания как можно более постоянного значения pH при добавлении к раствору сильной кислоты или основания. Для этой цели часто используют многоосновные кислоты (лимонную, фосфорную) или их смеси. Из диаграммы распределения лимонной кислоты (рис. 2.5) видно, что цитратные буферные растворы обладают максимальной буферной емкостью вблизи значений pH 2,94, 4,14 и 5,82, равных соответствующим величинам  $pK_2$  лимонной кислоты.



Для поддержания pH в нейтральной области удобен трис-буфер на основе трис(оксиметил)-амина (табл. 2.5) ( $pK_2 = 8,07$ ).

Таблица 2.5. Примеры буферных систем

pH максимальной буферной емкости (область буферной емкости)	Компоненты буфера
4,01	фталевая кислота, гидрофталат калия
4,75	уксусная кислота, ацетат натрия
6,86	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
9,18	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
9,25	$\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{NH}_3$
от 2 до 6	лимонная кислота (содлево Стивенсону)
от 2,2 до 7	лимонная кислота, гидрофосфат натрия

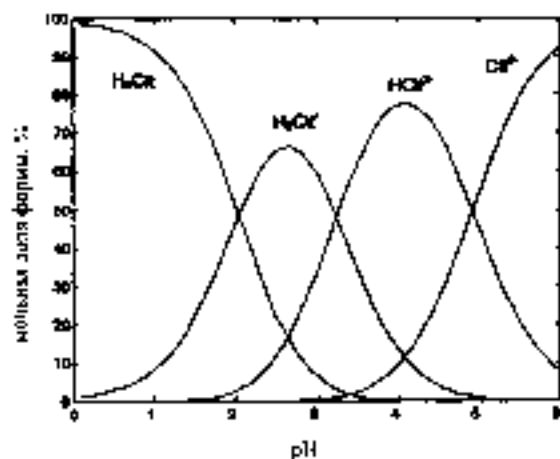


Рис. 2-6. Распределительная диаграмма для лимонной кислоты, применяемой в качестве буфера в области pH 2-6.

## Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование применяют для определения концентраций кислот и оснований. Для этого в анализируемый раствор кислоты (основания) добавляют раствор реагента, называемого титрантом — пероводород (соответственно, кислоты) известной концентрации до тех пор, пока определением веществ 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 оптимизации  $\tau$  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:

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

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

- В точке эквивалентности, при  $\tau = 1$ , среда нейтральная. Значения pH определяются процессом автопротонизации воды и могут быть рассчитаны из величины ионного произведения:

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

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

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

(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 концентрации 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 значения pH определяются концентрацией титруемого основания. В точке эквивалентности значения pH также определяются процессом автопротонизации воды и равно 7. После точки эквивалентности значения pH вновь определяются избытком титранта — в данном случае кислоты.

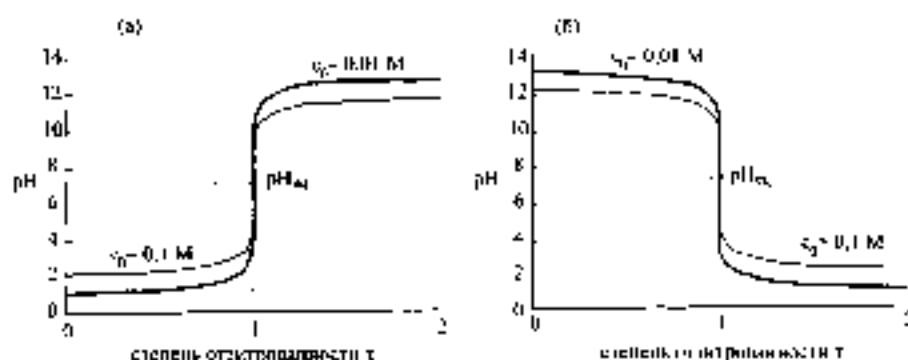


Рис. 2.6. (а) Кривые титрования слабой кислоты слабым основанием (0,1 и 0,01 М); (б) титрование сильного основания сильной кислотой (0,01 и 0,1 М)

**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.

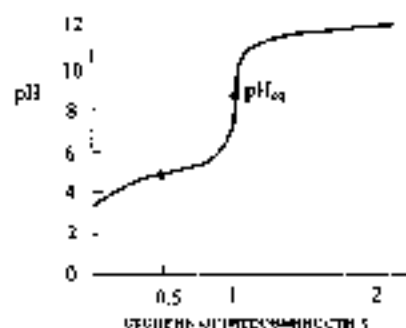


Рис. 2.7. Кривая титрования 0,01 М уксусной кислоты раствором 0,01 М NaOH.

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

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

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 кислоты. Величина pH рассчитывается по уравнению (2.39) для раствора слабого основания:

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

В рассматриваемом случае (рис. 2.7) pH равно 9,38.

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

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{c_0 - c'}{c'}.$$

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

В точке полуоттитрованности ( $\tau = 0,5$ ) значение pH равно  $\text{p}K_s$ :

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

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 точка эквивалентности лежит не в нейтральной, а в кислой области. Это важно знать для выбора индикатора.

Все основные положения, 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 хлоридоводородной кислоты. Соответствующие расчеты pH приведены в табл. 2.6. Точка эквивалентности в этом случае лежит в кислой области.

**Титрование многоосновных кислот.** Кислотно-основная диссоциация многоосновных кислот была рассмотрена ранее на примере ортофосфорной кислоты (уравнения (2.41)–(2.43)). Кривая титрования 0,1 M раствора  $H_3PO_4$  раствором едкого натра приведена на рис. 2.9. При достаточном разбавлении в последовательных значениях  $pK_2$  многоосновная кислота ведет себя как смесь соизменчивых одноосновных кислот.

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

Степень оттитрованности	Формула для расчета pH	Значение pH
$\tau = 0$	$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg c_0)$	10,63
$\tau = 0,5$	$pH = pK_w - pK_b$	9,25
$\tau = 1,0$	$pH = \frac{1}{2}(pK_2 + \lg c_0)$	5,63
$\tau > 1$	$pH = -\lg[(\tau - 1)c_0]$	—

Первая точка эквивалентности на рис. 2.9 соответствует оттитрованию фосфорной кислоты до  $H_2PO_4^-$ . При добавлении удвоенного количества NaOH достигается вторая точка эквивалентности, соответствующая оттитровке до  $HP_2O_4^{2-}$ . Третья точка эквивалентности находится в сильнощелочной области; практически о значении она не имеет. В точках с  $\tau = 0,5$  и 1,5 значения pH равны соответствующим величинам  $pK_2$  (см. рис. 2.2). Величины pH в точках эквивалентности равны

$$pH_{\text{eq}_1} = \frac{1}{2}(pK_{S_1} + pK_{S_2}), \quad pH_{\text{eq}_2} = \frac{1}{2}(pK_{S_2} + pK_{S_3}).$$

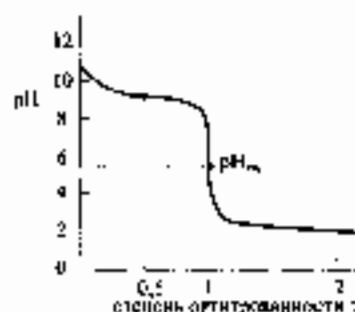


Рис. 2.8. Кривая титрования 0,01 M раствором аммиака 0,01 M раствором HCl.

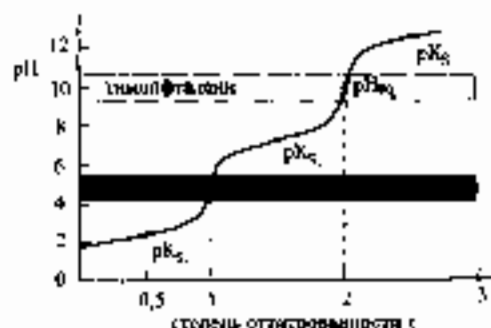


Рис. 2.9. Кривая титрования 0,1 M  $H_3PO_4$  раствором 0,01 M NaOH.



На рис. 2.9 приведены также области рН изменения окраски индикаторов. Для индикации первой точки эквивалентности (в кислой области) применяют индикатор бромкрезоловый зеленый, а второй точки — трифталевин. Принцип действия кислотно-основных индикаторов рассмотрен в следующем разделе.

### Кислотно-основные индикаторы

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

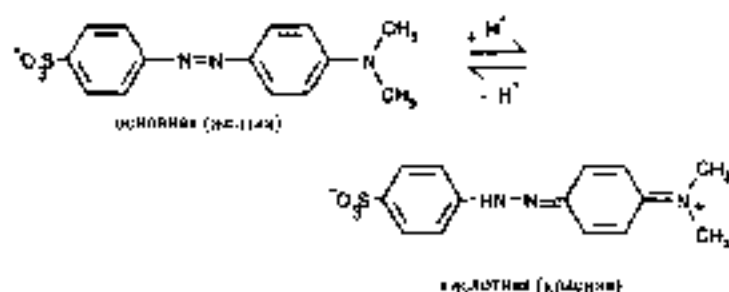
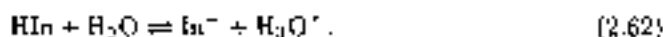


Рис. 2.10. Кислотная и основная формы метилового оранжевого.

На рис. 2.10 изображены формулы кислотной и основной форм индикатора метилового оранжевого. В общем случае между кислотной  $\text{HIn}$  и основной  $\text{In}^-$  формами индикатора существует кислотно-основное равновесие:



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

Отрицательной десятичной логарифм константы кислотности индикатора  $K_i$  называют показателем кислотности  $p_i$ . Из этой величины и формулы для расчета рН буферного раствора (2.56) можно получить выражение, характеризующее приближающуюся форму индикатора в растворе:

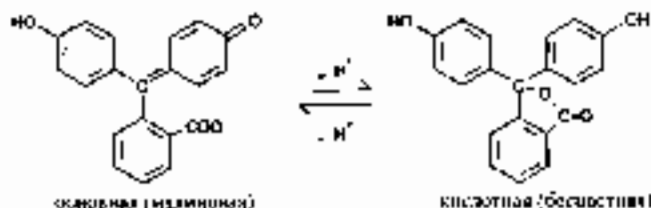
$$\text{pH} = p_i - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (2.64)$$

Из этого следует, что:

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

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

Рис. 2.11. Кислотная и основная формы трифенилметанового красителя фенилфталенин.



### Двухцветные индикаторы

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

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

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

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

Поскольку окраска форм индикатора может иметь разную интенсивность и по-разному восприниматься глазом, уравнение (2.65) приближенное. 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 фенилфталенина). Если обозначить общую концентрацию индикатора как  $c_{\text{In}}$ , то можно записать:

$$\text{pH} = \text{p}_i - \lg \frac{c_{\text{In}} - [\text{In}^-]}{[\text{In}^-]} \quad (2.66)$$

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

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

$$\text{pH} = \text{p}_i - \lg c_{\text{In}} + \lg [\text{In}^-]_x \quad (2.67)$$

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 строго выдерживать его рекомендуемое количество.

### Выбор индикатора

В табл. II.2 и табл. II.3 приложения приведены наиболее распространенные кислотно-основные индикаторы и их интервалы перехода окраски. Наряду с про-

стыми индикаторами используют и их специально подобранные смеси (смешанные индикаторы). Обычно в нейтральной среде они имеют серую окраску.

При выборе индикатора можно руководствоваться следующими практическими правилами.

При титровании сильных кислот (оснований) слабыми основаниями (кислотами) можно использовать любые индикаторы, изменяющие окраску в интервале рН от 4 до 10.

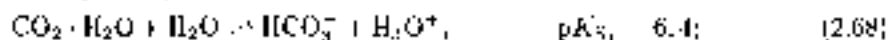
При титровании слабых кислот сильными основаниями необходимо использовать индикаторы, изменяющие окраску в щелочной среде.

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

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

### Мешающее влияние диоксида углерода

Следует учитывать, что вода может содержать растворенный  $\text{CO}_2$ , придающий ей в водном растворе свойства слабой кислоты:



Наличие растворенного  $\text{CO}_2$  создает проблемы в случаях, если титрование эквивалентно в щелочной среде. При титровании слабого основания сильной кислотой результаты оказываются заниженными, поскольку часть титруемого основания связывается углекислой кислотой.

При титровании кислоты основанием результаты оказываются 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,  $\text{NaOH}$ ). В этом случае при титр снижается, поскольку часть щелочи переходит в ион  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Чтобы избежать помех со стороны растворенного  $\text{CO}_2$ , воду для приготовления растворов для титрования следует предварительно прокипятить. Тем более, когда это возможно, следует использовать индикатор, изменяющий окраску в кислой среде.

### Примеры практического применения

Многочисленные практические аспекты кислотно-основного титрования включают в себя, в частности, вопросы, связанные с *применимостью стандартных растворов и их стандартизацией* (точнее определением 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  $\text{NaOH}$  можно легко оттитровать такие кислоты, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (по первой ступени). Так же легко можно оттитровать растворы  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  или  $\text{NH}_3$  раствором  $\text{HCl}$ .

Определение суммарного содержания кислот или оснований — необходимая процедура при оценке качества вод (германский стандарт DIN 38 469/117 по потреблению воды кислот и щелочей). Расход кислоты либо щелочи определяется, титруя пробу воды растворами HCl и NaOH с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином, соответственно. Вода в воде содержатся только слабые электролиты, следовательно отчетливый переход окраски. При наличии же слабых электролитов (таких, как угольная кислота) переход окраски размыт. В этих случаях необходимо титровать воду до строго определенного значения pH — 4,3 в кислой и 8,2 в щелочной среде.

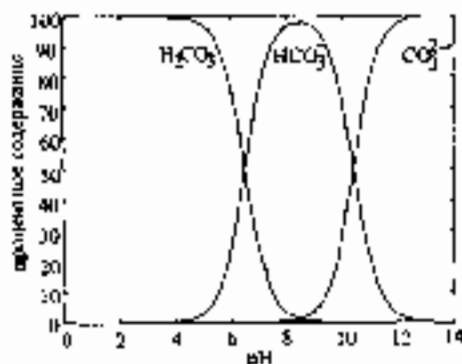
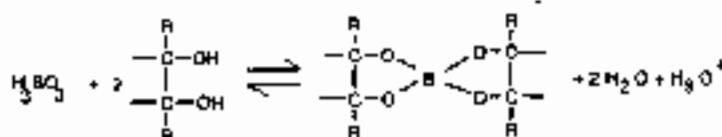


Рис. 2.9. Зависимость от pH относительных концентраций форм угольной кислоты, рассчитанных по уравнениям (2.68) и (2.69).

При титровании очень слабых кислот или оснований изменение pH вблизи точки эквивалентности весьма незначительно. В таких случаях применяют специальные присадки, с которыми мы познакомимся на примерах определения борной кислоты и иона аммония.

### Определение борной кислоты

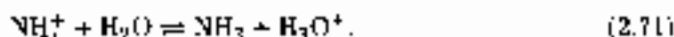
Борная кислота является очень слабой одноосновной кислотой с  $pK_3 = 9,3$ . Прямое определение столь слабых кислот невозможно. Однако борную кислоту можно превратить в кислоту средней силы путем комплексообразования с многоатомными спиртами, например, маннитом:



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

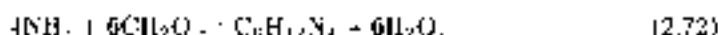
### Определение иона аммония

Величина  $pK_3$  иона  $\text{NH}_4^+$  составляет 9,25 (табл. П.1 приложения):



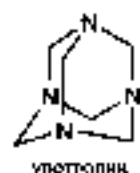
Для увеличения силы иона аммония как кислоты титрование проводят в присутствии избытка формальдегида, смещаясь равновесие (2.71) вправо за счет

взаимодействию с аммиаком по реакции

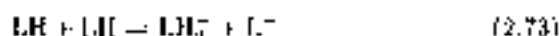


При этом образуется гексаметилентетрамин (уретролин) — вещество, в виде тетраэдричной действующее как буфер.

### Титрование в неводных растворителях



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



Ионы  $\text{LH}_2^+$  и  $\text{L}^-$ , возникающие в результате автопротолиза, называются соответственно катион и анион. Константы автопротолиза  $K_{\text{LH}}$  для различных растворителей приведены в табл. 2.7.

При титровании в неводных растворителях может наблюдаться явление, свойственное водным растворам и называемый эффектом выравнивания кислотно-основных свойств сильных кислот (оснований). В неводных же растворах слабые кислоты могут окисляться окислителями. Так, кислоты, в виде родония себя как сильные (и следовательно, нерасличимые по кислотно-основным свойствам), в ледяной уксусной кислоте имеют следующие значения  $pK_{\text{S}}$ :

$\text{HClO}_4$ ,	$pK_{\text{S}} = 4,87$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,	$pK_{\text{S}} = 7,24$
$\text{HCl}$ ,	$pK_{\text{S}} = 8,55$

Таблица 2.7. Константы автопротолиза  $K_{\text{LH}}$  неводных амфипротонных растворителей.

$\text{LH} = \text{LH}_2^+ + \text{L}^-$	Температура, °С	$K_{\text{LH}}$ , $\text{mol}^2\text{L}^{-2}$
$2\text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	33	$10^{-24}$
$2\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$	25	$10^{-17}$
$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	22	$10^{-14}$
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	25	$10^{-13}$
$2\text{HCOOH} = \text{HCOOH}_2^+ + \text{HCOO}^-$	25	$10^{-12}$

По отношению же к слабым кислотам выравнивающий эффект проявляет как раз ледяная уксусная кислота. Этот эффект можно использовать для титрования тех слабых оснований, которые в водном растворе вообще не титруются по аммиаку. В ледяной же уксусной кислоте они становятся сильными и могут быть оттитрованы, например, раствором  $\text{HClO}_4$ . Конечную точку эквивалента в этих случаях устанавливают также с помощью соответствующих окрашенных индикаторов либо потенциометрически.

Очень слабые кислоты, такие, как угольная или фосфорная, можно оттитровать в среде диметилаформамида или диметилсульфоксида. Индикатором 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 величина рН изменяется, 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 гравиметрии и осадительном титровании. Сначала мы рассмотрим теоретические основы реакций осаждения.

### Описание равновесий осаждения

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



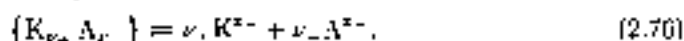
Важнейшей характеристикой малорастворимого соединения является произведение растворимости — константа приведенного выше равновесия:

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

(приведено выражение константы концентрации)

### Концентрационное и термодинамическое произведение растворимости

В общем случае равновесие образования осадка можно записать как



где  $\nu_+$ ,  $\nu_-$  — стехиометрические коэффициенты при катионе  $\text{K}^{z_+}$  и анионе  $\text{A}^{z_-}$ ;

$z_+$ ,  $z_-$  — заряды катиона и аниона

Если выражение закона действующих масс записать с использованием активностей ионов, т.е. приравняв их концентрации к коэффициентам активности, то получим *термодинамическое произведение растворимости*:

$$K_L^T = a_{\text{K}}^{\nu_+} a_{\text{A}}^{\nu_-} = f_{\text{K}}^{\nu_+} f_{\text{A}}^{\nu_-} [\text{K}^{z_+}]^{\nu_+} [\text{A}^{z_-}]^{\nu_-}. \quad (2.77)$$

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

$f_{\text{K}}$ ,  $f_{\text{A}}$  — 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:

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

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

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

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 0,01M растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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 Льюнса:

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

Здесь  $A$  — константа. Детальное обсуждение физической модели, положенной в основу этого уравнения, можно найти в учебниках по физической химии. Аналитiku 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 используемых в анализе мало растворимых соединений приведены в табл. 2.8 и табл. П.4 приложения.

Таблица 2.8. Произведения растворимости некоторых мало растворимых соединений.

Соединение	$K_L$	$pK_L$
$\text{BaSO}_4$	$1,09 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$	9,96
$\text{AgCl}$	$1,78 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$	9,75
$\text{PbCl}_2$	$3,4 \cdot 10^{-26} \text{ моль}^3 \text{ л}^{-3}$	27,5
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$2 \cdot 10^{-12} \text{ моль}^3 \text{ л}^{-3}$	11,7
$\text{CdS}$	$\approx 10^{-26} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$	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 веществ 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.

Равновесные концентрации катиона и аниона малорастворимого соединения связаны с его растворимостью следующим образом.

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

Подставляя эти концентрации в выражение произведения растворимости, получим:

$$K_L = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} c_{\text{на}}^{\nu_+ + \nu_-}. \quad (2.31)$$

Отсюда можно рассчитать растворимость:

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

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<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:*

$$K_L = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}], \quad c_{\text{на}} = \frac{1}{2} [Ag^+] = [CrO_4^{2-}],$$

$$c_{\text{на}} = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} = 7,91 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Растворимость хромата серебра равна концентрации ионов CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в его насыщенном растворе. Концентрация ионов Ag<sup>+</sup> в таком растворе в два раза выше, т. е. 1,59 · 10<sup>-4</sup> М.

### Степень осаждения

Полноту выпадения осадка характеризует *степень осаждения*  $\sigma$  — отношение количества вещества, выпавшего в осадок, к исходному его количеству в растворе. Последнее можно рассчитать как произведение исходной концентрации вещества на объем раствора, а количество вещества, выпавшего в осадок, — по разности:

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

где  $c_0 V_0$  — исходное количество вещества в растворе,

$c' V'$  — количество вещества, оставшегося в растворе после осаждения.



**Пример.** Какова степень осаднения серебра из 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  после добавления к нему равного объема 0,1 М раствора  $\text{HCl}$ ?

Концентрации серебра, остающегося в растворе, найдем из приведенной растворимости:

$$c' = c_{\text{св}} = \sqrt{K_{\text{L}}} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

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

$$\alpha = 1 - \frac{1,33 \cdot 10^{-6} \cdot 2}{0,1 \cdot 1} = 0,9997.$$

Полнота осаднения 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 или ионной соли. Однако в аналитической практике часто встречаются случаи, когда положение этого равновесия классифицируется также под воздействием ионов, участвующих либо непосредственно в нем, либо в других равновесиях таких, как комплексообразование. Соответственно, различают эффекты, вызванные *одновалентными* ионами и *посторонними* ионами.

#### Влияние одновалентного иона

Растворимость малорастворимого соединения понижается в присутствии избытка иона, входящего в его состав. Мы видели, что в чистом водном растворе  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  концентрация иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  составляет  $7,94 \cdot 10^{-3}$  М. Посмотрим, как она изменится в результате добавления ионов  $\text{Ag}^+$  в концентрации 0,1 М. Из приведенной растворимости хромата серебра

$$K_{\text{L}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \quad (2.53)$$

найдем:

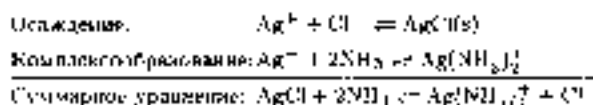
$$c_{\text{св}} = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{L}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{0,1^2} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

При расчете мы преобрекли ту часть ионов  $\text{Ag}^+$ , 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.

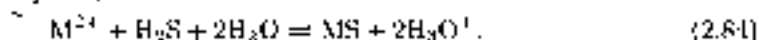


Количественное описание этого процесса будет рассмотрено в разделе 2.4, посвященном комплексообразованию.

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

При взаимодействии сероводорода с катионами металла происходят следующие взаимосвязанные процессы.

*Общие уравнения реакции:*



*Отдельные реакции*



Из соответствующих констант равновесий:

*Произведение растворимости:*

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

*Константы кислотности сероводорода:*

$$K_{S_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (2.89)$$

$$K_{S_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad (2.90)$$

Выражение для растворимости в этом случае имеет следующий вид:

$$c_{\text{M}} = [M^{2+}] = [S^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (2.91)$$

Если выразить равновесные концентрации  $[\text{HS}^-]$  и  $[\text{H}_2\text{S}]$  через  $[S^{2-}]$  из уравнений (2.89) и (2.90) и подставить их в (2.91), получим:

$$c_{\text{M}} = [S^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{S_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{S_1}K_{S_2}} \right) \quad (2.92)$$

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

$$c_{\text{M}} = \sqrt{K_L \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{S_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{S_1}K_{S_2}} \right)} \quad (2.93)$$

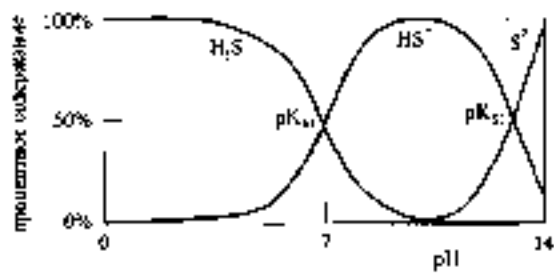


Рис. 2.12. Диаграмма распределения основных форм сероводорода в водном растворе.

приближении непосредственно рассмотрели зависимость 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 уменьшением pH равновесная концентрация иона  $S^{2-}$ , необходимого для осаждения, уменьшается, что снижает степень осаждения.

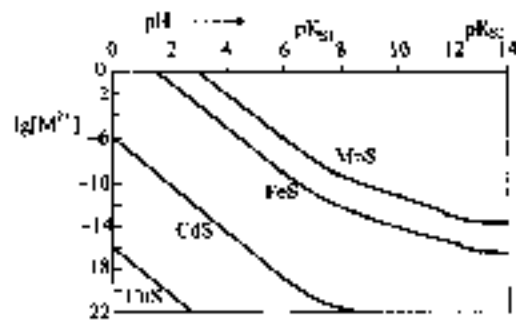


Рис. 2.13. Логарифмичная диаграмма, иллюстрирующая зависимость полноты осаждения сульфидов различных ионов металлов от pH.

Мы видим, что если, как в рассматриваемом случае, ион осадка (сульфид-ион) способен протонироваться, то растворимость зависит уже не только от величины *принципиальной 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

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  $1 \cdot 10^{-6}$  M. Как видно из рис. 2.13, для достижения полноты осаждения сульфидов меди, кадмия, железа и марганца необходимы значения pH, приведенные ниже.

- CuS ( $pK_L \approx 44$ ) осаждается при любых pH;
- CdS ( $pK_L \approx 22$ ) при pH  $\geq 0$ ;
- FeS ( $pK_L \approx 18$ ) при pH  $\geq 4.5$ ;
- MnS ( $pK_L \approx 13$ ) -- при pH  $\geq 6$ .

Для расчета растворимости су-

льфидов металлов в зависимости от pH можно использовать следующие выражения:

примем реакцию осаждения:  $\nu_+ M^{z+} + \nu_- OH^- = M_{\nu_+} (OH)_{\nu_-}$  ; (2.94)

произведем растворимости:  $K_L = [M^{z+}]^{\nu_+} [OH^-]^{\nu_-}$  ; (2.95)

растворимость (при  $\nu^- = 1$ ):  $\alpha_{\nu_+} = [M^{z+}]^{\nu_+} = \frac{K_L}{[OH^-]^{\nu_-}} = \frac{K_L [H_3O^+]^{\nu_-}}{K_W^{\nu_-}}$  . (2.96)

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

## 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, группой для *сероводородной кислоты*, образующие малорастворимые хлориды с  $pK_1$  от 17,66 для  $Hg_2Cl_2$  до 4,77 для  $PbCl_2$  (см. табл. П.4 приложения). Затем осаждают катионы *сероводородной группы*, имеющие значения  $pK_1$  сульфидов выше 25, в сильнокислой среде. Катионы, для сульфидов которых  $pK_1$  меньше 25, составляют *группу сульфидов аммония*; их отделяют в аммиачной среде. Предварительно действием аммиачно-аммонийного буферного раствора осаждают малорастворимые гидроксиды трехвалентных ионов *группы аммония*. Для этих гидроксидов значения  $pK_1$  выше 30. В последнюю очередь отделяют малорастворимые карбонаты катионов щелочноземельных металлов, входящих в *группу карбоната аммония*. При этом магний остается в растворе вместе с калием и натрием. Для этих ионов группового реагента нет.

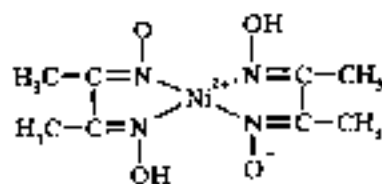
Таблица 2.9. Сероводородная схема разделения катионов металлов.

Катионы	+HCl	+H <sub>2</sub> S	+NH <sub>3</sub>	+[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S]	+[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]
Ag <sup>+</sup>	AgCl				
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				
Pb <sup>2+</sup>	PbCl <sub>2</sub>				
Hg <sup>2+</sup>		HgS			
Cu <sup>2+</sup>		CuS			
Sn <sup>2+</sup>		SnS			
Bi <sup>3+</sup>		Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
As <sup>3+</sup>		As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
Sb <sup>3+</sup>		Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
Sn <sup>4+</sup>		SnS			
Fe <sup>3+</sup>			Fe(OH) <sub>3</sub>		
Cr <sup>3+</sup>			Cr(OH) <sub>3</sub>		
Al <sup>3+</sup>			Al(OH) <sub>3</sub>		
Mn <sup>2+</sup>				MnS	
Zn <sup>2+</sup>				ZnS	
Co <sup>2+</sup>				CoS	
Ni <sup>2+</sup>				NiS	
Ba <sup>2+</sup>					BaCO <sub>3</sub>
Sr <sup>2+</sup>					SrCO <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>					CaCO <sub>3</sub>
Na <sup>+</sup>					
K <sup>+</sup>					
Mg <sup>2+</sup>					Mg <sup>2+</sup>

## Гравиметрический метод анализа

Гравиметрический — классический метод анализа, в ходе которого определяемое вещество выводится из раствора в виде малорастворимого осадка. Затем осадок подвергается необходимой обработке и высушивается, а из полученного остаточного массы находят содержание определяемого компонента.

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



Комплекс никеля с диметилацетионом

Если осадок перед высушиванием прокаливается (как, например, гидроксиды металлов —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), то его отфильтровывают через бумажные фильтры. Для отделения кристаллических осадков ( $\text{BaSO}_4$  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.

Таблица 2.10. Примеры гравиметрического определения элементов.

Элемент	Осадочная форма	Гравиметрическая форма
Pb	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbSO}_4$
Sr	$\text{SrCO}_3$	$\text{SrCO}_3$
Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Cr	$\text{BaCrO}_4$	$\text{BaCrO}_4$
Zn	$\text{ZnS}$	$\text{ZnO}$
Ni	$\text{Ni}(\text{диметилацетион})_2$	$\text{Ni}(\text{диметилацетион})_2$

Гравиметрический метод очень трудоемок. В настоящее время его применяют лишь в тех случаях, когда требуется с высокой точностью определить содержание основного компонента, например, при определении концентрации стандартных растворов редких металлов.

## Осадительное титрование

В титриметрические реакции осаждения играют очень важную роль, в частности, в анализе объектов окружающей среды при определении содержания адсорбируемых (АОХ) и экстрагируемых (ЕОХ) 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 прямой титровки

Рассмотрим прямую титровку 0,01 М раствора  $\text{Cl}^-$  0,1 М раствором  $\text{AgNO}_3$  (рис. 2.14). Для ее построения необходимо выполнить следующие расчеты.

- В каждой точке прямой значение  $p\text{Ag}$  (то есть величина  $-\lg[\text{Ag}^+]$ ) определяется тем количеством ионы серебра в растворе отсутствует. После добавления порцией же капли титранта в титруемый раствор устанавливается равновесие осадок-раствор. В пользу выражения прикладной растворимости (2.78), можно рассмотреть равновероятные концевые грани ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ag}^+$  в области  $0 < \tau < 1$ :

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

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

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_L}{c_0} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ M}, \quad p\text{Ag} = 7,75$$

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

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_L} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \quad p\text{Ag} = 4,87. \quad (2.98)$$

- При стехиометрическом соотношении  $\tau = 1$  концентрация ионов серебра определяется количеством титранта. Поэтому

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

На рис. 2.14 нулевой линией изображены также кривые титрования 0,01 М раствора  $\text{I}^-$ . Расчеты made с использованием величины  $pK_L$  для иодида серебра, равной 11,06, значений  $p\text{Ag}$  вблизи начальной точки и в точке эквивалентности составляют 11,08 и 8,01, соответственно. Чем больше величина  $pK_L$ , тем больше и скачок на кривой титрования вблизи точки эквивалентности.

### Осциллометрические индикаторы

Непрерывную индикацию в ходе осадительного титрования можно осуществлять потенциометрическим методом с использованием конъюгативных электродов (рис. 1.3).

В основе классических методов с визуальной индикацией лежит образование окрашенного осадка. Окрашивающее вещество или изменение цвета продукта реакции наблюдается при использовании адсорбционных индикаторов таких, как родан или флуоресцин.

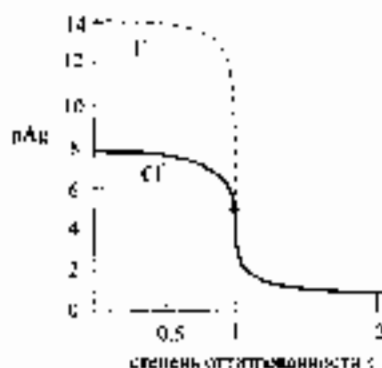
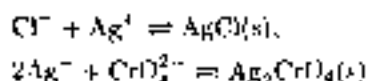


Рис. 2.14. Кривые титрования 0,01 М раствором  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  0,1 М раствором  $\text{Ag}^+$

*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 следующих реакций:

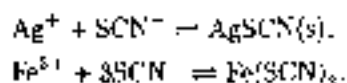


При добавлении ионов серебра сначала образуется осадок  $\text{AgCl}$ . После того, как весь хлорид серебра выпадет, концентрация ионов серебра в растворе повышается до значения, необходимого для выпадения осадка хромата. При этом окраска осадка изменяется с белой на красно-коричневую.

Этот метод применим и для определения бромидов. Иониды 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  $\text{Fe(III)}$ , окрашенного в интенсивный красный цвет:



Образование роданида железа происходит в момент, когда все серебра оттитровано.

## 2.4. Реакции комплексообразования — не только для определения жесткости воды

О важности реакций комплексообразования в химическом анализе глгодегательствует хотя бы их использование в аналитическом и количественном титровании. С помощью любой из этих реакций можно определить абсолюте сумму суммарных показателей таких, как жесткость воды, обусловленную наличием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Кроме того, реакции комплексообразования используют для обогащения анализируемых элементов в атомной спектроскопии, для разделения аналитических соединений 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 центрального иона с лигандами. Уравнение образования комплекса из катиона металла  $\text{M}^{n+}$  и анионных лигандов  $\text{L}^-$  записывается следующим образом



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

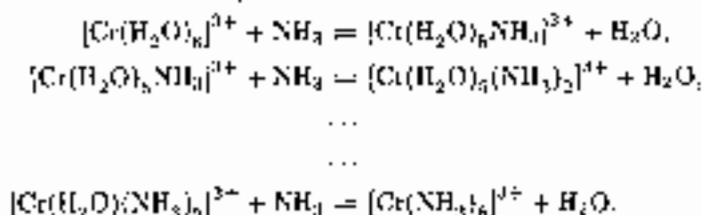
### Типы комплексных соединений

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

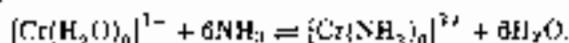
#### Монодентатные лиганды

Типичными монодентатными лигандами являются нейтральные молекулы  $H_2O$  или  $NH_3$ . Поскольку ионы металлов в водных растворах изначально существуют в виде аква-ионов, реакция комплексообразования 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 гексаамин-комплекса:

*Ступенчатое комплексообразование:*



*Суммарное 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, диэтиламин, пиридин, другие амины и т. д.

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

#### Полидентатные (хелатообразующие) лиганды

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



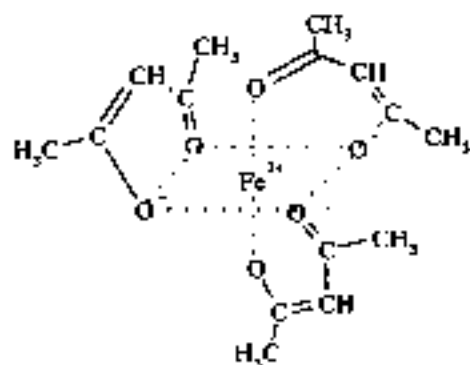
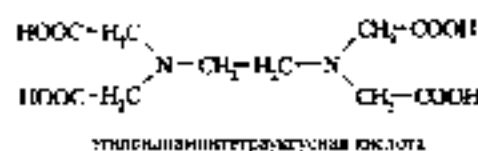


Рис. 2-16. Структура трис-оксалатоферратного хелатного комплекса железа (III).

К лигандам, образующим преимущественно широкые желтые комплексы, относят, например, оксалат-ион. Так, с ионами железа он образует трис-оксалатоферрат(III)-ион  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . Примером желтого хелатного комплекса может служить положительно заряженный трис-комплекс  $\text{Fe}^{2+}$  с 1,10-фенантролином (см. табл. 3.23 в разделе 3.3.2).



Особенно устойчивые широкочелные структуры образуются в комплексах с α-аминополикарбоновыми кислотами, примерами представлением которых является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Такие комплексы называют хелатными (табл. 2.13 и рис. 2.17).

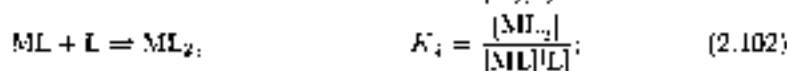
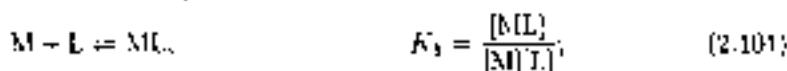
## Устойчивость комплексов

Для количественного образования равновесий комплексообразования запишем (игнорируя заряды) уравнение реакции комплексообразования между ионом металла  $M$  и лигандом  $L$ :

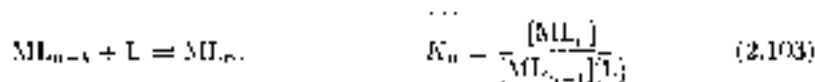


Константа этого равновесия, записанная в соответствии с законом действующих масс, характеризует термодинамическую *устойчивость* комплекса. Константы, характеризующие присоединение отдельных молекул лиганда по ступеням, называются ступенчатыми и обозначаются символом  $K$ . Константы, описывающие одномоментное присоединение нескольких молекул лиганда к центральному иону, называются *общими* и обозначаются  $\beta$ .

*Ступенчатые константы устойчивости:*

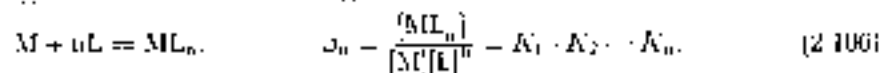
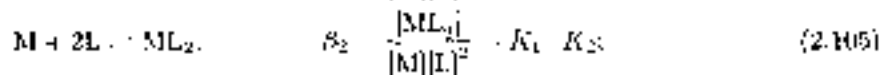
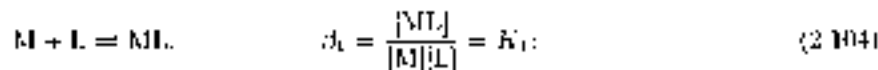


...

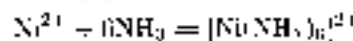


С увеличением числа координационных лигандов комплексообразующая способность центрального иона уменьшается. Уменьшаются и значения ступенчатых констант устойчивости. Это явление (на примере аммиачных комплексов никеля) иллюстрирует табл. 2.11.

*Общие константы устойчивости:*



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



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

Рассчитываемые здесь концентрационные константы устойчивости можно непосредственно использовать только в случаях, когда процесс комплексообразования не осложнен какими-либо побочными реакциями, такими, как образование осадков, окислительно-восстановительные, обмен лигандов или кислотно-основные. Для учета побочных реакций вводят концентрационные *условные константы*. Расчеты при обычных реакциях начнем со случая, когда наряду с комплексообразованием происходит образование малорастворимого соединения.

**Таблица 2.11.** Логарифмы по десятичным логарифмам устойчивости аммиачных комплексов

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
$[Ni(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$		1,39
$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_5]^{2+}$		0,75
$[Ni(NH_3)_5]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$		0,63

## 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

$$K_L = [M]^{v_M} [A]^{v_A} \quad (2.107)$$

можно видоизменить следующим образом:

$$K_L' = [M']^{v_M} [A']^{v_A} = \alpha_M^{v_M} \alpha_A^{v_A} K_L, \quad (2.108)$$

где  $K_L'$  есть *видовое произведение растворимости*, а  $[M']$  и  $[A']$  — суммарные концентрации всех равновесных форм катиона металла и аниона. Коэффициенты побочных реакций  $\alpha_M$  и  $\alpha_A$  характеризуют степень притяжения побочных реакций с участием иона металла и аниона, соответственно.

Коэффициенты побочных реакций представляют собой отношения 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 рассчитать растворимость при притяжении комплексообразования:

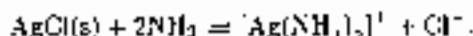
$$[M'] = v_M c_{\text{ос}} \quad [A'] = v_A c_{\text{ос}}$$

Отсюда

$$c_{\text{ос}} = \sqrt[v_M + v_A]{\frac{K_L \alpha_M^{v_M} \alpha_A^{v_A}}{v_M^{v_M} v_A^{v_A}}}. \quad (2.109)$$

*Пример.* Концентрация  $\text{AgCl}$  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  $1 \text{ M}$ . Как изменится растворимость осадка?

*Уравнение реакции:*



Анион  $\text{Cl}^-$  не вступает в побочные реакции, поэтому  $\alpha_A = 1$ . 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:

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[\text{Ag}']}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 = 1 + 10^{3,2} \cdot 1 + 10^{7,0} \cdot 1^2 = 1,07 \cdot 10^7.$$

Отсюда растворимость равна

$$s_{\text{св}} = \sqrt[4]{K_{\text{л}} \cdot 1,07 \cdot 10^{-7}} = 4,37 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

В присутствии едкая растворимость возрастала более чем в 3000 ( $4,37 \times 10^{-2} / 1,33 \cdot 10^{-5}$ ) раз.

### Сочетание с кислотно-основными реакциями

При рассмотрении побочных реакций с участием иона металла и лиганда необходимо учитывать и возможность кислотно-основных реакций. Сочетание реакций комплексообразования с кислотными основными реакциями мы рассмотрим на простейшем весьма важном примере — образовании ионов металлов раствором четырехвалентной *эделландициклогетараздресной* кислоты (ЭДГК).

Для краткости будем обозначать ЭДГК как  $\text{H}_4\text{Y}$ . Комплексообразование двухвалентного иона металла с анионом ЭДГК протекает по уравнению



При этом образуется только комплекс состава 1 : 1. Запишем для него (в отсутствие зарядов) выражение концентрационной

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

и условной константы устойчивости

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

Здесь  $[\text{M}]$  — суммарное содержание всех форм металла, не связанных с  $\text{Y}$ , а  $[\text{Y}']$  — суммарное содержание всех форм ЭДГК, не связанных с металлом.

Триониды *эделландициклогетараздресной* кислоты с участием иона металла являются образующие (то гидроксиды, а также комплексы с всевозможными лигандами, например, входящими в состав буферного раствора). Например, для аммиачного раствора цинка можно записать

$$[\text{M}] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^{+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + \dots$$

Используя значения *констант устойчивости* ионов цинка с гидроксид-ионами и другими лигандами, можно выразить коэффициент побочных реакций для иона металла

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}^{2+}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta'_1[\text{NH}_3] + \dots \quad (2.113)$$

где

$$\beta_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})^{+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]}, \quad \beta'_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]}.$$

Чтобы выразить *общую концентрацию*  $\text{Y}$ , не связанную с цинком, надо принять во внимание возможность связывания аниона ЭДГК с другими катионами. В частности, всегда необходимо учитывать протонирование ЭДГК:

$$[\text{Y}'] = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$$

Для расчета коэффициента побочных реакций  $\alpha_Y$  вместе констант кислотности ЭДТА удобно использовать константы связывания протонов:

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

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 (формула (2.113) и (2.114)) выразим условную константу устойчивости следующим образом:

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

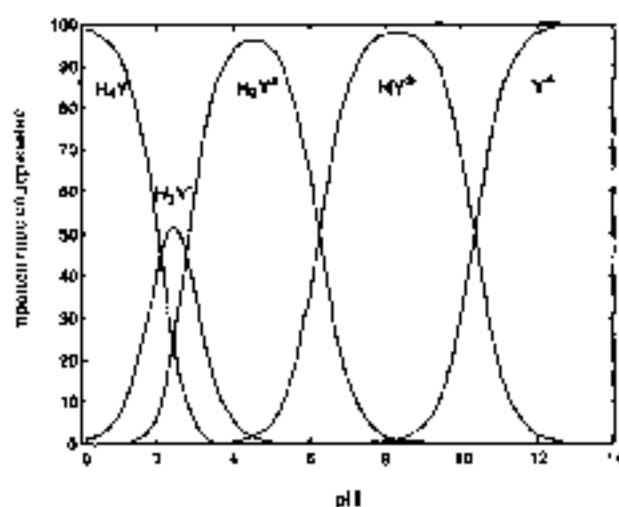


Диаграмма распределения форм ЭДТА, рассчитанная с использованием значений констант связывания протонов  $\beta_{H,1} = 10^{6.34}$ ,  $\beta_{H,2} = 10^{10.26}$ ,  $\beta_{H,3} = 10^{17.82}$ ,  $\beta_{H,4} = 10^{24.40}$ .

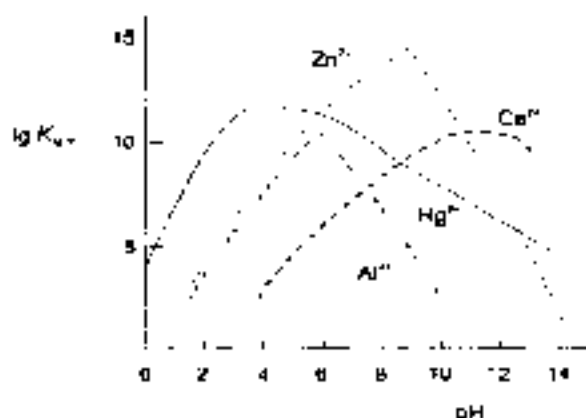
Поскольку коэффициенты побочных реакций, в соответствии с их определениями, всегда не меньше единицы, условные константы устойчивости всегда не превышают концентрационные. Константы устойчивости многих ионов металлов с ЭДТА приведены в табл. 2.12. При взаимодействии ионов металлов с ЭДТА образуются исключительно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

Зависимость условных констант устойчивости от pH показана на рис. 2.16 на примере комплексов  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Al^{3+}$  с ЭДТА. При расчете этих величин использовались коэффициенты побочных реакций для аниона ЭДТА  $\alpha_Y$  по 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 значений концентрационных констант связана с тем, что одновалентное существование металла в форме исключительно аква-иона, а лиганда — в полностью депротонированной форме в этих и тех же условиях невозможно.

**Таблица 2.12.** Константы устойчивости комплексов с ЭДТА при 20°C и ионной силе  $I = 0,1 \text{ M}$  ( $\text{KNO}_3$ ).

Катион	Комплекс	$\lg K$	Катион	Комплекс	$\lg K$
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgY}^{2-}$	8,69	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{EuY}^-$	15,9
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaY}^{2-}$	10,69	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{CeY}^-$	15,09
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{SrY}^{2-}$	8,63	$\text{Eu}^{2+}$	$\text{EuY}^-$	17,35
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaY}^{2-}$	7,76	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{GdY}^-$	17,37
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlY}^-$	16,13	$\text{La}^{3+}$	$\text{YbY}^-$	19,51
$\text{Ga}^{3+}$	$\text{GaY}^-$	20,25	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbY}^{2-}$	18,04
$\text{In}^{3+}$	$\text{InY}^-$	24,35	$\text{Ti}^{3+}$	$\text{TiY}^-$	20,4
$\text{Sc}^{3+}$	$\text{ScY}^-$	23,1	$\text{TiO}^{2+}$	$\text{TiY}^-$	21,3
$\text{Y}^{3+}$	$\text{Y}^-$	18,00	$\text{Th}^{4+}$	$\text{ThY}^-$	23,3
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnY}^{2-}$	16,7	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiY}^{2-}$	18,62
$\text{HfO}^{2+}$	$\text{HfY}^-$	19,2	$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoY}^{2-}$	16,31
$\text{K}^{2+}$	$\text{K}^-$	22,8	$\text{Co}^{3+}$	$\text{CoY}^-$	24,1
$\text{V}^{3+}$	$\text{V}^-$	25,9	$\text{Ag}^+$	$\text{AgY}^{2-}$	7,2
$\text{VO}^{2+}$	$\text{VOY}^{2-}$	18,77	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuY}^{2-}$	18,8
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrY}^-$	23,1	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnY}^{2-}$	16,59
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnY}^{2-}$	14,99	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdY}^{2-}$	16,56
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeY}^{2-}$	14,33	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgY}^{2-}$	21,89
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeY}^-$	25,1			

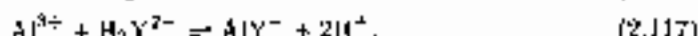
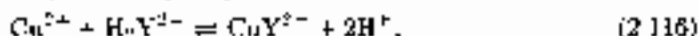
**Рис. 2.16.** Зависимость условных констант устойчивости некоторых ионов металлов с ЭДТА состава 1 : 1 от pH



## Комплексонометрическое титрование

Метод титрования ионов металлов растворами этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) или других  $\alpha$ -аминопольикарбоновых кислот называется комплексонометрией. Высокая устойчивость образующихся комплексов, большая скорость реакции и возможность образования комплексов единичного состава 1 : 1 обеспечивают высокую точность результатов комплексонометрического титрования. Для обеспечения достаточной растворимости в качестве титранта обычно применяют динатриевую соль ЭДТА  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ . С различными ионами металлов образу-

ются комплексы различного заряда, например:



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

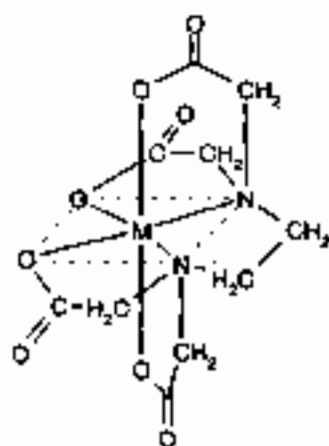


Рис. 2.17. Пространственное строение комплексов металлов с ЭДТА.

### Кривые комплексонометрического титрования

Процесс комплексонометрического титрования иллюстрирует изображенная на рис. 2.15 кривая титрования 0,01 М раствора  $\text{Cu}^{2+}$  0,01 М раствором ЭДТА при рН 8,0. Рассмотрим изменение в ходе титрования концентрации незакомплексованного иона металла, выраженный в логарифмической шкале в виде значения рМ (т. е.  $-\lg[M^{2+}]$ )

- В каждой точке кривой величина рМ соответствует общей концентрации металла в растворе — в данном случае рМ = 2. В области значений  $0 < \tau < 1$  величина рМ увеличивается в соответствии 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 (2.111)), можно рассчитать концентрацию иона металла, не связанного с Y:

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

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

$$pM' = \frac{1}{2} (2 + \lg \frac{10^{12,8}}{1 - 10^{12,8}}) = 9,23.$$

Используемые значения  $\lg \alpha_{Y^4-} = 2,35$  и  $\alpha_{Zn} = 1$ .

- При  $\tau \gg 1$  концентрация свободного металла определяется избыточной концентрацией лиганда. Значения  $pM'$  в этой области зависят от константы устойчивости комплекса. При увеличении  $\tau$  эти значения уменьшаются (рис. 2.18).

Для обеспечения высоких значений условных констант устойчивости комплекса металла с ЭДТА необходимо выбирать соответствующее значение pH раствора и в ходе титрования поддерживать его постоянным. При этом надо дополнительно учитывать, что использование для этих целей буферов, например, ацетилачного при титровании меди, может привести к некоторому уменьшению условных констант устойчивости вследствие комплексообразующих свойств компонентов буфера.

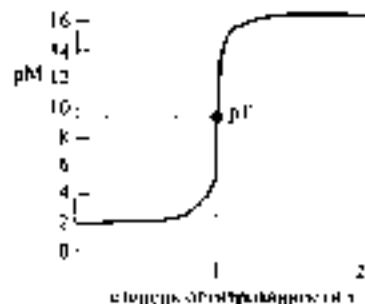


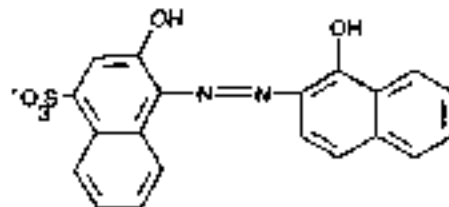
Рис. 2.18. Кривые комплексонометрического титрования 0,01 М раствора  $Cu^{2+}$  0,01 М раствором ЭДТА при pH 8,0

### Индикаторы в комплексометрии

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 фиксировать положение скачка на кривой титрования, используют *металлоиндикаторы*.

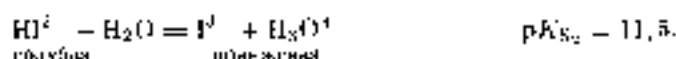
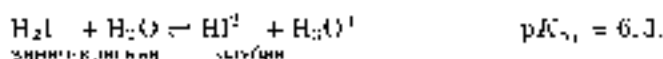
Металлоиндикаторы — это красители, обладающие комплексообразующими и, как правило, кислотно-основными свойствами. При этом необходимо, чтобы различные формы красителя обладали разной окраской.

Для примера рассмотрим металлоиндикатор *трифенольный черный Т*, который, в частности, используется при титровании ионов магния при pH 8–10.

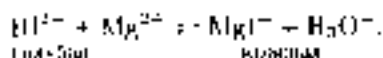


В водном растворе этот индикатор приобретает форму  $H_2T^-$ . Она существует в следующие кислотно-основные равновесия.



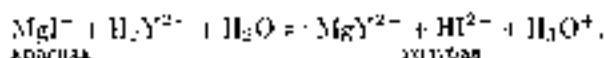


При pH 8–10 преобладающей формой индикатора становится  $\text{HI}^2$ . При добавлении большого количества индикатора к раствору магния последний окрашивается в красный цвет вследствие образования комплекса с магнием:

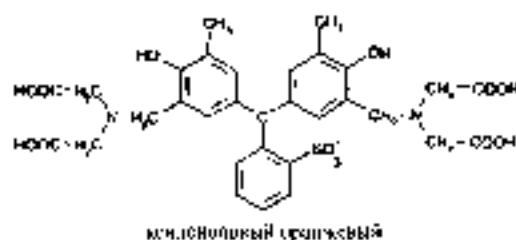


Протоны, выделяющиеся в ходе этой реакции, поглощаются компонентами буфера.

При титровании ЭДТА раствором остается окрашенным в красный цвет до тех пор, пока ионы магния не будут связаны ЭДТА. Вблизи точки эквивалентности происходит вытеснение индикатора из магниевого комплекса:



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



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 pH области перехода окраски определяются:

$$\text{pH}_{\text{перехода}} = \lg K_{\text{MIn}} \pm 1. \quad (2.119)$$

Здесь  $K_{\text{MIn}}$  — константа устойчивости комплекса металла с индикатором. Некоторые примеры металлоиндикаторов приведены в табл. 2.13.

Таблица 2.13. Индикаторы для комплексониметрического определения металлов

Ион металла	pH	Индикатор	Переход окраски
$\text{Mg}^{2+}$	9	эриохромный черный Т	красный — голубой
$\text{Ca}^{2+}$	12	ксерокад	розовый — фиолетовый
$\text{Zn}^{2+}$	10	эриохромный черный Т	красный — голубой
$\text{Bi}^{3+}$	1	ксероформный оранжевый	красный — желтый
$\text{Pb}^{2+}$	2–3	тайрице	зеленоватый — голубой желтый

## Практическое применение

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

В классических методах анализа комплексообразование используют в гравиметрии, например, для определения никеля в виде комплекса с диметиламиноэтаном (табл. 2.10).

Другим важным направлением использования комплексообразования — это *комплексометрическое титрование*. При помощи ЭДТА и аналогичных лигандов, таких, как нитрилотриуксусная кислота (НТК, НТА) или триэтиленотетрамин, можно титриметрически определять около 30 элементов (табл. 2.12).

Практически важным является совместное титриметрическое определение кальция и магния для характеристики *общей жесткости воды*. Суммарное содержание кальция и магния можно определить путем *прямой титрования* пробы воды раствором ЭДТА при pH 10 с индикатором эриохромовым черным Т. При этом следует иметь в виду, что комплекс кальция с индикатором недостаточно устойчив ( $\lg K_{\text{инд}} = 5,4$ ), и доистинный переход окраски не очень отчетливый. Комплекс же с магнием ( $\lg K_{\text{инд}} = 7$ ) достаточно устойчив. Поэтому при анализе вод бедных магнием к пробе добавляют избыток раствора комплекса магния с ЭДТА, а затем титруют магнию, известной 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 немецких градусах жесткости ( $^{\circ}\text{d}$ ). Один градус жесткости соответствует 10 мг СаО в литре.

Если концентрация металлов в воде выражена в ммоль/л, то величину жесткости в немецких градусах получают, умножив это значение на 5,6.

*Пример.* Общая жесткость воды равная  $7,5^{\circ}\text{d}$  соответствует содержанию металлов 1,34 ммоль/л, т. е. 75,0 мг СаО 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 редуцирования металлических образцов кислотами, электрохимические методы контроля качества воды, методы окислительно-восстановительного титрования. В данном разделе мы ограничимся рассмотрением гомогенных окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, протекающих в отсутствие электродов. Однако теоретически 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 основные понятия, касающиеся окислительно-восстановительных реакций, на примере взаимодействия ионов железа (III) с иодид-ионами. Эта реакция используется для титриметрического (иодометрического) определения железа.

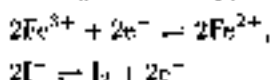


Будем считать, что реакция протекает слева направо. В этом случае ионы  $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливаются до  $\text{Fe}^{2+}$ , а  $\text{I}^-$  окисляются до иода. В общем случае:

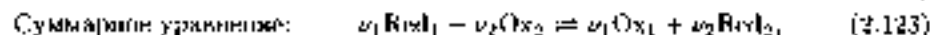
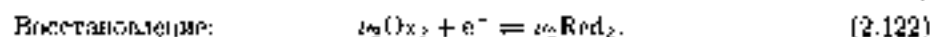
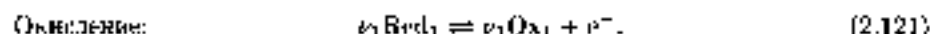
*окисляемые* — это процесс, связанный с отдачей электронов, т.е. увеличением степени окисления;

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

В реакции (2.120) каждый участник присутствует и в восстановленной, и в окисленной форме. Fe составляет следующие полуреакции:



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



где  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — стехиометрические коэффициенты, а  $\text{Red}_1$ ,  $\text{Ox}_1$  и  $\text{Red}_2$ ,  $\text{Ox}_2$  соответственно, окисленная и восстановленная форма первого и второго участника реакции.

Примеры окислительно-восстановительных полуреакций приведены в табл. II.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 служит *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 (электрохимические) потенциалы описываются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (2.125)$$

- где  $R$  — газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ),  
 $F$  — постоянная Фарадея ( $96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ),  
 $z$  — 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):

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{\nu_1 z_1 F} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^{z_1}}{[\text{Red}_1]^{\nu_1}} \quad (2.126)$$

$$E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{\nu_2 z_2 F} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^{z_2}}{[\text{Red}_2]^{\nu_2}} \quad (2.127)$$

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  $z_r$ :

$$z_r = \nu_1 z_1 = \nu_2 z_2$$

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

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{z_r F} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^{\nu_1} [\text{Red}_2]^{\nu_2}}{[\text{Red}_1]^{\nu_1} [\text{Ox}_2]^{\nu_2}} = 0, \\ - \lg K = \rho K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) z_r F}{2,303 RT}. \end{aligned} \quad (2.128)$$

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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{I}^-$ , используя значения стандартных потенциалов из табл. П 7 приложения. Число переданных электронов  $z_r$  равно двум

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

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

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

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

Расхождение между окислительными и восстановительными стандартными окислительно-восстановительными потенциалами увеличивается рядом напряжений. Таким же образом можно расположить и любые другие окислительно-восстановительные пары для оценки их окислительной и восстановительной способности. Для оценки сил окислителей и восстановителей можно пользоваться ориентировочной клас-

сифицированной согласно табл. 2.14. Точные значения стандартных потенциалов приведены в табл. П.7 приложения.

**Таблица 2.14.** Классификация окислителей и восстановителей по их силе согласно различным стандартным электродным потенциалам.

	$E^{\ominus}, \text{В}$	Примеры
сильные окислители	$> 1,1$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Ag}^{2+}$ , $\text{Au}^{3+}$ , $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{F}_2$
окислители средней силы	от 1,0 до 1,1	$\text{MnO}_2$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{Br}_2$ , $\text{IO}_3^-$
слабые окислители	от 0,5 до 1,0	$\text{Ag}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{I}_2$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{ClO}_2^-$
сильные восстановители	от 0 до 0,5	$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{HCHO}$ , $\text{Cu}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
восстановители средней силы	от -0,6 до 0	$\text{Fe}$ , $\text{Cd}$ , $\text{N}_2\text{H}_4^+$ , $\text{Ni}$ , $\text{Pb}$
слабые восстановители	$< -0,6$	$\text{Zn}$ , $\text{Al}$ , $\text{Na}$

## Влияние условий на протекание окислительно-восстановительных реакций

### Влияние pH

Во многих окислительно-восстановительных процессах, особенно с учетом кислородасодержащих окислителей ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др.), непосредственно участвует ион водорода. Запишем в общем виде уравнение окислительно-восстановительной полуреакции с участием  $m$  протонов:



Для этой полуреакции уравнение Нернста выглядит следующим образом:

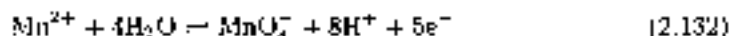
$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}. \quad (2.130)$$

Преобразуем его, подставив величину pH и значение перестроенного коэффициента при  $25^\circ\text{C}$ :

$$E = E^{\ominus} - \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} - 0,059 \frac{m}{z} \text{pH}. \quad (2.131)$$

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

*Пример.* Посмотрим, как изменится потенциал пары, зависящий от pH, на пример  $\text{Mn(VII)/Mn(II)}$  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 вторым слагаемым в уравнении (2.131)

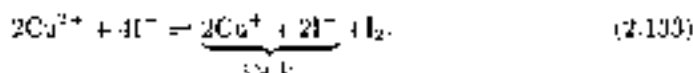
обратится в нуль. Используя величину стандартного потенциала для полуреакции (2.132), равную 1,51 В, получим следующие значения равновесных электродных потенциалов:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 2: & \quad E = 1,51 - 0,189 = 1,32 \text{ В.} \\ \text{pH} = 5: & \quad E = 1,51 - 0,472 = 1,038 \text{ В.} \end{aligned}$$

Расчеты выполнены при  $m = 3$  и  $n = 5$ . Как и ожидается, с увеличением pH потенциал уменьшается.

### Влияние образования малорастворимого соединения

Сопутствующие процессы осаждения растворенных ионов изменяют величины окислительно-восстановительных потенциалов тем сильнее, чем меньше произведение растворимости осадка. Рассмотрим равновесие, лежащее в основе иодометрического определения меди:



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

$$\begin{aligned} E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) &= 0,170 \text{ В}, & E^0(2\text{I}^-/\text{I}_2) &= 0,536 \text{ В.} \\ -\lg K &= \frac{(E_1^0 - E_2^0)z_1 F}{2,303RT} = \frac{(0,536 - 0,170) \cdot 2}{0,059} = 12,41. \end{aligned}$$

Величина константы равновесия равная  $10^{-12,41}$  означает, что равновесие целиком смещено в сторону исходных веществ. Однако поскольку иодид меди (II) — малорастворимое соединение с произведением растворимости  $10^{-22,8}$  моль<sup>2</sup>·л<sup>-2</sup>, равновесие сдвигается вправо. Рассчитаем, насколько при этом изменится стандартный потенциал за счет увеличения концентрации свободных ионов  $\text{Cu}^+$ . Концентрация иодид-ионов примем равной 0,1 М.

Выражение произведения растворимости имеет вид:

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

Уравнение Нернста запишем как

$$\begin{aligned} E &= E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{Cu}^+]^2} \quad \text{или} \\ E &= E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]^2 - \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^+]^2. \end{aligned}$$

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

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

$$E = 0,170 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-22,8}}{(0,1)^2} = 0,170 + 0,608 = 0,778 \text{ В.}$$

Как видно, потенциал существенно увеличился. Не пользуясь его значением, рассчитаем величину условной константы окислительно-восстановительного равновесия:

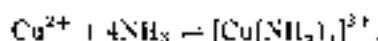
$$-\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)z, F}{2,303RT} = \frac{(0,536 - 0,775) \cdot 2}{0,059} = -8,20.$$

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 восстановителя) обеспечивает возможность титриметрического определения меди.

### Влияние комплексообразования

Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства веществ рассмотрим сначала на примере тетраэдричной редукции. Как изменится потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , образованной электродом из металлической меди, погруженным в 0,01 М раствор  $\text{Cu}^{2+}$ , если в раствор добавить концентрированную аммиака, равную 1 М?

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



$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12,67} \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4}.$$

Сравнительно большая величина константы устойчивости комплекса позволяет предположить, что в условиях эксперимента медь будет практически нацело 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 концентрации свободных ионов меди, рассчитанную с использованием константы устойчивости:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = 0,346 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4} = -0,087 \text{ В}.$$

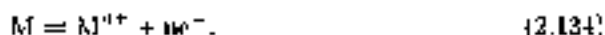
В уравнение Нернста мы не включили концентрации твердой фазы, поскольку ее активность можно принять равной единице. Таким образом, потенциал рассматриваемой системы уменьшился с 0,346 до -0,087 В. Использование комплексообразования — мощное средство для изменения окислительно-восстановительных потенциалов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

## Практическое применение

### Растворение металлов в процессе пробоподготовки

Во многих случаях для анализа металлических образцов их необходимо предварительно перевести в раствор. Рассмотрим растворение металлов и сплавов в кислотах как окислительно-восстановительный процесс. В общем виде раство-

рание металла в кислоте можно описать уравнением



В зависимости от того, выше или ниже стандартный потенциал пары  $M^{n+}/M$ , чем стандартный потенциал пары  $H^+/1/2 H_2$  (принимаемый за нуль), для растворения металла следует применять кислоты, обладающие или не обладающие окислительными свойствами. Кислоты, не являющиеся окислителями (такими, 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:

$$E = 0 + 0,059 \lg 1 \cdot 10^{-7} = -0,413 \text{ В.}$$

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

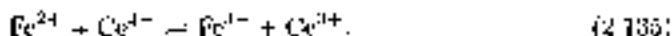
Для растворения металлов со стандартными потенциалами выше нуля (таких, как медь или серебро) необходимо использовать только кислоты-окислители, например, концентрированную серную, азотную или царскую водку.

### Окислительно-восстановительное титрование

#### Ход кривой титрования

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

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



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

$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,770 \text{ В}; \quad E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,61 \text{ В.}$$

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

- В области до точки эквивалентности ( $0 < \tau < 1$ ) потенциал системы определяется парой, образованная титруемым веществом ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ), поскольку титрант ( $Ce^{4+}$ ) практически расходуются. Равновесный потенциал можно рассчитать непосредственно из уравнения Нернста, используя определение степени оттитрования:

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



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

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

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

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

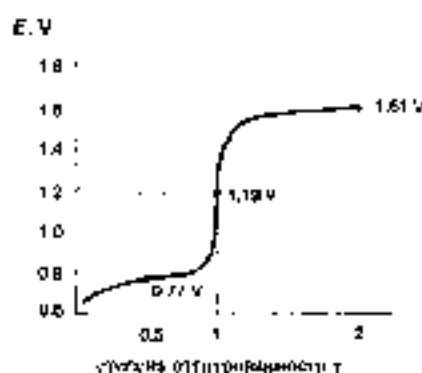


Рис. 2.18. Кривая индикаторно-эквивалентного потенциала раствора  $\text{Ce}(\text{IV})$  раствором  $\text{Ce}(\text{IV})$

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



Обозначим пару  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ , образованную титруемым веществом, индексом 1 а пару, образующую титрантом, — индексом 2. Значение равновесного потенциала в точке эквивалентности можно найти из уравнения Нернста с учетом написанных выше соотношений:

$$E = \frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2} = \frac{1 \cdot 0,770 + 1 \cdot 1,61}{1 + 1} = 1,19 \text{ В} \quad (2.137)$$

- 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 выражений константы окислительно-восстановительного равновесия. Анализ легко рассчитывается стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^0$  полуреакции, являющейся суммой двух полуреакций с потенциалами  $E_1^0$  и  $E_2^0$  (правило Нютера):

$$E^0 = \frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2} \quad (2.138)$$

Это правило полезно при количественном описании так называемых *редокс-индикаторных систем* — окислительно-восстановительных систем, включающих более чем две различные степени окисления.

### Индикация конечной точки окислительно-восстановительного титрования

В окислительно-восстановительном титровании индикация можно осуществлять потенциометрическим методом путем независимых измерений электродного потенциала (раздел 1.3). Если одна из форм веществ, участвующих в реакции, кинетично окислена (например, фиолетовый ион  $MnO_4^-$  в перманганатометрии), возможна визуальная индикация без применения специальных индикаторов. Наиболее общим приемом визуальной индикации является использование окислительно-восстановительных индикаторов — веществ, способных существовать в окисленной и восстановленной форме.

В табл. 2.15 приведены некоторые окислительно-восстановительные индикаторы и значимая потенциальная перемена их окраски. Приемом индикатора, претерпевающего очень быстрый по механизму окислительно-восстановительный процесс, может служить ферроин, способный окисляться до ферриина согласно уравнению

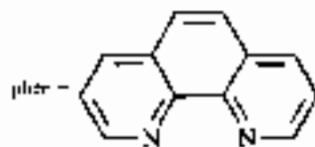
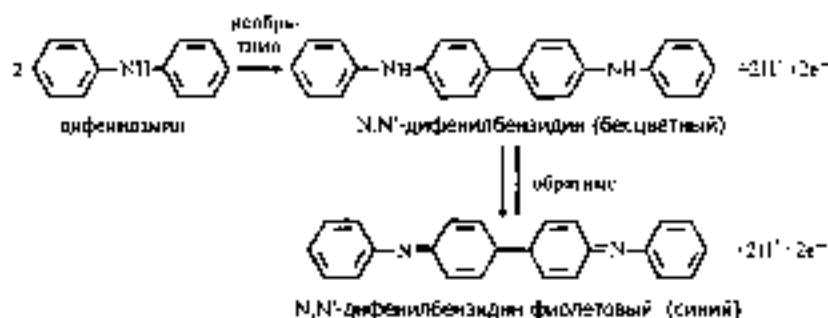


Таблица 2.15. Примеры окислительно-восстановительных индикаторов.

Индикатор	Перемена окраски	$E^0$ (В, при pH = 7)
Ферроин	красная — синеватая	1,06
Дифенилпикрил	бесцветная — синяя	0,76
Метиленовый голубой	голубая — бесцветная	0,07
Индикаторсульфонил диоксид	синяя — желтая	-0,11

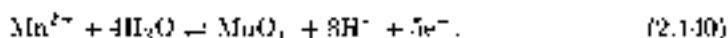
Механизмы окислительно-восстановительных превращений органических индикаторов часто достаточно сложны. Например, схему превращения дифенилпикрилы можно представить так:



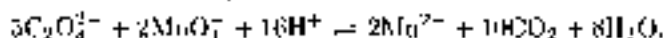
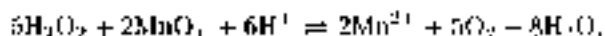
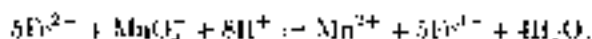
В качестве примеров рассмотрим подробнее методы перманганатометрического и иодметрического титрования.

### Перманганатометрия

В основе перманганатометрического титрования лежит окислительно-восстановительный процесс с участием пары  $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(II)}$  ( $E^\ominus = 1,52 \text{ В}$ ) в кислой среде:



При использовании раствора перманганата калия в качестве титранта можно определять железо, пероксид водорода, щавлевую:



Конечную точку определяют без индикатора по появлению собственной фиолетовой окраски перманганат-иона.

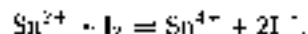
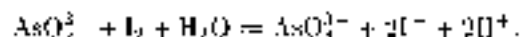
### Иодметрия

Стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары



равен 0,54 В. В титровании применяют иод в качестве окислителя, а иодид-ионы в качестве восстановителя.

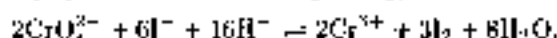
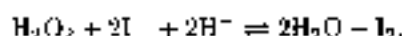
*Иод как окислитель.* Для титрования используют стандартные растворы  $\text{I}_2$  в  $\text{KI}$ . Присутствие  $\text{KI}$  необходимо для обеспечения хорошей растворимости иода в воде (за счет образования  $\text{KI}_3$ ). Примеры определения различных веществ титрованием иодом приведены ниже.



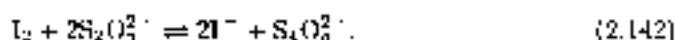
*Иодид как восстановитель.* При титровании используют водные растворы  $\text{KI}$ . В соответствии с величинами окислительно-восстановительных потенциалов вы-



молями, в частности, определение следующих окислителей.



Индикация неустойчивых перхроматометрическим методом (разд. 4.3) или визуально с крахмалом, образующим с иодом следящие включения интенсивно синего цвета. При электрохимическом методе крахмал добавляют в титруемый раствор в начале титрования. При использовании иодида титрование проводят инертным 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 *дурманитрия*, *дидраматометрия* (титрант —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) или *броматометрия* (титрант —  $\text{KBrO}_3$ ) — 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 мешающие компоненты в пробе отсутствуют. Последнее допущение, как правило, неприменимо 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 (разд. 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*. Идея, положенные в основу этих методов, получили дальнейшее развитие в методе *хроматографии*, подробно описанном в главе 5.

Наряду с разделяемыми вещества большую роль в анализе играет и их *концентрация*. Принципы обоих процессы 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 рав-

новесия:

$$K = \frac{c^I}{c^{II}} \quad (2.143)$$

Величина  $K$  называется константой распределения Нернста, а  $c^I$  и  $c^{II}$  — это концентрации (более строго — активности) вещества в фазах  $L^I$  и  $L^{II}$ , соответственно. Уравнение (2.143) является законом распределения Нернста. Его можно сформулировать следующим образом.

*Вещество распределяется между двумя неэлектролитными фазами таким образом, что отношение его концентрации в обеих фазах есть величина постоянная при постоянной температуре.*

Экстракционные равновесия между твердой и жидкой фазами играют особенно большую роль в процессе пробоподготовки (жидкофазная экстракция, раздел 1.2). Здесь же мы рассмотрим распространение распределения вещества между двумя жидкими фазами. Этот процесс называется жидкофазной экстракцией. Раствор вещества в фазе  $L^I$  называется экстрактом. Фазу  $L^{II}$ , содержащую вещество, иногда называют raffinatом.

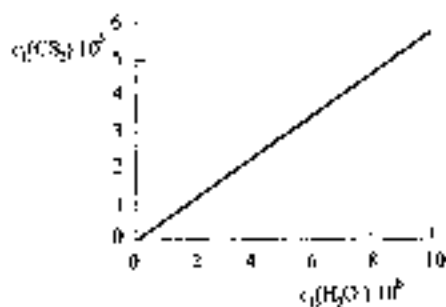


Рис. 2.20. Изотерма распределения газа между сероводородом и водой

Закон распределения Нернста точно выполняется лишь в том случае, если рассматриваемое вещество в обеих фазах находится в одной и той же молекулярной форме. В этом случае кривая 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 газа между сероводородом и водой. Для этой системы константа распределения составляет

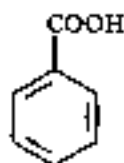
$$K = \frac{c_{\text{I}}(\text{CS}_2)}{c_{\text{II}}(\text{H}_2\text{S})} = 581$$

При наличии побочных реакций наблюдается отклонение от линейной зависимости. Рассмотрим экстракцию карбоновых кислот, например, бензойной из воды в бензол. Этот процесс сопровождается димеризацией молекулы кислоты в органической фазе и кислотной диссоциацией — в водной (рис. 2.21).

В этом случае закон распределения Нернста выполняется строго только применительно к мономерной молекулярной фазе:

$$K = \frac{c_{\text{бензол}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{c_{\text{вода}}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} \quad (2.144)$$

Чтобы рассчитать константу распределения с учетом процессов димеризации и протолиза, следует в это выражение подставить общие концентрации вещества в фазах.



бензойная кислота

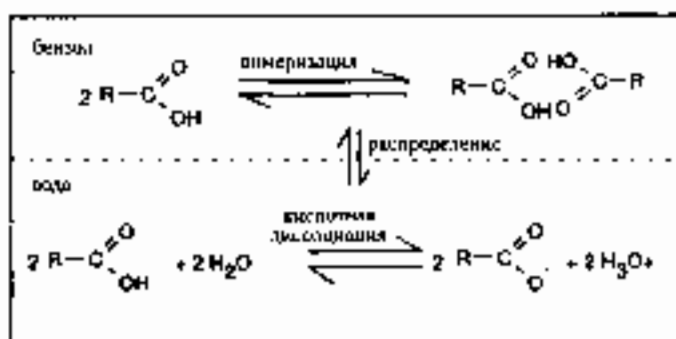


Рис. 2.21. Совместные равновесия распределения карбоновой кислоты между бензолом и водой, димеризация в органической фазе и кислотно-основная равновесная в водной фазе. Символ R означает остаток молекулы.

Обозначим концентрации карбоновой кислоты в бензоле,  $c_0(\text{C}_6\text{H}_6)$ , и воде,  $c_0(\text{H}_2\text{O})$ , парафазов следующим образом:

$$c_0(\text{C}_6\text{H}_6) = c_{\text{RCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6) + 2c_{\text{RCOOOC}}(\text{C}_6\text{H}_6), \quad (2.145)$$

$$c_0(\text{H}_2\text{O}) = c_{\text{RCOOH}}(\text{H}_2\text{O}) + c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}). \quad (2.146)$$

Запишем выражения для степени диссоциации кислоты в водном растворе  $\alpha_1$  и димеризации в бензоле  $\alpha_2$ :

$$\alpha_1 = \frac{c_{\text{RCOOH}}(\text{H}_2\text{O})}{c_0(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2.147)$$

$$\alpha_2 = \frac{2c_{\text{RCOOOC}}(\text{C}_6\text{H}_6)}{c_0(\text{C}_6\text{H}_6)}. \quad (2.148)$$

Кроме того, для равновесия димеризации в парафазовой фазе можно записать:

$$\frac{c_{\text{RCOOOC}}^2(\text{C}_6\text{H}_6)}{c_{\text{RCOOH}}^2(\text{C}_6\text{H}_6)} = \text{const}. \quad (2.149)$$

Используя соотношения (2.145)–(2.149), можно выразить концентрацию мономерной формы в бензоле следующим образом:

$$c_{\text{RCOOH}}(\text{C}_6\text{H}_6) = c_0(\text{C}_6\text{H}_6)(1 - \alpha_2) = \sqrt{\frac{c_0(\text{C}_6\text{H}_6)}{2K\alpha_2}} \quad (2.150)$$

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

том распределены и обозначается как  $D$ :

$$D = \frac{c_b''}{c_b'}. \quad (2.152)$$

В рассматриваемом случае коэффициент распределения выражается следующим образом:

$$D = \frac{c_{\text{экстр}}(C_8H_6) + 2c_{\text{пл}}c_{\text{экт}}(C_8H_6)}{c_{\text{экстр}}(H_2O) + c_{\text{пл}}(H_2O)}. \quad (2.153)$$

Приходя величину коэффициента распределения всегда следует точно указывать условия экстракции, которым они соответствуют.

### Однократная и многократная экстракция

Для описания процессов экстракционного разделения и концентрирования необходимы еще две величины, называемые коэффициентом экстракции и коэффициентом разделения. Коэффициент экстракции  $E$  — это отношение количества экстрагируемого вещества в обеих фазах:

$$E = \frac{c''V''}{c'V'} = \frac{m''}{m'}. \quad (2.154)$$

Индексы ' и '' относятся к фазам  $L'$  и  $L''$  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 экстракцией оказывается недостаточно для обеспечения достаточной полноты извлечения вещества. В этом случае используют многократную (повторную) экстракцию.

Для описания этого процесса рассмотрим для вещества  $p$  и  $q$ , содержащегося, соответственно, в фазах  $L'$  и  $L''$  после однократной экстракции:

$$p = \frac{m''}{m_{\text{общ}}} = \frac{E}{E+1} = \frac{D\gamma''}{D\gamma'' + \gamma'}. \quad (2.156)$$

$$q = \frac{m'}{m_{\text{общ}}} = \frac{1}{E+1} = \frac{\gamma'}{D\gamma'' + \gamma'}. \quad (2.157)$$

где  $m_{\text{общ}}$  — 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  $p^2$ , а остается —  $q^2$ .

После  $n$  повторных экстракций непроэкстрагированной останется доля вещества, равная

$$q^n = \frac{1}{(E+1)^n}. \quad (2.158)$$

Доля вещества, содержащаяся в объединенных экстрактах, 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 равновесной константе распределения  $K = 1$ . В табл. 2.16 (а) приведены доли веществ, находящиеся в каждой из фаз после повторных экстракций водной фазы свежей порцией эфира равного объема. Значение  $E$  в этом случае равно

$$E = K \frac{1 - q^n}{1 - q} = 1 \cdot \frac{50}{50} = 1$$

В табл. 2.16 (б) рассмотрен пример повторных экстракций четырехкратным объемом растворителя. Теперь значение  $E$  составляет

$$E = K \frac{1 - q^n}{1 - q} = 1 \cdot \frac{200}{50} = 4.$$

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. Многократная экстракция веществ из водной фазы эфира,  $K=1$ .

(а) Объемы фаз:				(б) Объемы фаз:			
вода — 50 мл, эфир — 50 мл		вода — 50 мл, эфир — 200 мл		вода — 50 мл, эфир — 200 мл			
Доля вещества в				Доля вещества в			
n	водной фазе, $q^n$	орг. фазе, $1 - q^n$		n	водной фазе, $q^n$	орг. фазе, $1 - q^n$	
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 ухудшится.

Рассмотрим, например, распределение двух веществ А и В, для которых  $E_A = 10$  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 деэкстракцию). 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 и рекстракции 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 постоянном объеме фаз  $V^o/V^w = 1$  и коэффициенте  $K = 1$ . Исходно все сосуды содержат чистую водную фазу. В сосуд 0 помещаются 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.

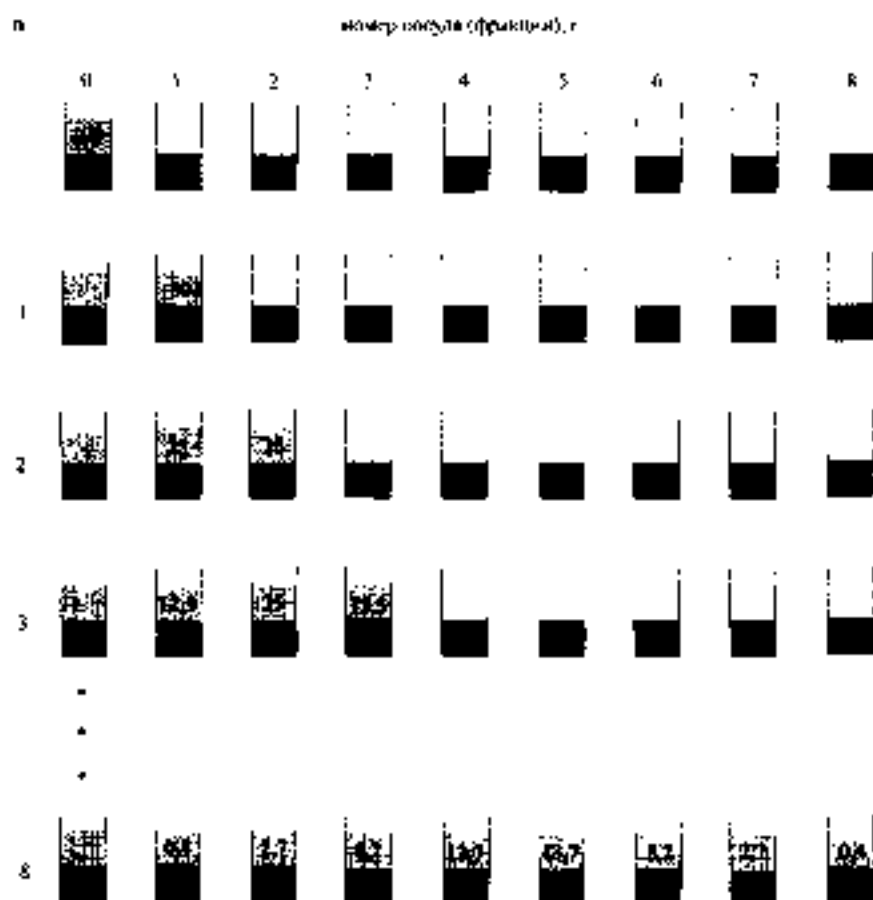


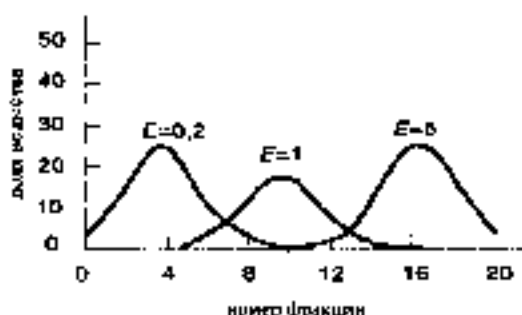
Рис. 2.22. Многократное распределение 100 мг вещества согласно процессу Крейга. При делении фазы и вещества в отдельные фазы фракции  $K = 1$ .

Для этого процесса распределение вещества по фракциям описывается математической моделью биномиального распределения. В соответствии с ней доля вещества в органической фазе в  $n$ -м сосуде (фракции) после  $r$ -го шага процесса составляет

$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} p^r q^{n-r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \frac{E^r}{(1+E)^n} \quad (2.160)$$

При известной величине  $E$  можно построить теоретическую кривую распределения Крейга. В качестве примера на рис. 2.23 приведены кривые распределения после двадцатой стадии процесса для различных значений  $E$ . Как видно из этого рисунка, вещества с  $E_d = 5$  и  $E_d = 0,2$  при этом практически полностью разделяются.

Рис. 2.23. Кривые распределения, описывающие 20-стадийный процесс Крейга для различных значений  $E$ .



При достаточно большом числе стадий ( $n > 20$ ) биномиальное 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.

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-нитроанилин	бензол	280
бутан $\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}_4\text{H}_6-\text{C}_4\text{H}_4$	диэтиловый эфир	200
бутанол $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}_4\text{H}_7-\text{C}_4\text{H}_6$ OH	диэтиловый эфир	7,4
малеиновая кислота $\text{C}_4\text{H}_2-\text{C}_4\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_6-\text{C}_4\text{H}_8$ COOH	диэтиловый эфир	0,5

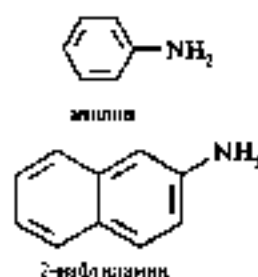
В табл. 2.17 приведены примеры распределения молекулярных форм ряда органических веществ в двух различных парах растворителей. Увеличение коэффициента распределения 2-нитроанилина по сравнению с анилином объясняется увеличением размера молекулы и связанным с этим увеличением растворимости в органическом растворителе. В ряду бутан — бутанол — малеиновая кислота

каждаетеля уменьшение коэффициентов распределения, вызванное углублением 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  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  или  $\text{OsO}_4$  из водной в органическую фазу.

Среди химических реакций, сопровождающих экстракционные процессы, наиболее важны реакции комплексообразования и образования ионных ассоциатов.

### Экстракция комплексных соединений



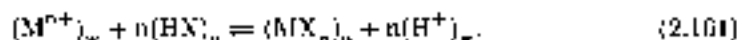
Чтобы проэкстрагировать ионные вещества, например ионы металлов, их необходимо превратить в нейтральные гидрофобные соединения. Применительно к ионам металлов для этого используют реакции комплексообразования (раздел 2.4). Особенно удобно использовать хелатообразующие лиганды, которые одновременно захватывают все координационные места иона металла и нейтрализуют его заряд. При этом образуются незаряженные комплексы или внутримолекулярные соединения. Примеры распространенных реагентов для экстракции металлов приведены ниже и в табл. 2.18.

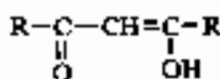
Таблица 2.18. Экстракционные системы, используемые для разделения металлов.

Экстрагируемый ион	Экстрагент	Растворитель
$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	диэтилэтилкарбамил (дигезон)	тетрагидрофуран углерода
$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ti(IV)}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	β-оксиминимин	хлороформ
$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$	диметиламоксиин	хлороформ
$\text{Zr(IV)}$ , $\text{Ti(IV)}$	трибутилфосфат	трибутилфосфат
$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$	уриктиламин	бензол
редкоземельные элементы	ди-2-этилэтилкарбамил фосфатная кислота	н-гексан

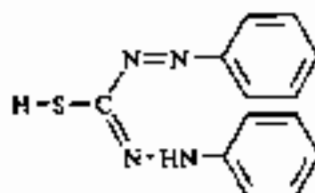
На практике в качестве экстрагентов обычно используют органические кислоты и основания. Поэтому наряду с процессом распределения комплексов необходимо учитывать и кислотно-основные процессы с участием лиганда.

Для комплекса, образованного ионом металла  $\text{M}^{n+}$  с зарядом  $n$  и лигандом — одноосновной кислотой  $\text{HX}$  можно записать общее уравнение экстракции из водной ( $w$ ) в органическую ( $o$ ) фазу в форме

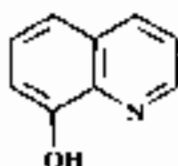




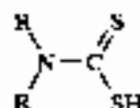
β-дикетоны (кетонная форма)



лиганд



8-оксихинолин



дитиокарбонильные кислоты

Константа этого равновесия называется *константой экстракции*:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MX}_n]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{w}}^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{w}} [\text{HX}]_{\text{org}}^n} = \frac{K_{\text{MX}_n} \delta_{\text{MX}_n} K_{\text{S}}^n}{K_{\text{HX}}^n} \quad (2.162)$$

где

$$K_{\text{HX}} = \frac{[\text{HX}]_{\text{org}}}{[\text{HX}]_{\text{w}}},$$

$$K_{\text{MX}_n} = \frac{[\text{MX}_n]_{\text{org}}}{[\text{MX}_n]_{\text{w}}},$$

$$\delta_{\text{MX}_n} = \frac{[\text{MX}_n]_{\text{w}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{w}} [\text{X}^-]_{\text{w}}^n},$$

$$K_{\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{w}} [\text{X}^-]_{\text{w}}}{[\text{HX}]_{\text{w}}}.$$

Таким образом, константа экстракции тем больше, чем устойчивее комплекс (т. е. чем больше константа  $\delta_{\text{MX}_n}$ ) и чем больше его константа распределения  $K_{\text{MX}_n}$ . Экстракция также улучшается с увеличением константы кислотности лиганда  $K_{\text{S}}$ . Что же касается экстракционных свойств лиганда, то, как следует из уравнения (2.162), он должен экстрагироваться как можно меньше (величина  $K_{\text{HX}}$  должна быть мала).

При использовании экстрактивов, обладающих кислотно-основными свойствами, необходим контроль pH водной фазы. Уже из данного 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:

$$D_{\text{M}^{n+}} = \frac{[\text{MX}_n]_{\text{org}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{w}}} = \frac{K_{\text{ex}} [\text{HX}]_{\text{org}}^n}{[\text{H}^+]_{\text{w}}^n} \quad (2.163)$$

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.

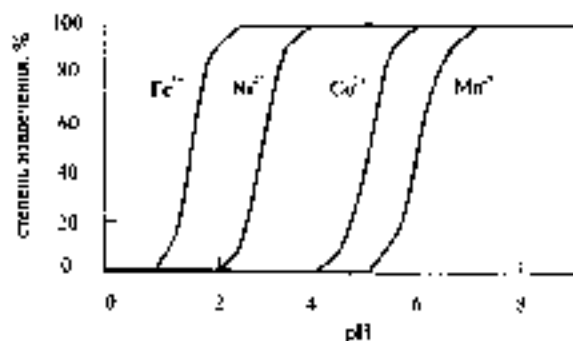
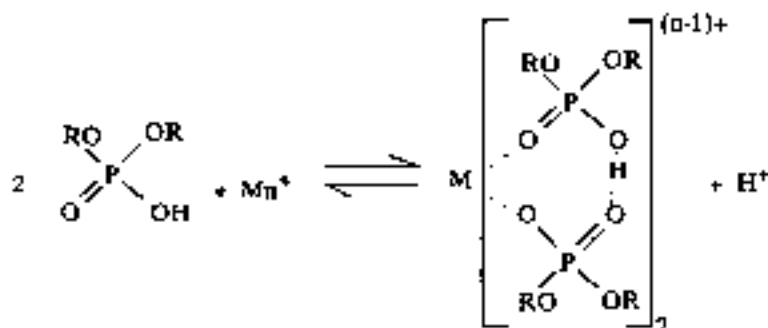


Рис. 2.24. Зависимость степени извлечения ионов металлов (из 0,01 М водных растворов) в эластоформе от pH. Степень извлечения предельно выщелачиваемой доли металла в органической фазе (уранилине (2.156)), выражена в процентах.

Специфический вид комплексобразования 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 ионы и димеры фосфорной кислоты:



R - органический радикал (например, 2-этилгексил). (2.164)

### Экстракция ионных ассоциатов

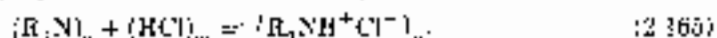
Другой возможностью превращения ионов в ионно-молекулярные тетраэдрические (и, по возможности, бинарные) комплексы (образующие ионные ассоциаты).

Зарядовые делящиеся комплексы также, как комплекс  $Fe(II)$  с 1,10-фенантролином (рис. 2.25) можно перевести в органическую фазу при действии ионов  $ClO_4^-$  или  $N_3^-$ .

Анионы, например  $ReO_4^-$  или  $MnO_4^-$ , можно проэкстрагировать в присутствии катионов большого размера — тетрабутиламмония или тетрафениларсония (рис. 2.26).

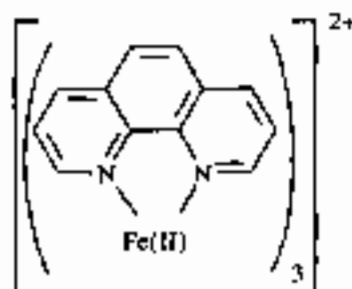
Для экстракции анионов можно использовать также жидкие ионообменники — обычно амины (триоктилмин). Раствор амина в органическом раство-

растворе преимущественно экстрагируют с водным раствором кислоты. При этом в органической фазе образуется соль аммонийного производного:



R – октил

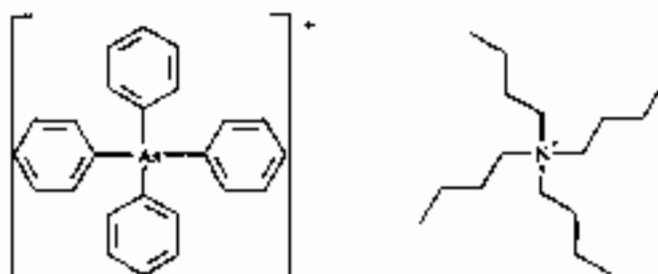
Рис. 2.25. Образование катиона в трифенилтриазолового катиона железа (III)



Анион образующейся соли способен к обмену с другими анионами в водной фазе

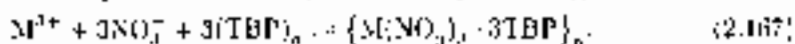


Рис. 2.26. Образование катиона тетрафениларсония и тетрабутиламмония в экстракции для образования ионной пары.



### Экстракция сольватом

Экстракция в органическую фазу может происходить и за счет образования сольватов. Из сольватобразующих экстрагентов практически важное значение имеют 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 используют главным образом для разделения и концентрирования веществ. Во многих методах анализа, например экстракционно-фотометрических (раздел 3.3.2), экстрак-

ция является неотъемлемой частью пробоподготовки. Экстракционные принципы с участием экстрагента, закрепленного на твердом носителе, лежат в основе метода экстракционной хроматографии (раздел 5.3).

## Ионный обмен

Принципов ионного обмена мы уже касались, речь матрица применение жидких ионообменников в экстракции. Каким или ином жидкого ионообменника находится в летерогенном равновесии с ионом соответствующего знака. Такие же равновесия могут иметь место и для твердых ионообменников.

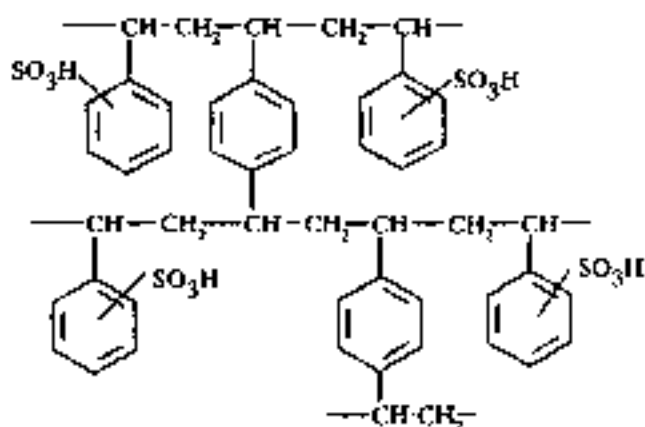
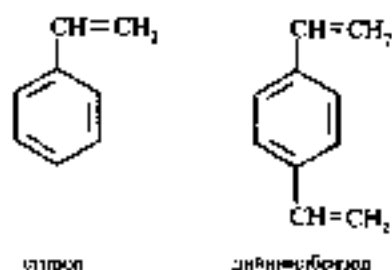


Рис. 2.27. Строение сополимерного ионообменника на основе сополимера стирола дивинилбензола с привитыми сульфогруппами



стирол

дивинилбензол

Твердые ионообменники — это макромолекулы ионитовидного или каркасного строения, содержащие ионогенные группы. Ионообменник представляет собой полиэлектролит с катионами и анионами, в которые может проникать вода. Поэтому ионообменник способен к набуханию. Для аналитической химии особой интерес представляет органические ионообменники. Основу (матрицу) таких ионообменников составляет органический полимер, например сополимер стирола, дивинилбензола (рис. 2.27). Полиэлектролитные свойства обеспечиваются наличием привитых катионо- или анионообменных групп. Среди них наиболее распространены:

• катионообменные группы:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$

• анионообменные группы:  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{N}^+\text{R}_3$

• амфотерные группы:  $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ ,  $\text{HO}_3\text{S}$  — (матрица) —  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

Так же, как и низкомолекулярные кислоты и основания (раздел 2.2), концевые группы ионообменников можно классифицировать с точки зрения силы их



кислотных или основных свойств. В слои с этими поделяют сильнокислотные и слабокислотные катионообменники и сильнокислотные и слабокислотные анионообменники.

Для разделения ионов металлов предложены также ионообменники с протонными группами, обладающими комплексобразующей способностью.

### Емкость и набухание ионообменников

Способность ионообменника к поглощению определенного количества ионов характеризуют понятием *емкости*. Обычно ее выражают в виде *удельной емкости* — количества ионов эквивалентов поглощаемых ионов, отнесенных к единице массы водно-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. Так, для слабокислотных ионообменников с уменьшением pH емкость уменьшается ввиду уменьшения степени диссоциации ионообменных групп.

Наряду с ионами электролита второго порядка 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 понимают 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 характеризовать и применительно к его набухшему состоянию. В этом случае используют *удельную объемную емкость*. Ее величина обычно составляет 1–2 ммоль/мл набухшего ионообменника.

### Равновесие ионного обмена

Равновесие ионного обмена мы рассмотрим на примере сильнокислотности (например, содержащего группы  $-SO_3H$  — группы) ионообменника. Пусть он жестко содержит катионы  $A^+$  (например,  $H^+$ ), которые обмениваются с находящимися в растворе катионами  $B^+$  (например,  $Na^+$ ):



(черта над символом иона означает твердую фазу ионообменника).

При постоянных условиях эксперимента (степень заполнения ионообменника ионами того или иного вида, концентрации постоянных электролитов в растворе и т. д.) константу равновесия ионного обмена можно записать в форме условной константы  $K'$ , называемой в этом случае *коэффициентом селективности*:

$$K'_{A^+, B^+} = \frac{[A^+][\bar{B}^+]}{[\bar{A}^+][B^+]} \quad (2.169)$$

Величина коэффициента селективности зависит от следующих факторов.

- С увеличением степеней сшивки ионообменника коэффициент селективности приближается к единице.



- Коэффициент селективности зависит от степени заполнения ионообменника. При прочих равных условиях преимущественно выщелачивается тот ион, содержание которого в ионообменнике меньше.
- С увеличением температуры коэффициенты селективности, как правило, уменьшаются.
- При обмене ионов разной валентности из разбавленных растворов преимущественно выщелачивается ион с большим, из концентрированных — с меньшим зарядом.

Рассмотренные 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

$$D_{A^+} = \frac{[A^+]_{\text{ионообменник}}}{[A^+]_{\text{раствор}}}$$

Коэффициент разделения ионов  $A$  и  $B$  равен

$$T_{A-B^+} = \frac{D_A}{D_B}$$

Для сильнокислотных и сильнословных 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 уменьшением заряда иона в ряду

$$D_{\text{Li}^+} > D_{\text{Al}^{3+}} > D_{\text{Ca}^{2+}} > D_{\text{Na}^+}.$$

Для ионов одинакового заряда сорбция в ионообменнике уменьшается с увеличением радиуса гидратированного иона

$$D_{\text{Cs}^+} > D_{\text{Rb}^+} > D_{\text{K}^+} > D_{\text{Na}^+} > D_{\text{Li}^+}.$$

Для зависимости селективности сильнословных анионообменников от заряда и радиуса иона справедливы те же закономерности. Преимущественно сорбируются легко гидратирующиеся ионы:

$$D_{\text{I}^-} > D_{\text{Br}^-} > D_{\text{Cl}^-} > D_{\text{F}^-}.$$

### Практическое применение

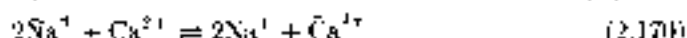
Ионообменный процесс можно проводить в статическом и динамическом режиме. В статическом режиме в анализируемый раствор добавляют некоторое количество ионообменника в требуемой форме и оставляют стоять до достижения равновесия. После этого ионообменник отделяют от раствора. Недостаток такого способа состоит в том, что для обогащения пробы 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,

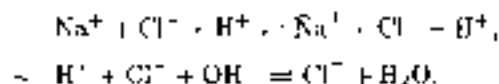


аппарат производит равномерный элюэнт для вытравливания сорбированных ионов. Таким образом ионтеренный процесс представляет собой один из вариантов ионообменной хроматографии, подробно рассматриваемой в разделе 5.3.2.

Важной областью применения полного обмена служит выделение *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:



Полученная при этом смягченная вода обладает хорошими моющими свойствами. Однако общее содержание солей в ней при этом не уменьшается. Для *обессоливания* воды используются смесительные катионного и анионного обмена. Ионы натрия, выделяющиеся в соответствии с уравнением (2.170), удаляют с помощью катионообменника в  $\text{H}^+$ -форме. Вытравливая таковые при этом ионы  $\text{H}^+$  реагируют с ионами  $\text{OH}^-$  анионообменника:



Этот процесс можно осуществлять с сульфатом, пропуская воду последовательно через слои катионно- и анионообменника, либо использовать смесь обоих ионообменников.

Полный 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 опираются на исследование химических систем в *состоянии равновесия*. Здесь мы рассмотрим методы, в основе которых лежит изучение *скорости элементарной 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 потенциала полуоклада), в спектроскопических методах (явления эквивалентности).

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 в одну сторону. 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 осуществлять, измеряя как концентации исходных веществ, так и продуктов. Скорость реакции зави-

сят 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 моле-, би- и тримолекулярные реакции. Другим подходом является классификация реакций с точки зрения опирающихся на их кинетических уравнений (различное изменение 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:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta, \quad (2.171)$$

где  $k$  — константа скорости реакции, (л·моль<sup>-1</sup>)<sup>1- $\alpha$ - $\beta$</sup> ;

$\alpha, \beta$  — порядки реакции по компонентам А и В соответственно.

Сумма  $n = \alpha + \beta$  называется общим порядком реакции (если ионный заряд отсутствует). Порядки реакции по отдельным компонентам ( $\alpha$  и  $\beta$ ) в общем случае не совпадают с соответствующими стехиометрическими коэффициентами ( $\nu_A$  и  $\nu_B$ ). 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

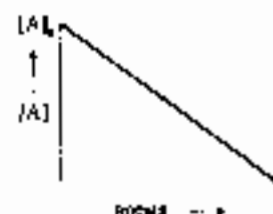


Рис. 2.28. Изменение концентрации компонента А во времени для реакции нулевого порядка.

Для реакций нулевого порядка скорость не зависит от концентрации 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.

Нулевой порядок могут иметь ферментативные реакции в случае насыщения субстратом (раздел 5.3) 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 рассматривать 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 концентрации для реакции первого порядка.

Кинетические уравнения реакции второго порядка может иметь различный вид. В одном случае второй порядок обуславливает 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 лабораторной практике стандартно приходится работать 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 концентрация 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 первого порядка:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k'[A] \quad (2.181)$$

Концентрация [B] в этом случае становится постоянной величиной, которую можно включить в значение новой константы скорости  $k'$ .

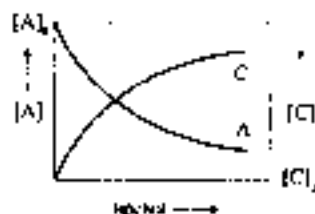


Рис. 2.29. Изменение концентраций компонентов во времени для реакции первого порядка.

## Начальные скорости реакций

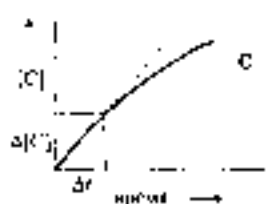


Рис. 2.30. Определение начальной скорости реакции.

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).

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 электролитов.

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 практически неизменяемом кинетическом методе температуру реакционной смеси необходимо поддерживать постоянной (в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

**Солевые эффекты**, вызванные присутствием электролитов, могут иметь различные проявления. *Первичные солевые эффекты* заключаются в изменении коэффициентов и стехиометрических коэффициентов реакции или активированного комплекса и, следовательно, энергии активации реакции.

*Вторичные солевые эффекты* называют влияние электролитов на скорость реакции, связанное с изменением кислотно-основных свойств ее участников.

Ввиду возможности этих эффектов кондукту метод растворов при кинетических измерениях также необходимо контролировать.

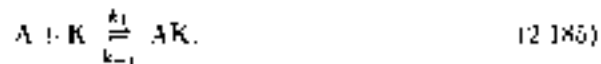
Влияние природы растворителя играет роль при проведении реакций в водных или смешанных водно-органических средах. Мы ограничимся лишь реакциями в водных растворах и поэтому влияние растворителя рассматривать не будем.

Большое влияние на скорость реакций оказывает наличие катализатора. Рассмотрим наиболее простой пример химической реакции, заключающийся в превращении исходного вещества  $A$  в продукт  $P$ .



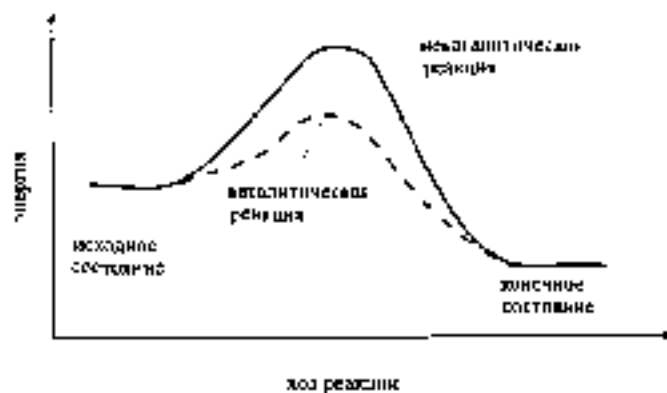


Реакция (2.184) протекает через образование промежуточного активированного состояния. Ее скорость зависит от энергии образования этого состояния, называемой энергией активации (более строго — стартовой свободной энтальпией активации). На рис. 2.31 схематически изображен ход некаталитической реакции. Действие катализатора К состоит в том, что он образует промежуточное соединение с субстратом АК и при его распаде (и превращении в продукт P) 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  $10^5$  раз.

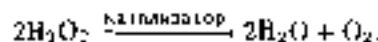


Таблица 2.19. Энергии активации реакции разложения  $H_2O_2$ .

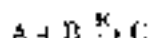
Условия реакции	Энергия активации, кДж/моль
некаталитическая	76
катализатор — Pt	57
катализатор — каталаза	29

## Практическое применение

В основе кинетических методов анализа могут лежать как некаталитические, так и каталитические реакции. Мы ограничимся рассмотрением только послед-

них. Каталитические реакции применяют, например, при производстве следующих количества видов 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 концентрации катализатора  $c_K$  и скорости некаталитической реакции:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_{некат} + k_{кат} c_K \quad (2.187)$$

Изменения 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 прямыми линиями, а скорости соответствуют тангентам углов их наклона  $\operatorname{tg} \alpha = \Delta[C]/\Delta t$ . Такой метод измерения скорости реакции называется *методом тангенсов*. Градуированный график в этом случае представляет собой зависимость  $\operatorname{tg} \alpha$  от концентрации катализатора.

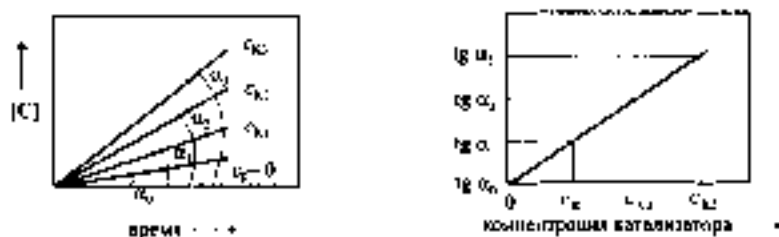


Рис. 2.32. Измерение скорости каталитической реакции методом тангенсов.

Еще проще можно измерить скорость реакции по *методу фиксированного времени*. В этом методе измеряют концентрации индикаторного вещества по истечении определенного фиксированного времени, а градуированный график строит как зависимость концентраций индикаторного вещества от концентрации катализатора (рис. 2.33).

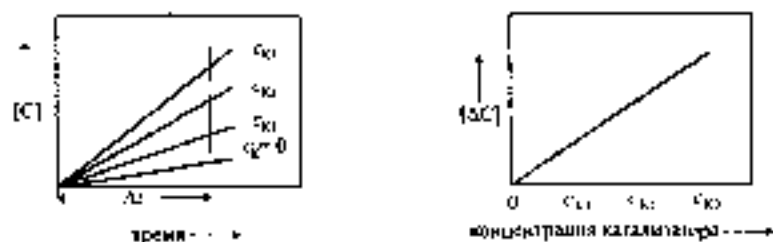


Рис. 2.33. Измерение скорости каталитической реакции методом фиксированного времени.

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. Высокоэффективными катализаторами являются ферменты. Ферментативные методы анализа (раздел 8.3) представляют собой весьма важное в практическом отношении приложение каталитических реакций в аналитической химии.

Таблица 2.20. Примеры определения элементов-катализаторов кинетическими методами

Определяемое вещество (катализатор)	Индикационная реакция	Условья детектирования	Предел обнаружения
водород	$\text{Ce(IV)} + \text{Mn(III)}$	фотометрический	1 мкг/мл
цинк(II)	$\text{I}^- + \text{BrO}_3^-$	интерферометрический	5 нг/мл
огонь	1-нафталинит- $\text{NO}_2^-$	фотометрический	2 нг/мл
медь	гидрохинон + $\text{H}_2\text{O}_2$	фотометрический	0,3 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 образцы подвергают нагреванию согласно определенной температурной программе. Таким способом можно исследовать как чистые вещества, так и смеси. Результатами измерений являются термограммы, которые 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 термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциального 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 (термогравиметрической кривой), полученной при термическом анализе образца полимера, приведен на рис. 2.34.

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 осуществляются с помощью компьютера.



Поскольку в основе ТГА лежит изменение массы образца, сфера применения этого метода ограничена излучением процессов разложения и окисления веществ, а также исследованием физических процессов таких, как испарение, возгонка и десорбция.

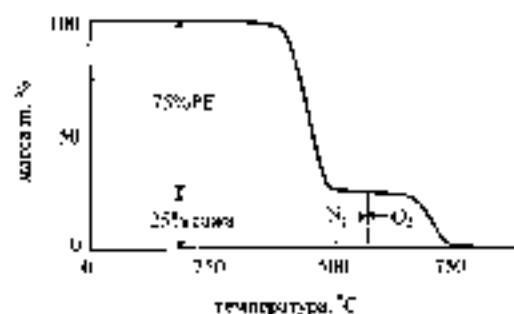


Рис. 2.34. Термогравиметрическое определение состава образца полиэтилена (PE), подвергнутого сажу

С помощью ТГА можно, например, установить термически устойчивую форму вещества, пригодную для его гравиметрического определения. На рис. 2.34 приведена термогравиметрическая кривая, характеризующая термическое разложение полиэтилена, покрытого слоем сажи для повышения его устойчивости к фотохимическому окислению под действием солнечных лучей. С помощью этой термогравиметрической кривой возможно количественное определение содержания полиэтилена и сажи, осуществление которых каким-либо другим методом затруднительно.

Термогравиметрические измерения весьма характеристичны и могут быть использованы для их идентификации. При наличии в образце нескольких компонентов принципиально возможно их раздельное определение. Для улучшения разрешения отдельных стадий термогравиметрических процессов применяют их дифференцирование.

### Дифференциальный термический анализ

В методе ДТА анализируемый образец подвергают нагреванию одновременно с каким-либо 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 окружающей среды.

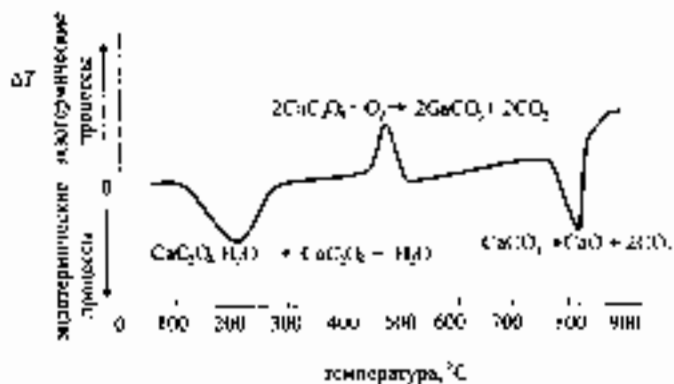
На рис. 2.35 приведена дифференциальная термограмма азонотридата оксалата кальция, полученная в атмосфере кислорода. Максимумы на кривой обусловлены охлаждением образца (по сравнению с образцом сравнения) из-за протекания экзотермических реакций (представленных на рис. 2.35). Максимум соответствует протеканию экзотермической реакции окисления оксалата кислородом окружающей среды.

Площадь под кривой, помножив на коэффициент, пропорциональный массе продукта реакции  $m$  и энthalпии реакции  $\Delta H$ :

$$A = k m \Delta H, \quad (2.155)$$

где  $k'$  — дифференциальный коэффициент. По уравнению (2.188) можно определить массу  $m$ , если величины  $k'$  и  $\Delta H$  известны. С другой стороны, по известным значениям  $m$  и  $k'$  можно найти энтальпию реакции.

Рис. 2.35. Кривая дифференциального термического анализа нитрирата висмута кальция, полученная в атмосфере кислорода.



Дифференциальный термический анализ можно использовать для анализа природных и промышленных материалов: полимеров, силикатов, ферритов, оксидов, минералов, керамики, катализаторов, стекла. Метод полезен в медицине — при исследовании почечных и желчных камней на содержание солей фосфорной, щавелевой, мочевой 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 дифференциальной 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 проделывают так, что в ходе нагревания пробы и образца сравнения получают также порции тепла, чтобы их температура все время оставалась одинаковой (изотермический режим). Это осуществляют при помощи двух термоэлектрических нагревательных элементов, помещенных в сваренный калориметр. В ходе работы в обеих его камере-клетках попеременно измеряют (сканируют — отсюда название метода) температуру. Если температуры ячеек различаются, скорость нагрева автоматически изменяют так, чтобы температуры снова выравнивались.

Методом ДСК можно не только определять состав вещества (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/Wirshaden, 1959.
- W. F.Hemminger, H.G.Cammenga. *Methoden der Thermischen Analyse (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, Bd. 24)*, Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 1989.
- U.R.Kunze, *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

Спектрохимические 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 длин волн 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 начинаем изложение с рассмотрения фундаментальных основ спектроскопических методов.

### 3.1. Основы спектроскопии

Спектрохимическими 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 распространения 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 представляется 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, нейтронов) методами волновой механики.

## Электромагнитный спектр и спектроскопические методы

Диапазон электромагнитного спектра простирается от наиболее длинноволнового излучения — радиоволн с длинами волн более 0,1 см — до наиболее высокоэнергетического — излучения с длинами волн порядка  $10^{-11}$  м (рис. 3.1). Как видно на рис. 3.1, отдельные области электромагнитного спектра часто перекрываются. Область электромагнитного излучения, воспринимаемая человеческим глазом, весьма незначительна по сравнению со всем его диапазоном.

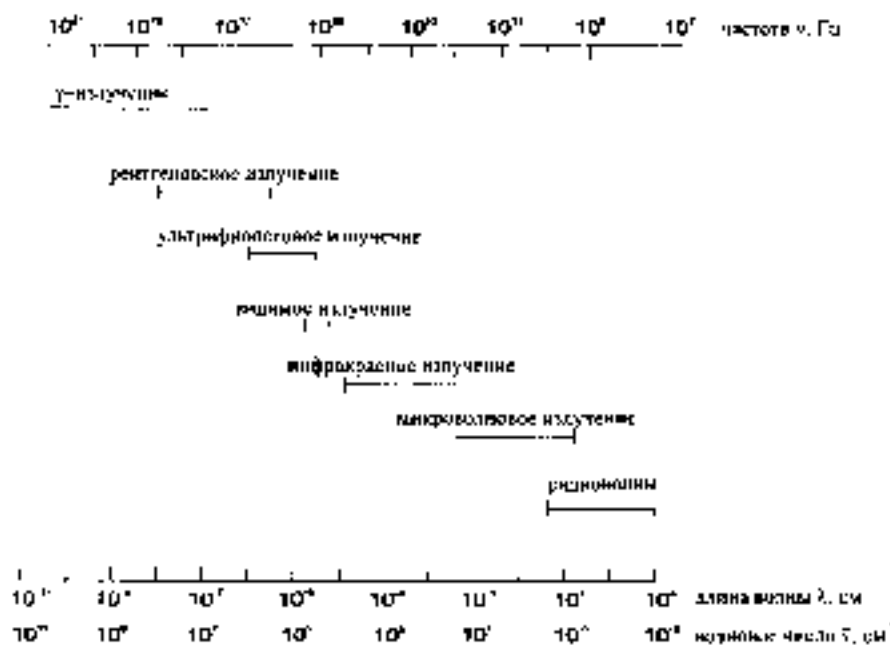


Рис. 3.1. Области электромагнитного спектра.

С отдельными 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.

### Волновая природа света

Характеристиками света как электромагнитной волны служат длина волны  $\lambda$  и частота  $\nu$ . Последняя представляет собой число колебаний электрического поля за одну секунду. Частота зависит только от природы источника излучения. Скорость же распространения электромагнитных волн, следовательно, и длина волны (см. формулу (3.1)) зависят также от свойств среды. Скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме является фундаментальной физической константой, 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  $3 \cdot 10^{10}$  см/с.

Таблица 3.1. Подмногообразие спектральных методов и областей длин волн и энергии излучения.

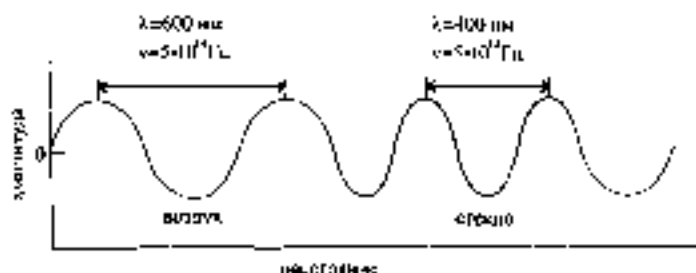
Спектрально-оптические методы	Энергетическая область	Изменяемая энергия
ядерно-физические	0,005-1,4 Å	ядра
рентгеновские	0,1-100 Å	внутренние электроны
вакуумная УФ-спектроскопия	10-160 нм	валентные электроны
УФ-спектроскопия	100-400 нм	валентные электроны
спектроскопия в видимой области	400-760 нм	валентные электроны
ближняя инфракрасная спектроскопия	760-2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
инфракрасная спектроскопия	1000-100 см <sup>-1</sup>	молекулы (колебательная, вращательная энергия)
микроволновая спектроскопия	0,75-9,75 см	молекулы (вращательная энергия)
микроволновый параматричный резонанс	~3 Гц	непарные электроны (в магнитном поле)
ядерный магнитный резонанс	0,6-10 м	ядерные спины (в магнитном поле)

Связь скорости света, длины волны и частоты излучения описывается соотношением

$$c = \nu \lambda, \quad (3.1)$$

Применение 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 в среду 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.

### Преломляющие вещества

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 (частоты) 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 прием. разлагающих излучение в спектр.



Рис. 3.3. Преломление света при переходе из оптически менее плотной в оптически более плотную среду.

Его можно охарактеризовать при помощи закона преломления Снеллиуса:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n_2. \quad (3.4)$$

где  $n_2$  — показатель преломления более плотной среды.

$n_1$  — показатель преломления менее плотной среды (для воздуха  $n_1 = 1$ ).

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 скорости распространения излучения в воздухе и в данной среде:

$$n = \frac{v_{\text{возд.}}}{v}. \quad (3.3)$$

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.

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 интенсивностью  $I_0$  перпендикулярно границе раздела доля отраженного света составляет

$$\frac{I_{\text{отр}}}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}. \quad (3.5)$$

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  $90^\circ$  и при дальнейшем его увеличении будет наблюдаться только отражение, но не преломление. Величиной *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 выйти, 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, составлявшие среду, достаточно малы по сравнению с длиной волны излучения (как, например, атомы или молекулы), то доля света, распространяющаяся в направлении, отличном от первоначального, очень мала. При точных измерениях, однако, можно заметить, что и в этом случае часть света рассеивается, а интенсивность сплошного 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 *рэлеевским рассеянием*. Рэлеевским рассеянием объясняется, в частности, голубой цвет неба, поскольку более коротковолновый (голубой) свет рассеивается сильнее, чем длинноволновый. Рассеяние света на более крупных — коллоидных — частицах называется *мандельстаем*. Его можно наблюдать невооруженным глазом. Еще один вид рассеяния света — *комбинационное (рамановское) рассеяние*, сопровождающееся изменением колебательной энергии рассеивающих частиц. Это явление лежит в основе метода комбинационного рассеяния (рамановский спектроскоп); 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 молекулярного 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 описании 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, например, температуру (в лазерах 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 расщепления светового 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 набора компонентов, единого для всех методов.



Рис. 3.4. Принципиальная схема оптического спектрометра.

Под *оптической спектроскопией* первоначально понимали методы, использующие излучение видимого диапазона. Сейчас в это понятие включаются также методы спектроскопии в ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) областях.

## Источники излучения

Первым компонентом спектрометра является источник излучения. Обычно он помещается для пробы. Однако, например, в методе атомно-эмиссионной спектроскопии анализируемая проба сама по себе является одновременно и источником излучения (раздел 3.2.2). В табл. 3.2 приведены важнейшие источники излучения, используемые в отдельных дисперсионных оптических спектролах. Обычно требования ко всем источникам включают высокие 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	Источник излучения
ультрафиолетовый спектр	
вакуумная УФ	ртутные, ксеноновые лампы
УФ	ксеноновые, водородные, дейтериевые лампы
видимая	ксеноновые, галогенные лампы
ближняя ИК	ксеноновые лампы, лампы Черрика, инертные излучатели, лазеры
ИК	лазеры Нернста ( $ZrO_2 - Y_2O_3$ ), лазерные излучатели (Ni - Cr), лазеры (SiC)
полосчатый спектр	
УФ-видимая	Светодиоды
линейчатый спектр	
УФ-видимая	Лампы с холодным катодом, люминесцентные разрядные лампы

С изобретением в 1960 г. лазеров спектроскопическая методика анализа получила еще один источник излучения, отличающийся особенной высокой интенсивностью, узостью светового потока (голые доли микрометра), высокой монохроматичностью (10,01 нм и менее) и когерентностью излучения, т. е. совпадением по направлению и фазе всех испускаемых волн. Первые модели лазеров излучали лишь одну определенную длину волны. Сейчас разработаны и лазеры с перестраиваемой частотой, например, лазеры на красителях для видимой части спектра.

Основной частью лазера является активная среда (рабочее тело). Это может быть кристалл (например, рубин), полупроводниковый материал, раствор красителя или газ — гелий, ксенон, аргон (рис. 3.5). Иногда рабочее тело лазера необходимо активировать электрическим разрядом, например, в случае газовых лазеров. В других случаях требуется подвести энергию к лазеру от внешнего источника излучения, например, импульсной лампы.

Принцип действия лазера основан на резонансе излучения, отражаемого зеркалами и многократно пробегающего через активную среду. При каждом его проходе испускаются дополнительные фотоны, и лазерное излучение многократно усиливается. При этом световой пучок дополнительно фокусируется. Пос-

когда одно из зеркал является полупроницаемым, лазерное излучение выходит наружу (рис. 3.5).

Возникновение лазерного излучения можно пояснить с помощью понятий «оптического насоса», спонтанного испускания и поглощения света. Эти четыре явления схематически изображены на рис. 3.6 для двух электронов, которые могут находиться в основном  $E_1$  и возбужденном  $E_2$  энергетическом состоянии.



Рис. 3.5. Принципиальная схема лазера.

Переход части рабочего тела из основного в возбужденное состояние осуществляется под действием внешнего источника энергии, называемого *оптическим насосом*. Как упоминалось выше, «оптическим насосом» может служить внешний источник излучения или электрический разряд. Возбужденным электронным состоянием может быть множество (в частности, на рис. 3.11 не показано расщепление уровней энергии вследствие наличия колебательных подуровней).

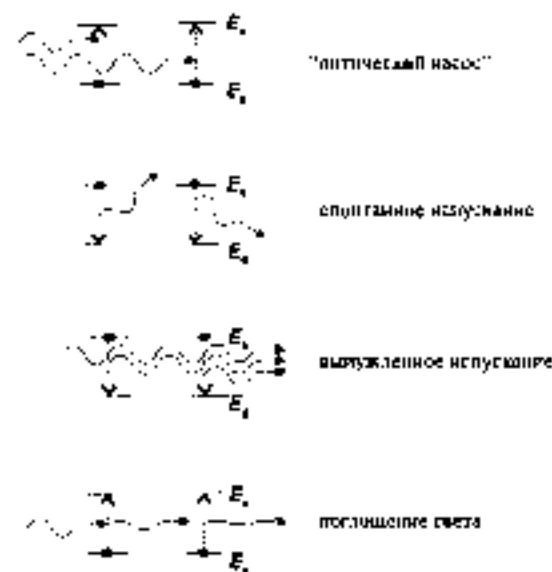


Рис. 3.6. Элементарные процессы, приводящие к появлению возбужденного излучения лазера.

Следующим элементарным актом является *спонтанное испускание* с возвращением в основное состояние. Оно может происходить безвнушительным переходом с возбужденного на основной квантовый подуровень, в результате которого выделяется некоторое количество тепла. Длина волны спонтанного излучения равна  $\lambda = hc/(E_2 - E_1)$ . 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  $E_2 - E_1$ . При этом интенсивность излучения резко усиливается. В отличие от спонтанного, вынужденное лазерное излучение когерентно.

Процессом, конкурирующим с вынужденным испусканием, является *поглощение* излучения возбужденными частицами и их переход из основного состояния в возбужденное. В результате этого интенсивность лазерного излучения уменьшается. Суммарный эффект — усиление или ослабление лазерного излучения — определяется удельной заселенностью основного и возбужденного электронных уровней, достигаемой в результате действия оптического насоса.

Если число частиц в основном состоянии больше, чем в возбужденном, преобладает процесс поглощения, и интенсивность излучения ослабляется (рис. 3.7). При достижении *инверсии заселенности* уровней, т. е. когда число возбужденных частиц превышает число невозбужденных, начинает преобладать процесс вынужденного испускания, и интенсивность лазерного излучения возрастает.

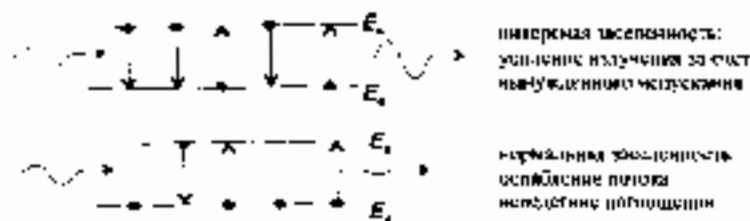


Рис. 3.7. Сравнение вероятностей процессов вынужденного испускания и поглощения в случаях инверсии и нормальной заселенности энергетических уровней.

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.

### 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 приближение монохроматического излучения улучшает селективность, а в абсорбционной, кроме того, и увеличивает чувствительность. Использование монохроматического излучения и качества источника возбуждения часто бывает необходимым условием достиже-

ния линейных зависимостей концентрация сигнала в широком динамическом диапазоне.

Таблица 3.3. Наиболее распространенные типы лазеров

тип лазера, активная среда	$\lambda$ , нм	относительная интенсивность по сравнению с наиболее интенсивной линией, %
<i>Газовые</i>		
He/Ne	632,82 (красный)	
Ar	514,53 (зеленый)	100
	501,72	17
	486,51	38
	487,99 (синий)	88
Kr	176,49	38
	576,11	21
	647,19 (красный)	100
	609,19 (желтый)	30
	530,87	40
<i>Твердотельные</i>		
Рубин	694,33 (красный)	
Неодим, иттрий алюмоокисный гранат (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	1061,8 (ближе к ИК)	
<i>Или кристаллы</i>		
Витрон-флуоридовый	530–540	
Роданил КЖ	570–650	

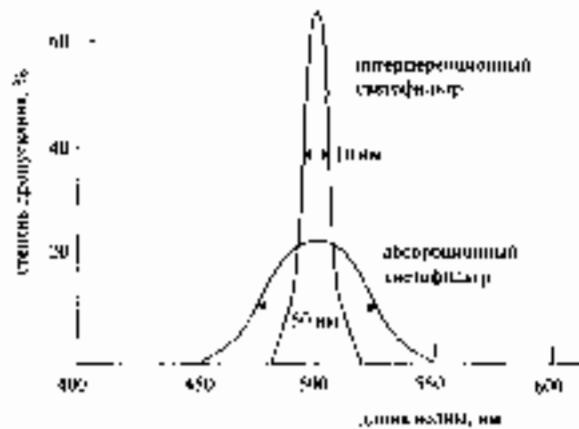
Для выделения узкополосных световых пучков используют *спектрофильтры* или *монокристаллы*.

### Спектрофильтры

Спектрофильтры делятся на *абсорбционные* и *интерференционные*. Они различаются с точки зрения степени пропускания (интенсивности прошедшего света) и спектральной ширины пропускания. На рис. 3.8 можно оценить сравнительные возможности обеих типов спектрофильтров в видимой области спектра.

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 меньшей степенью протускивания по сравнению с интерференционными. Для решения многих практических задач спектроскопии светофильтры применяются до сих пор, несмотря на их существенно меньшие возможности по сравнению с монохроматорами. Они относительно недороги и очень удобны в использовании в специализированной и миниатюризированной аппаратуре.

Рис. 3.8. Степень пропускания и эффективная спектральная ширина интерференционного и абсорбционного светофильтра.



### Монохроматоры

Монохроматоры состоят из следующих частей:

- входная щель, выделяющая 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 фокусировки пучка на выходной щели;
- выходная щель, выделяющая из выходного светового потока пучок лучей желаемой спектральной ширины.

Части и монохроматорах используют и вспомогательные светофильтры для отсечения паразитных световых пучков, приходящих из окружающей среды. Типичные схемы призматичеких и решетчатых монохроматоров приведены на рис. 3.9.

В монохроматоре любой конструкции световой поток попадает сначала на входную щель. Затем он превращается в параллельный с помощью системы линз (в призматичеких монохроматорах, рис. 3.9а) или вогнутых зеркал (в решетчатых, рис. 3.9б). Разнооценным типом диспергирующих элементов монохроматоров были призмы. Сейчас большинство спектрометров сконструированы решетчатых монохроматорами, причем обратные дифракционные решетки преобладают над прозрачными (работают они как пропускающие). После выхода из диспергирующего устройства лучи различных длин волн (на рис. 3.9 изображены лучи двух длин волн) фокусируются в фокальной плоскости с помощью линз или зеркал. Выходная щель, находящаяся в фокальной плоскости, вырезает световой пучок малой спектральной ширины, длина волны которого определяется положением диспергирующего элемента.

Дифракционные решетки дешевле призм. 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. Показатель преломления материалы призм меньше всего зависят от длины волны. Поэтому 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 наибольшая дисперсия (а, следовательно, и разрешающая способность) достигается у края полосы поглощения.

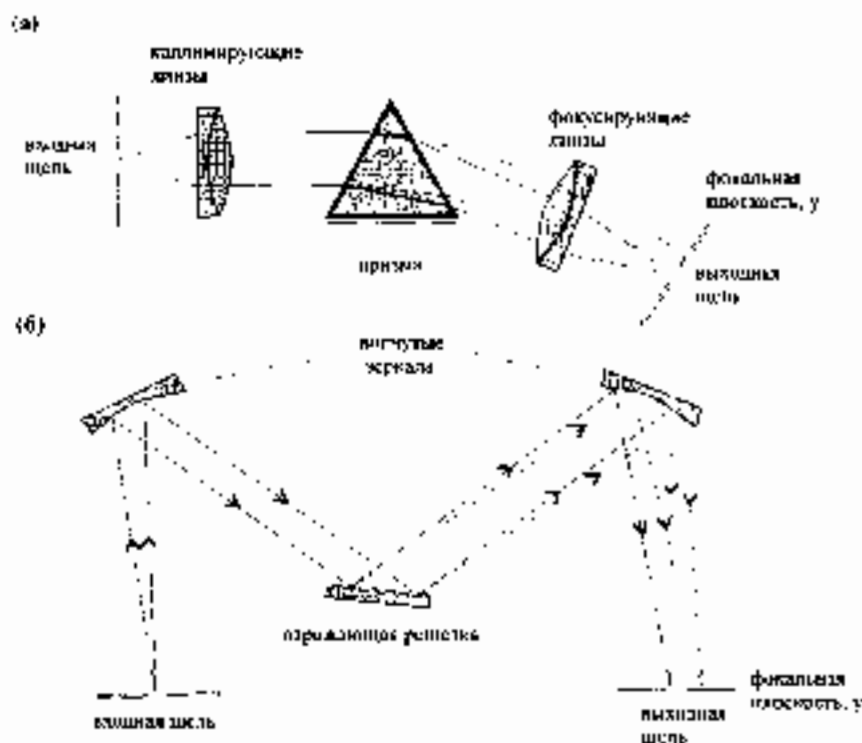


Рис. 3.6. Схемы монохроматоров на основе призм (микроскоп Нумера) (а) и отражающей дифракционной решетки (Черня-Гернера) (б).

Традиционно дифракционные решетки производят механическим способом, прорезая борозды на поверхности полированного твердого материала алмазными пылью. Получаемые таким образом решетки весьма трудоемки, 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 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 линий зависит от дисперсии монохроматора. В качестве характеристики дисперсии используют линейную ( $D$ ) и особенно часто, обратную линейную дисперсию:

$$\text{Линейная дисперсия:} \quad D = \frac{dy}{d\lambda}, \quad (3.7)$$

$$\text{Обратная линейная дисперсия:} \quad \frac{1}{D} = \frac{d\lambda}{dy}. \quad (3.8)$$

Обратная линейная дисперсия  $D^{-1}$  показывает, какая разность длин волн наблюдается в двух точках фронтальной широкости, отстоящих на 1 мм. Она выражается в нм/мм или  $\text{\AA}/\text{мм}$ .

Разрешающая способность характеризует возможность раздельности наблюдения двух спектральных линий, близких по длинам волн. По определению, спектральная разрешающая способность  $R$  равна

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (3.9)$$

где  $\lambda$  — средняя длина волны двух линий, а  $\Delta\lambda$  — разность их длин волн (ср. с уравнением 1.16).

Для близких разрешающих способностей зависит от ширины ее основания  $b$  (рис. 3.9 в) 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 спектры получаются излучением жестко расположенных перекрывающихся линий разных порядков отражения. Обычно измерения производят в первом порядке отражения, так как с ростом порядка отражения уменьшается интенсивность линий. Используя решетки со специальными (лицеобразным) профилем бороздок, можно сконцентрировать основную часть излучения (по крайней мере, в некотором спектральном диапазоне) в одного 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 500 нм в первом порядке отражения может разделить лучи с  $\Delta\lambda = \lambda/mN = 500/(1 \cdot 1200) = 0,42 \text{ нм}$  (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 электрофизические решетки являются высококачественными. Они содержат до 4000 штрихов на миллиметр. Их используют, в частности, в спектрометрах с дифракционными детекторами (в том числе массивами диодов).

### Спектральная ширина светового потока

Спектральная ширина светового потока, выходящего из монохроматора, определяется шириной его входной и выходной щелей.

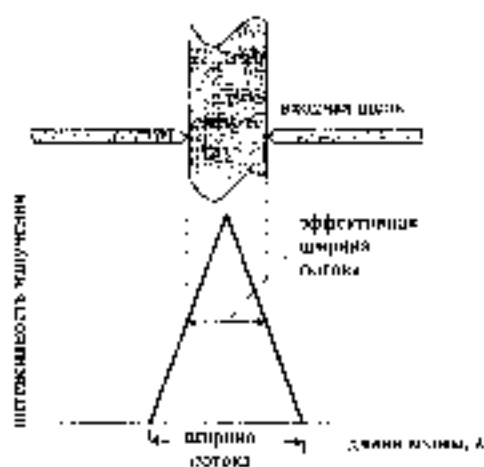


Рис. 3.10. Эффективная спектральная ширина светового потока на выходе из монохроматора

Практическое значение имеет эффективная спектральная ширина. Она в два раза меньше, чем общий спектральная ширина светового потока в случае, когда ширина входной щели равна ширине выходной. Эффективная ширина характеризует ту область дуги колл, которую реально можно наблюдать на выходе из монохроматора (рис. 3.10). Ее можно оценить по величине обратной линейной дисперсии монохроматора

$$D^{-1} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta y}$$

Если ширина щели  $a$  равна расстоянию между линиями в фокальной плоскости  $\Delta y$ , то эффективная спектральная ширина равна

$$\Delta\lambda_{\text{эф}} = aD^{-1}. \quad (3.12)$$

Чем меньше эффективная спектральная ширина монохроматора, тем лучше можно разделить близко расположенные спектральные линии. Наибольшая разрешающая способность достигается при использовании узких щелей при достаточно большой дисперсии монохроматора.

### Сосуды для проб и оптические материалы

В оптических спектрометрах применяют различные сосуды. Для жидких проб используют кюветы, изготовленные из кварца (для исследования 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 оптические элементы. Более подробно оптические материалы будут рассмотрены применительно к конкретным методам. Твердые образцы исследуют или измельченными, или в виде таблеток, спрессованных из порошкообразного материала и подходящего наполнителя, например, KBr в ИК-спектрометрии.

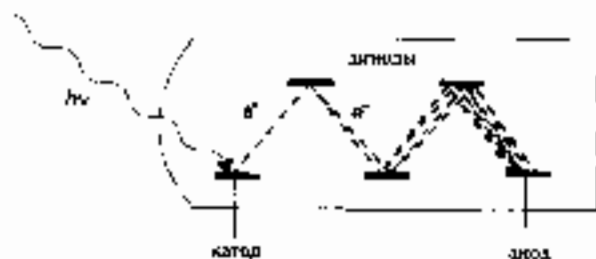
### Приемники излучения

Для детектирования излучения в оптической области используют приемники, действие которых основано на фотоэлектрических или термоэлектрических явлениях.

Излучение внешнего фотоэффекта лежит в основе действия светочувствительных фотоприборов, таких, как фотосолемаметры или фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Фотодетектор содержит катод, на который фотоны при давлении на него выбивают электроны. Вследствие этого в вакуумном пространстве между катодом и анодом возникает электрический ток. Коэффициент полезного действия (квантовый выход) такого фотоэлектрического преобразователя не очень высок. Материалом катодов 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 —  $Na/K/Cs/Sh$  или  $Ag/Al/Cs$ . Высокой и практически постоянной чувствительностью в широком спектральном диапазоне обладают фотокатоды на основе  $Ga/As$ .

Чувствительность можно значительно усилить, если поместить между катодом и анодом дополнительный электрод (так называемая диноды). 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 вырастает 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 фотоэлектрического 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 слиток полупроводникового материала с электронной проводимостью (n) нанесен слой с собственной проводимостью (i), а затем — тонкий слой с дырочной проводимостью (p). Последний из них образует контакт, так что падающий свет попадает

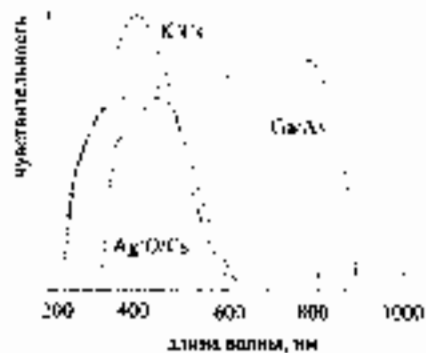


Рис. 3.11. Спектральная чувствительность различных материалов для фотокатодов.

непосредственно на  $i$ -слой. Напряжение в диоду подведено таким образом, что он находится в закрытом состоянии. При этом по цепи не протекает никакого тока, кроме незначительного тёмного тока. Когда же на фотодиод падает поток света, то каждый ( $n$  и  $p$ -слои) фотон генерирует в полупроводнике пару носителей заряда — электрон и дырку. Электрон при этом перемещается к положительно заряженному  $n$ -слою, а дырка — к отрицательно заряженному  $p$ -слою. При этом в цепи возникает напряжение электрического тока, которое на каждый падающий фотон. В настоящее время производятся кремниевые фотодиоды, чувствительные к излучению в отдельных спектральных областях от 190 до 1100 нм.

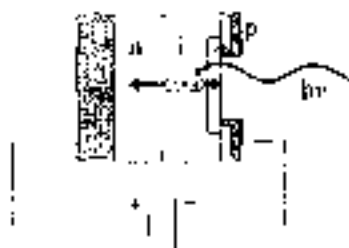


Рис. 3.13. Схема устройства фотодиода.

на падает только на один элемент. Число фотоприемников и диодной линейки может составлять от 64 до 4096. Благодаря диодным линейкам, можно одновременно регистрировать весь спектр излучения.

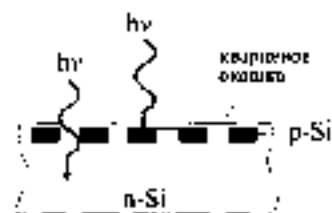


Рис. 3.14. Схема диодной линейки.

Регистрация инфракрасного излучения представляет собой более серьезную проблему, чем регистрация видимого или УФ излучения. Интенсивность коротковолнового излучения и плотности энергии в ИК-области ниже, чем в УФ или видимой. Фотоэлектрические детекторы здесь непригодны, 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 занимались лишь те, которые основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Сейчас это

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 линзы монохроматора выбирается так, чтобы световой поток отдельного спектрального диапазона падал только на один элемент. Число фотоприемников и диодной линейки может составлять от 64 до 4096. Благодаря диодным линейкам, можно одновременно регистрировать весь спектр излучения.

Одновременная регистрация всего спектра возможна и с использованием элементов-радиочувствительных, применяющихся, в частности, в видеокамерах. Следует иметь в виду, что для полупроводниковых детекторов описанного типа большинство характеристик — чувствительности, рабочий диапазон, отношение сигнал шум — хуже, чем для ФЭУ. С этой точки зрения представляется очень перспективным использование в спектроскопии светочувствительных полупроводниковых приборов короткого типа — так называемых приборов с переносом заряда (ППЗ).

понятно траекторно 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 относят и масс-спектрометрию, в основе которой лежит другое разделение ионов. Этот метод также будет рассмотрен в данной главе.

## 3.2. Методы атомной спектроскопии

### Теоретические основы

Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения и излучения света свободными атомами, а также их люминесценции. При использовании излучения УФ- и видимой области спектра возбуждаются валентные, 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. Вольтонг в 1802 г. и, независимо от него, Фраунгофер в 1815 г. обнаружили в непрерывном спектре солнечного излучения темные линии. Объяснить происхождение этих линий, называемых *фраунгоферовскими*, удалось существенно позднее — лишь в 1859–1861 гг., когда Кирхгоф и Бунзен исследовали поведение паров солей в пламени. Основными выводами 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, излучают свет той же длины волны (таким образом, процессом излучения и поглощения).
- Линии, наблюдаемые в спектрах, являются характерными для определенного элемента.

Открытие Кирхгофа и Бузенца означало появление первого метода атомной спектроскопии, названного *спектральным анализом*. Первоначально он применялся лишь для качественного и полуколичественного анализа. Наблюдение атомных эмиссионных спектров позволило еще в XIX веке открыть ряд новых элементов — Rb и Cs (Кирхгоф, Бузенг), Tl (Крукс), In (Райх), Ga (Тьенс де Буабодрен).

Начиная с 20-х годов XX века, спектральный анализ превращается в метод *качественного* анализа. Дальнейшими важными этапами явились 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 спутнилась на землю, и круг замкнулся.

### Типы спектров

При высокотемпературном воздействии на химическое вещество возможно возникновение спектров трех типов: непрерывных, полосчатых и линейчатых.

Излучение с непрерывным спектром испускается раскаленными твердыми телами. Непрерывные спектры излучения в промышленности можно наблюдать и для отдельных молекул и плазмы, например, при протекании следующих процессов диссоциации:

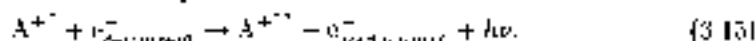
Непрерывный спектр испускания:



Непрерывный спектр поглощения:



Сталкивающие возбужденных атомов (А) или ионов с быстрыми электронами плазмы тоже может вызвать появление непрерывных спектров. Примером такого излучения, вызванного тормозным излучением быстрых электронов, может служить излучение, возникающее в ходе процесса:



Непрерывные спектры не зависят характеристично для отдельных элементов и сильно зависят от условий термического возбуждения.

*Полосчатые спектры* типичны для молекул, находящихся при высокой температуре — CN, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CH, C<sub>2</sub>, SrOH. Эти спектры отражают сложные процессы, связанные с изменением электронной колебательной и вращательной энергии молекул.

*Линейчатые спектры* обусловлены процессами 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, разложение линий в атомном спектре характерно для данного атома или иона. Таким образом, положение спектральных линий можно использовать для обнаружения элементов (химическая анализ). Для объяснения линейчатой (дискретной) природы атомных спектров можно использовать боровскую модель атома. Эта модель изучается в курсе общей химии. Здесь мы лишь воспользуемся интуицией ее важнейшими положениями.

#### Серийная структура линий атомных спектров

Линии в атомном спектре можно группировать в серии таким образом, чтобы все линии серии соответствовали переходам электронов на один определяющий уровень энергии. Для атома водорода можно, в соответствии с моделью Бора, записать следующее соотношение между энергией излученного фотона и главными квантовыми числами атомных уровней энергии.

$$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (3.16)$$



где  $\tilde{\nu}$  — волновое число ( $\text{см}^{-1}$ );  
 $R$  — постоянная Ридберга,  
 $n_1, n_2$  — главные квантовые числа электронных уровней более высокой и более низкой энергии, соответственно.

Для водородоподобных ионов (отличающихся от атома водорода только зарядом ядра  $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}$  и т.д.) в уравнение (3.16) необходимо включить и заряд ядра  $Z$ :

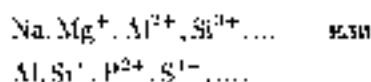
$$\tilde{\nu} = Z^2 R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.17)$$

Увеличение квантового числа с ростом  $Z$  связано с увеличением радиуса орбиты электрона к ядру. Спектры таких ионов, содержащих только один электрон, весьма похожи на спектр атома водорода. Для водородоподобных ионов энергии электронного состояния с главным квантовым числом  $n$  выражается как

$$E_n = -Z^2 \frac{R \cdot h \cdot c}{n^2}. \quad (3.18)$$

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 *седека Кирсала-Зоммерфельда*. 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 правилу *отбора*. Применительно к главным квантовым числам правило отбора гласит, что в атомных спектрах наблюдается 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, привело Зоммерфельда к мысли о существовании, наряду с главным, еще одного, побочного, или орбитального, квантового числа  $l$ , приближающегося значениям от  $l = 0$  до  $l = n - 1$  и характеризующего орбитальный момент движущегося 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 Зоммерфельда, 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: *singer* (поющая).

principal (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  $\Delta l = \pm 1$ .

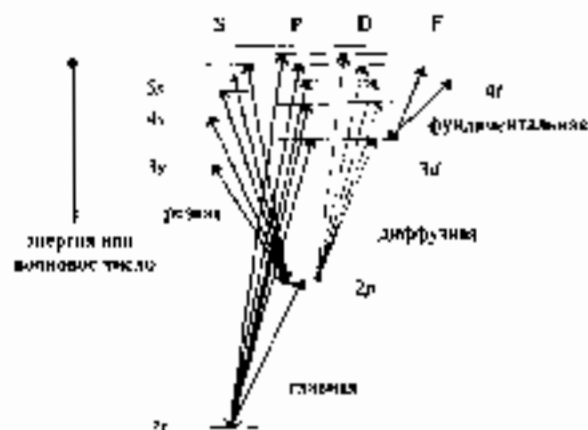


Рис. 3.15. Схема электронных переходов к разным линиям для серий спектральных линий с квантовыми числами: «главная» (principal), «диффузная» (diffuse) и «фундаментальная» (fundamental).

Обнаружение мультиплетов у некоторых спектральных линий, в частности, дублета в спектре атома лития при 670,6 и 670,8 нм привело к необходимости введения еще одного, спинового квантового числа. Оно принимает значения  $s = \pm 1/2$  и характеризует собственный момент импульса электрона. Взаимодействие орбитального и собственного моментов импульса электрона дает квантовое число  $j = l \pm s$ , характеризующее полный момент импульса электрона.

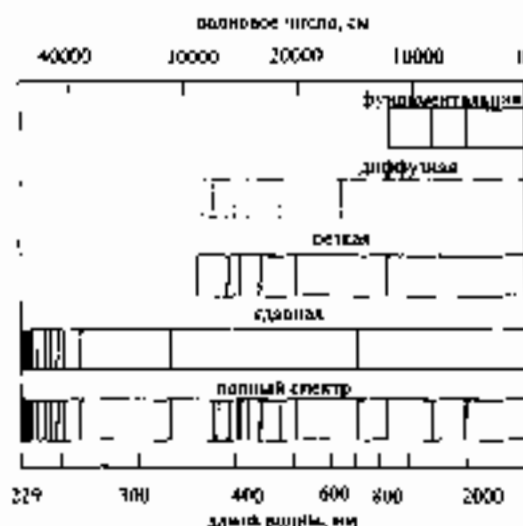


Рис. 3.16. Серийная структура атомного спектра на примере спектра атома лития

В атомах щелочных металлов для  $l = 1$  и двух возможных значений  $k = \pm 1/2$  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). Правила отбора для  $j$  гласят:  $\Delta j = \pm 1$  или  $\Delta j = 0$ . Последний тип переходов, связанный с одновременным изменением квантовых чисел  $l$  и  $k$ , наблюдается редко.

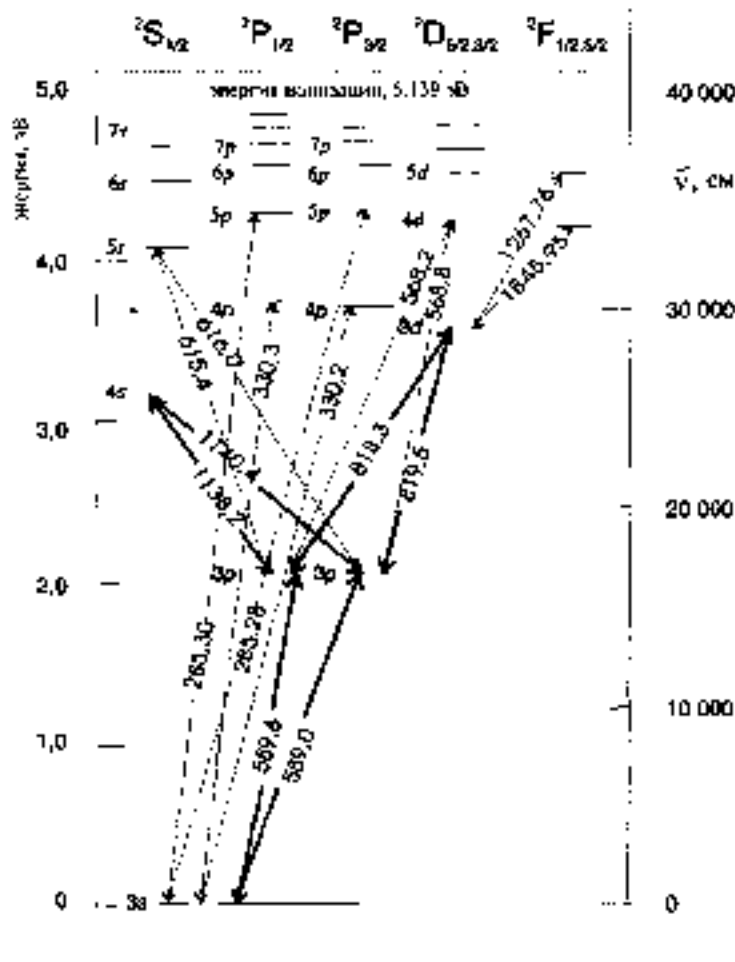


Рис. 3.17. Схема электронных уровней и длины волн некоторых спектральных линий ( $\lambda$  в нм) для атома натрия (цифры, написанные посредине стрелки).

### Многоэлектронные системы с несколькими близлежащими электронами

В многоэлектронных системах с несколькими валентными электронами последние взаимодействуют, образуя одно общее энергетическое состояние. Для му-



ментов с убывающими атомными номерами это взаимодействие выражается в том, что приближаемые и спинобые квантовые числа отдельных электронов складываются, давая в итоге приближаемое  $L$  и спинное  $S$  квантовые числа атома в целом:

$$l_1, l_2, l_3, \dots = L,$$

$$s_1, s_2, s_3, \dots = S.$$

Эти квантовые числа образуют число  $J = L + S$  (связь Рундсена-Сандерса). Мультиплетность электронного состояния атома вычисляется так же, как и для отдельных атомов группы:  $2S + 1$ . Максимальное значение мультиплетности достигается только при определенных значениях  $L$ . Электронные состояния атома обозначаются с помощью специальной буквы символом, соответствующим термину. Он имеет следующий вид:

$$n \text{ квантовое число } L_{J, S} \quad (3.20)$$

Так, для атома натрия (многоэлектронная система с одним валентным электроном, рис. 3.17) можно записать:

$$\text{для основного состояния} \quad 3^2S_{1/2} \quad (3.21)$$

$$\text{для возбужденных состояний} \quad 3^2P_{1/2} \text{ и } 3^2P_{3/2} \quad (3.22)$$

и т.д. На рис. 3.17 в числе других показаны и переходы, соответствующие коротко ионизированной дублетной линии атома Na с длинами волн 589,0 и 589,6 нм. Для систем с несколькими валентными электронами действуют правила отбора:

$$\Delta n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Delta L = \pm 1,$$

$$\Delta J = \pm 1(0).$$

### Тяжелые атомы

Для элементов с большими атомными номерами структура электронных уровней значительно сложнее. Ввиду дополнительных видов взаимодействия электронных состояний спектры становятся столь богаты линиями, что их четкую 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 спектрофон или фотоматричка, структурные элементы атомных спектров, имеющие ширину порядка  $10^{-3}$  нм, воспринимались действительно как линии. Современные аналитические приборы, оснащенные регистрирующими устройствами на основе компьютеров или планшетов, позволяют разглядеть 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, температура плазмы (низкотемпературной плазмы) достаточно для возбуждения лишь легких металлов (таких как щелочные металлы). Подвижная 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

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3.28)$$

где  $g^*$ ,  $g_0$  — статистические веса возбужденного и основного состояний;

$\Delta E$  — разность энергий возбужденного и основного состояний;

$k$  — константа Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж  $\cdot$  К $^{-1}$ ).

Для иллюстрации вынесены доли атомов в возбужденном состоянии при температурах плазмы для некоторых элементов — Na, Cu и Zn (табл. 3.4).

Приближенно к плазме — низкотемпературной плазме с температурами от 1000 до 4000 К — справедливы следующие утверждения.

- Подавляющее большинство атомов находится — даже при высоких температурах — в основном энергетическом состоянии. Таким образом, величина  $N_0$  практически равна общему числу атомов в плазме. Вероятность поглощения света атомами плазмы, чем вероятность испускания, и абсорбционные измерения в плазме в принципе чувствительнее эмиссионных.
- Вероятность поглощения света в отличие от испускания практически не зависит от температуры. Повышение температуры на 1000 К значительно снижает 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. Соотношения между числом возбужденного и основного энергетических состояний атомов некоторых элементов при температурах плазмы

Элемент	Длина волны, нм	Энергия возбуждения, эВ	$g^*/g_0$	$N^*/N_0$ при	
				2273 К	3273 К
Na	589	2,1	2	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
Cu	324	3,8	2	$1,5 \cdot 10^{-19}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
Zn	213	5,8	3	$7,5 \cdot 10^{-15}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$

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 10000 К, спектры испускания становятся еще сложнее, поскольку с ростом температуры возможно возбуждение частиц до все более высокоэнергетических состояний. Поэтому различные источники возбуждения в атомно-эмиссионной спектроскопии требуют отдельного обсуждения (раздел 3.2.2).

В качестве *количественной меры* интенсивности спектральной линии в атомно-эмиссионной спектроскопии 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 Уолша, предложившего метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). На рис. 3.18 представлена принципиальная блок-схема ААС-спектрометра. Проба в нем вносится в *атомизатор* (например, пламя), где распадается до свободных атомов. Возбуждение атомов осуществляется потоком света УФ-видимой области, исходящего из *лампы с полым катодом*. Отсечение постороннего излучения и детектирование производятся при помощи устройств, уже обсужденных ранее, — *монохроматора* и *ФЭУ*, соединенного с устройством отображения информации.

#### Источники излучения

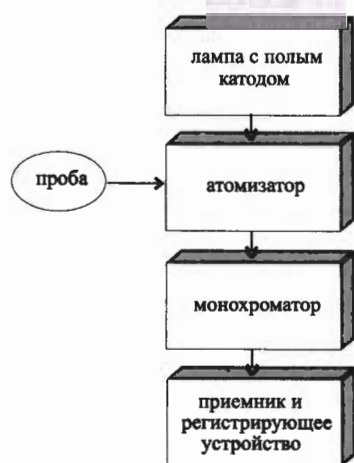


Рис. 3.18. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра.

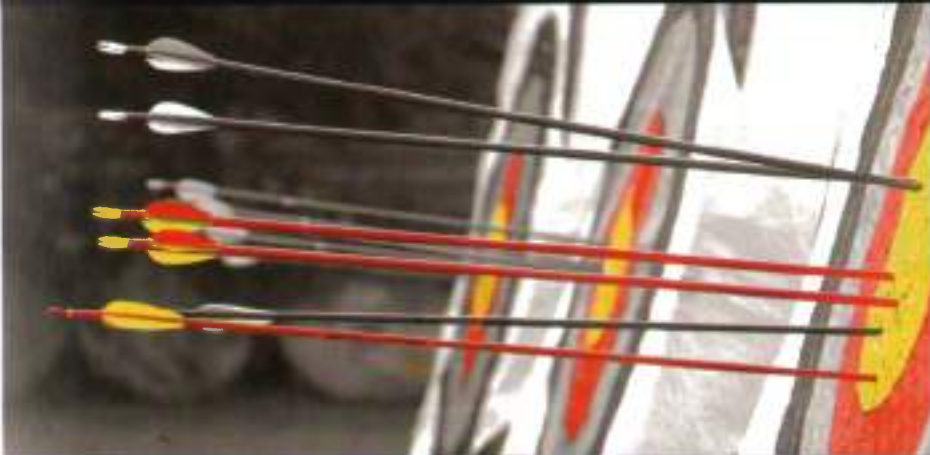
Чтобы измерить степень поглощения света анализируемым образцом, необходимо сравнить интенсивности света, падающего на образец и прошедшего через образец.

Спектры молекул имеют достаточно широкие полосы 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 свет

## contrAA® Точно в цель!



Технология ААС высокого разрешения с источником сплошного спектра  
Интеллектуальная технология ААС для рынка будущего



### contrAA®

ААС высокого разрешения с источником сплошного спектра (HR-CS AAS) для пламенной, гидридной и электротермической техники, возможность анализировать в одной системе как жидкие, так и твердые пробы



HR-CS AAS плюс contrAA® означает:

- один источник света для всех элементов
- последовательный мультиэлементный анализ, как стандарт
- уникальная синхронная коррекция неселективного поглощения
- высокая светосила
- быстрая готовность к измерениям
- легкость в управлении и надежность
- информативность
- сведение к минимуму числа и влияния источников погрешностей
- высокая производительность



дающие линейчатый спектр. При этом ширина линий в спектре испускаемого света должна быть по крайней мере сравнима с шириной линий атомного спектра.

Ширина атомных спектральных линий зависит от многих факторов. Если главное уширение спектральной линии обусловлено соотношением неопределенностей Гейзенберга, составляет порядка  $10^{-5}$  нм. Дополнительное 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 проносятся 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 ( $\lambda$ ) 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.

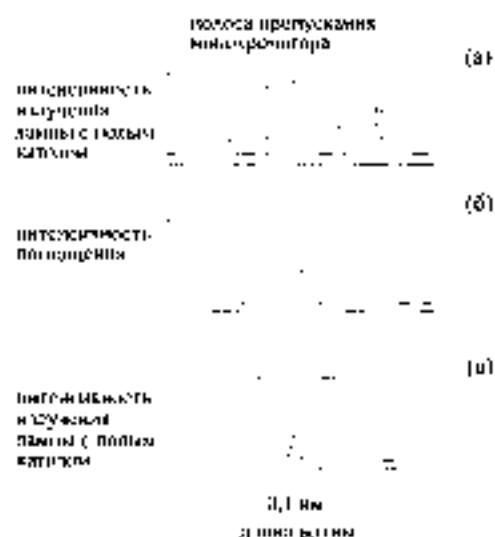
### Лоренцевское уширение

Еще одной причиной уширения линий является столкновение атомов в атомизаторе с другими атомами или ионами. Их вероятность повышается с ростом давления. Вследствие взаимодействия электрических 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 горячим катодом излучающие атомы находятся под давлением ниже атмосферного. Поэтому линии спектра излучающих лампы более узкие, чем линии спектра поглощения атомов в атомизаторе.

### Лампы с горячим катодом как источники излучения в ААС

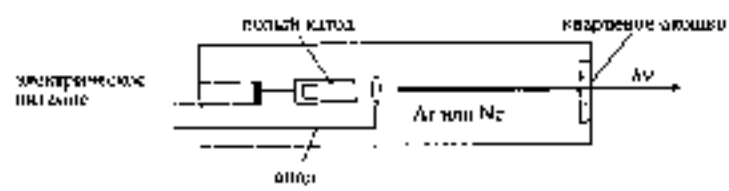
Таким образом, в ААС необходимо использовать источники излучения с широкой линией менее  $10^{-6}$  —  $10^{-7}$  нм. В качестве таковых обычно используют лампы с горячим катодом (ЛПК). Излучение этих ламп обусловлено процессами

возбуждения атома при низкой температуре — более низкой, чем температура атомизатора. Поэтому ширина линии спектра лампы также меньше, чем ширина атомных линий поглощения (см. рис. 3.19). Столь монохроматическое излучение в заметной мере поглощается атомами. Побочные линии, присутствующие в спектре ЛПК, отсекаются монохроматором.



**Рис. 3.19.** Схема процесса возбуждения атома в лампе с полым катодом. (а) спектр излучения лампы. (б) — атомные линии поглощения. (в) — интенсивность света лампы, прошедшего через атомизатор и монохроматор.

кой лампы находится небольшое количество (1–2 мг) соответствующего элемента, который во время работы лампы под действием ионнокапельного электрического разряда переходит в парообразное состояние. Как и для ЛПК, корпус безэлектродной разрядной лампы сделан из кварца, а внутреннее пространство поделено инертным газом при пониженном давлении.



**Рис. 3.20.** Схема строения лампы с полым катодом.

### Атомизаторы

Простейшим способом перевода растворенной пробы в атомарное состояние является использование факельсы. Впоследствии для улучшения чувствительно-

Строение лампы с полым катодом изображено на рис. 3.20. Материал катода изготавливается из определяемого элемента. Внутреннее пространство лампы заполнено инертным газом — аргоном или неонов — при пониженном давлении (200–300 Па). Для питания лампы используется источник напряжения порядка 600 В. Материал катода под действием ионнокапельного внутри лампы катодного элемента разряда испускает свет. Ширина линии излучения ЛПК составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  нм.

Из некоторых материалов (As, Sb, Se, Te) трудно изготовить полый катод. Кроме того, излучение, даваемое этими элементами, 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 количество (1–2 мг) соответствующего элемента, который во время работы лампы под действием ионнокапельного электрического разряда переходит в парообразное состояние. Как и для ЛПК, корпус безэлектродной разрядной лампы сделан из кварца, а внутреннее пространство поделено инертным газом при пониженном давлении.



сти определения был предложен электровакуумный способ атомизации с использованием графитовых пентов. Различными видами давлениями атомизаторы

### ААС в пламени

При плазменном способе атомизации раствор пробы распыляют в плазму в виде мелких капелек. Устройство атомизатора этого типа на основе щелевой горелки, дающей лазероподобное пламя, изображено на рис. 3.21. Продольная длина пламени составляет 5–10 см.

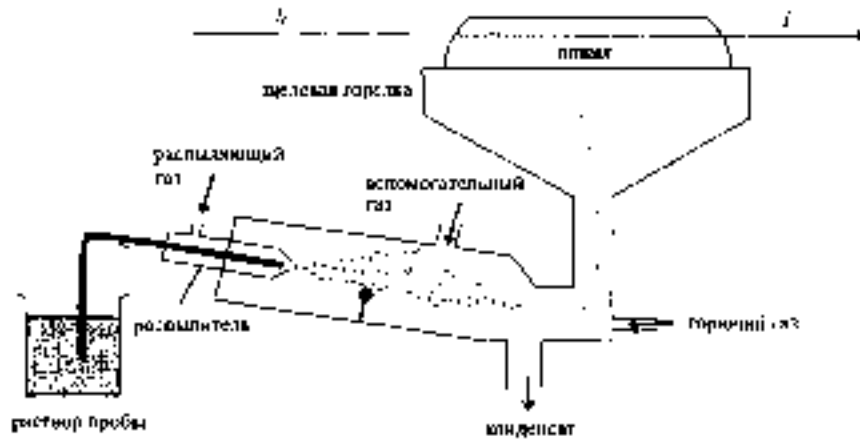


Рис. 3.21. Схема атомизатора для плазменной ААС на основе щелевой горелки.  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $I$  — интенсивность прошедшего света.

Горючий газ для поддержания пламени состоит из нормального газа и восстановителя. Окислитель может одностороннею служить распыляющим газом или подаваться в горелку отдельно (вспомогательный газ). Наиболее распространены сочетания газов приведены в табл. 3.5. Для определения большинства элементов достаточно температур, даваемых смесью азотистого воздуха.

Таблица 3.5. Сочетания газовых смесей для плазменной ААС

Газовая смесь (горючий газ — окислитель)	Температура, К	Определяемые элементы
азотистый воздух	до 2500	большинство
азотисток-азотистый азот	до 3100	В, Al, Si, Be, элементы 3–6 побочных подгрупп
водород — воздух	до 2300	As, Se
метан — воздух	до 2000	цветные металлы

Недостаток азотисток-азотистого пламени — значительное собственное поглощение при длинах волн менее 230 нм. Для трудной атомизируемых или трудно летучих элементов — В, Са, Si, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, редкоземельные элементы — необходимо применение более высоких температур. Для этого можно использовать смесь азотисток-азотистого воздуха, дающую температуру до 3100 К. Однако столь горячее пламя обладает большим собственным излучением. Для элементов, атомы которых поглощают в очень коротковолновой области (As, Se),

целесообразно использовать пламя водород-воздух, не обладающее заметным поглощением вплоть до 210 нм. Для определения легко атомизируемых щелочных металлов достаточно температуры пламени метан-воздух.

### Процессы, происходящие в пламени

В пламени происходит испарение составных частей пробы, их диссоциации на свободные атомы, возбуждение атомов под действием внешнего излучения и, как побочный процесс, кондензация 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 потерей пробы и может привести к образованию весьма трудно летучих эмалевых оксидов или фосфатов. В этих случаях необходимо правильно подобрать интан и температуру пламени: температура должна быть достаточно высокой, а среда в пламени — восстановительной. Подходящими свойствами обладает, например, пламя ацетилен-закись цинка, применяемое для определения Al, В, Si.

Мешающее влияние матрицы можно устранить также с помощью добавок специальных реагентов. Так, при определении кальция и фосфатных растворах добавляют хлорид лития в качестве «ослабляющей» добавки. В пламени литак образует фосфат  $LaPO_4$ , препятствующая тем самым образованию трудно летучего пирофосфата кальция. Можно использовать в добавку ЭДТА. Кальций при этом образует комплекс с ЭДТА, который более устойчив, чем фосфатный, и легко атомизируется вследствие сгорания органического лиганда.

**Диссоциация и восстановление.** На следующей стадии испарившееся соединения металлов диссоциируют на свободные атомы. Процесс диссоциации сопровождается одновременным восстановлением ионов до свободных атомов металлов.



Полобные равновесия можно охарактеризовать с помощью обычных величин, применяемых для описания химических равновесий — степени диссоциации  $\alpha$  и константы диссоциации  $K_D$ . Константу в этом случае выражают через парциальные давления компонентов:

$$K_D = \frac{p_{Na} p_{Cl}}{p_{NaCl}}, \quad (3.26)$$

$$\alpha = \frac{p_{Na}}{p_{Na} + p_{NaCl}} \quad (3.27)$$

Степень диссоциации зависит от температуры пламени, энергии диссоциации соединения, его концентрации и степени влияния на положение равновесия на стороне восстановленных компонентов.

С увеличением температуры степень диссоциации возрастает, поскольку при этом увеличивается константа диссоциации  $K_D$ .



Энергии диссоциации некоторых молекул приведены в табл. 3.6. Ввиду различий в энергиях диссоциации молекул степень диссоциации может зависеть от валового состава пробы. Наличие посторонних веществ может сказываться на величине аналитического сигнала в результате их влияния на положение равновесия диссоциации. Например, в присутствии высоких концентраций KCl равновесие диссоциации хлорида натрия (3.25) смещается влево (из-за выражения  $\mu_{\text{Cl}}$ ), 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.

Таблица 3.6 Энергии диссоциации некоторых молекул

Молекула	Энергия диссоциации, эВ
NaCl	4.2
KaI	3.1
AlF	5.8
AlCl	5.1
CaCl	4.5
CaO	3.3

Из уравнения (3.27) следует также, что степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрация определяемого вещества. Вследствие этого может нарушиться пропорциональная зависимость между концентрацией натрия в анализируемом растворе и парциальным давлением атомов натрия в плазме и, как результат, необходима *экстраполяция градуировочной зависимости*.

**Возбуждение.** Число возбужденных свободных атомов, способных к возбуждению под действием излучения лампы с лодным катодом, определяется в соответствии с рассмотренным ранее законом распределения Больцмана (3.23).

**Ионизация.** Параллельно с диссоциацией происходит (особенно интенсивно при высоких температурах) и нежелательный процесс ионизации свободных атомов



Для этого равновесия можно записать выражения константы ионизации ( $K_1$ ) и степени ионизации ( $\beta$ ).

$$K_1 = \frac{p_{M^+} p_{e^-}}{p_M}, \quad (3.29)$$

$$\beta = \frac{p_{M^+}}{p_{M^+} + p_{M^0}}. \quad (3.30)$$

Чем выше энергия ионизации, тем выше доля ионизированных атомов. Как видно из табл. 3.7, явление ионизации наиболее заметно в случае щелочных металлов.

Положение равновесия ионизации непосредственно зависит от парциального давления свободных электронов в плазме. Оно, в свою очередь, может зависеть от состава матрицы. Для поддержания парциального давления электронов на

практичным и высоким уровнем к пробе части (особенно при исследовании высокотемпературных соединений таких, как ацетилен закись азота) добавляют избыток галта легко испаряющегося элемента, например, натрия или калия. Таким образом получают *электрохимический буферный*

Таблица 3.7. Энергии ионизации атомов некоторых металлов.

Элемент	Энергия ионизации, эВ
Ca	3,873
Fe	4,179
K	4,334
Na	5,139
Li	5,200
Ca	5,210
Mg	7,641
Cd	8,990
Hg	10,438

### Электротермический способ атомизации

Еще один способ атомизации состоит в использовании графитовых трубок, нагреваемых электрическим током. Их часто называют графитовыми кинетками (Лыков, 1958; Масмал, 1970). На рис 3.22 показано устройство такой графитовой кинетки. Длина трубки составляет обычно от 30 до 50мм, внутренний диаметр — около 10 мм. Раствор пробы (порядка 10 мкл) вводит в кювету и нагревают ее до специальной температурной программы, методика напряжения через металлические контакты. Таким способом можно достичь температур порядка 3000 К.

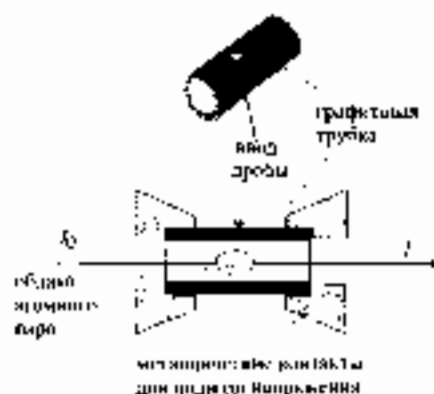


Рис. 3.22. Схема графитовой кинетки для электрохимической атомизации.  $I_0$  — внутренняя обмотка, подающая ток на  $I$  — интенси-сивность прошедшего света.

Путом программируемого повышения температуры до 110–1100°C раствор пробы сначала вводится в защитной атмосфере инертного газа (например, аргона). Затем пробу сожигают, поднимая температуру до 500 – 7000°C. В процессе атомизации удаляются летучие компоненты матрицы — соединения ртути, органические вещества, некоторые галогениды. При этом также протекает ряд реакций разложения — дегидратации кристаллогидратов и гидроксидов, разложение нитратов. Кроме этого, многие компоненты пробы под действием графита могут окисляться: сульфаты до сульфидов, некоторые ионы металлов — до свободных металлов. При этом также могут образоваться и нежелательные побочные продукты — термически устойчивые карбиды или труднолетучие оксиды, например, бора или фтора.



Затем температуру повышают до 2000–3000 К. При этом происходит процесс диссоциации, восстановления и окисления, аналогичные описанным ранее в примечении к таблице атомизаторам.

### Гибридная техника

Очень эффективный способ атомизации состоит в превращении определяемого компонента в летучее соединение и вводе его в пламенный (обычно использует водородно-воздушное пламя) или графитовый атомизатор в виде пара или газа. Таким образом можно определять ртуть, обладающую значительным давлением насыщенного пара уже при обычных условиях. Такие элементы, как As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, переводят в летучие гидриды восстановленным боргидридом натрия NaBH<sub>3</sub>.

### 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 пламени. Вследствие этого пределы обнаружения при использовании электротермических атомизаторов обычно на несколько порядков ниже (см. табл. П 8 приложения).

Для повышения эффективности атомизации в пламени и сокращение времени применения способ прямой ввода раствора пробы в атомизатор (плазменно-инжекционная техника).

- **Селективность.** Электротермический способ атомизации позволяет непосредственно в ходе анализа удалить из пробы часть интерферентов матрицы. Вследствие этого меньше влияют вторичные интерференты при электротермической атомизации также, чем при пламенной.
- **Анализ твердых образцов.** При использовании электротермической атомизации существует принципиальная возможность (при промывке соответствующей градуировки) несредоточенного анализа твердых образцов (например, биологических тканей или частиц микроалмаза).

Электротермический способ атомизации требует наличия специальных устройств для очень быстрого нагрева печи, применяемой вместо традиционного 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 труднелетучих карбидов металлов. Однако этого явления можно избежать, применяя графитовые печи с *платиформами*. Примером может служить изображенный на рис. 3.23 графитовая трубка со 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.

## Монохроматоры и детекторы



Рис. 3.23. Графитовый атомизатор с платформой

Помыслив, как были изменены ранее, спектральные линии, испускаемые лампами с полым катодом, чрезвычайно узкие, то можно задать вопрос: зачем в таком случае в атомно-абсорбционных спектрометрах вообще нужна монохроматизация? Ответ состоит в следующем. В атомно-абсорбционной спектроскопии роль монохроматора заключается в отсечении лишних линий испускаемой лампы с полым катодом (рис. 3.19, в), 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 светофильтров в ААС невозможно. Обычно для монохроматизации используют дифракционные решетки, содержащие 500–3000 штрихов на миллиметр (общее число штрихов достигает при этом порядка  $10^6$ ). Обратная линейная дисперсия таких решеток (уравнение 3.6) составляет от 0,5 до 5 нм/мм.

В качестве приемников излучения применяют ФЭУ. Пример непрерывной регистрации атомно-абсорбционного сигнала во время атомизации пробы в графитовой клетке приведен на рис. 3.24.

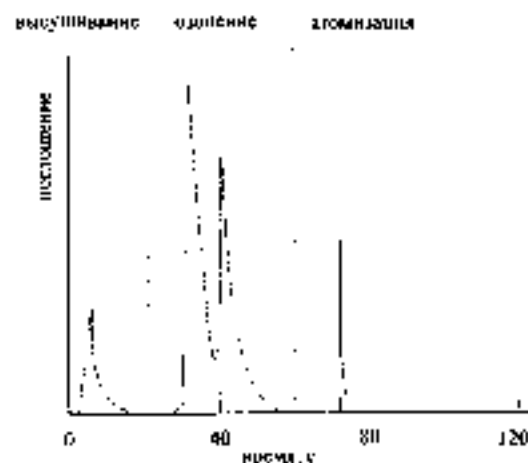


Рис. 3.24. Изменение атомно-абсорбционного сигнала во время атомизации пробы в графитовой клетке

## Количественный анализ

Зависимость между интенсивностью светового потока, прошедшего через атомизатор, от концентрации поглощающих частиц пробы выражается с помощью закона Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \chi l}, \quad (3.31)$$

или, вводя величину  $A$ , называемую *оптической плотностью*,

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \chi l, \quad (3.32)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего излучения,

$I$  — интенсивность прошедшего излучения,

$\epsilon \chi$  — коэффициент поглощения, при длине волны  $\lambda$ ,

$l$  — длина оптического пути.

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 поглощающих 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 помощью катодом модулируют с частотой около 100 Гц. При помощи синхронизирующей настройки приемника излучения (частотной и фазовой фильтрации) на желаемой длине волны можно удалить немодулируемую часть излучения.

Рассеяние света и неспецифическое поглощение излучения молекулами (фонное поглощение) увеличивают регистрируемую величину поглощения. Рассеяние света происходит в первую очередь на твердых, не испарившихся частицах, присутствующих в атомизаторе. В соответствии с законом Релея интенсивность рассеянного излучения пропорциональна третьей степени радиуса частиц и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны:

$$\frac{I_s}{I_0} = 24\pi^3 \frac{Nv^4}{\lambda^4}, \quad (3.33)$$

где  $I_s$  — интенсивность рассеянного излучения,

$N$  — число частиц,

$v$  — радиус частицы,

$v$  — объем частицы.

При переходе от 800 к 200 нм изменчивость рассеянного света при прочих равных условиях возрастает в 256 раз. На практике это означает приближенность особенно тщательной пробоподготовки при работе в коротковолновой области.

Монокристаллические спектры поглощения отличаются от атомных наличием весьма широких полос — от нескольких нанометров до 100 нм и более. Взяв направление света перпендикулярно фону можно устранить различными способами — используя источник непрерывного спектра получения (дейтериевую лампу), метод двух линий или эффект Зеемана.

## 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: узкополосный, дающий линейчатый спектр (лампы с пылью катодов или безэлектродные разрядные лампы) и широкополосный, дающий непрерывный спектр (дейтериевая лампа). Поглощение, измеренное при длине волны резонансной линии ЛПК, складывается из специфического поглощения атомов определяемого элемента и неспецифического поглощения фона. При облучении дейтериевой лампой поглощает только фон. Пробу поочередно облучают световыми потоками ЛПК и дейтериевой лампы (выделяя из нее монохроматором полосу шириной 0,1–3 нм) и находят величину специфического (атомного) поглощения  $A_{\text{атом}}$  по разности:

$$A_{\text{атом}} = A_{\text{ЛПК}} - A_{\text{D}_2} = \lg \frac{I_0}{I_{\text{ЛПК}}} - \lg \frac{I_0}{I_{\text{D}_2}} = \lg \frac{I_{\text{D}_2}}{I_{\text{ЛПК}}}, \quad (3.34)$$

где  $I_{\text{ЛПК}}$  и  $I_{\text{D}_2}$  — интенсивности световых потоков ЛПК и дейтериевой лампы на выходе из атомизатора.

Этот способ коррекции фонового поглощения чрезвычайно распространяем. При его использовании следует ясно отдавать себе отчет в его возможностях и границах применимости. Поскольку измерения потоков производится поочередно, изменения оптических характеристик среды могут привести к погрешностям. Кроме того, использование дополнительного источника света и устройства для переключения световых потоков (прерывателя) увеличивает отношение сигнал/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 излучения поглощения при двух длинах волн. В этом методе рядом с резонансной линией излучения атома выбирают еще одну линию излучения ЛПК, при длине волны которой наблюдается только фон. Величину поглощения, измеренную при этой длине волны, используют для коррекции. Выбор такой линии, поглощение при длине волны которой не зависит бы от концентрации определяемого элемента и специфическим фоновому поглощению при длине волны резонансной линии, может представлять трудность. Кроме того, для одностри-

менного измерения поглощения при двух длинах волн необходим спектрометр специальной конструкции.

### Применение эффекта Зеемана

Еще один способ коррекции фонового поглощения в ААС состоит из металлования эффекта Зеемана. Этот способ особенно эффективен в случае сильного фонового поглощения аналитом, например, при анализе бициклических образцов. Эффект Зеемана состоит в расщеплении спектральных уровней атома под действием магнитного поля.

В простейшем случае при действии магнитного поля атомная спектральная линия расщепляется на три близко расположенные линии (рис. 3.25). Они называются  $\pi$ - и  $\sigma$ -компонентами. Положение  $\pi$ -компоненты совпадает с длиной волны исходной линии  $\lambda_0$ , а обе  $\sigma$ -компоненты расположены симметрично относительно нее в области больших и меньших длин волн. При этом возбуждение  $\pi$ - и  $\sigma$ -компонент параллельно  $\pi$ -компоненте – параллельно, а  $\sigma$ -компонент – перпендикулярно вектору магнитного поля. При пропускании световой пучка через поляризованный светофильтр обе компоненты можно разделить. Применяя специальную схему измерения, можно добиться, чтобы поглощение при длине волны  $\pi$ -компоненты соответствовало суммарному специфическому и неспецифическому поглощению, а при длине волны  $\sigma$ -компоненты – только специфическому. Магнитное поле можно налагать на излучатель или атомизатор. Чаще используют второй способ.

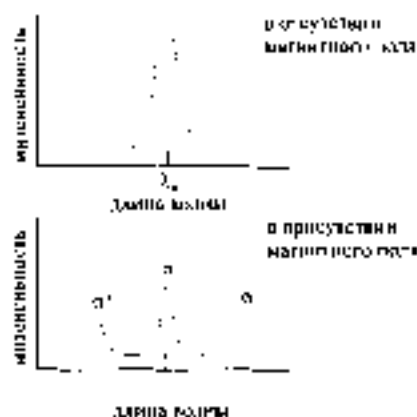


Рис. 3.25. Измерение магнитного поля по расщеплению спектральной линии в ААС

### Практическое применение

Методом ААС можно определять 60–70 элементов, главным образом металлы. Неметаллы, как правило, непосредственно определять нельзя. В то же время существует способ количественного определения неметаллов по величине поглощения молекулярных паров. Атомно-абсорбционным методом широко используют как металлы марганца, быстрых, селективных и дистантно тонких образцов металлов. Методом ААС практически возможно определять как высокие, так и достаточно высокие содержания (в последнем случае – после соответствующего разбавления). Чаще всего этим методом определяют малые содержания в атомной ААС – порядка нанограммов-микрограммов на миллилитр, в электротермической – микрограммов-нанogramмов на миллилитр. Пределы обнаружения различных элементов приведены в табл. VIII приложения. Понятно, что объем пробы в электротермической ААС составляет всего 10–200 мкл, а в

методом можно определять очень малые абсолютные количества — вплоть до нескольких фемтограммол.

Недостаток ААС состоит в том, что это одноэлементный метод анализа. Для определения каждого элемента необходимо использовать свою лампу с полем катодов. Для достаточно быстрого определения нескольких элементов можно установить несколько ламп во вращающийся барабан и попеременно облучать атомизатор. Однако производительность такого устройства все же недостаточна 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 прободготовки, например, отделения определяемых компонентов от матрицы с помощью ионообменной 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. 3.4. Единственным отличие состоит в том, что отдельный, внешний источник излучения как таковой отсутствует: сама проба, т. е. ее возбужденные атомы, служит в этом случае источником излучения. Атомизация и возбуждение атомов происходит в атомизаторе одновременно. Атомизатор представляет собой источник низкотемпературной (пламя) 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 достигнуть 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 возбудимых 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 неприемлемы. Пламенно-эмиссионные фотометры для определения щелочных и щелочноземельных металлов выпускаются промышленностью. Они оснащены в лабораториях, выполняющие определение этих элементов: в водах, лугах, растительных объектах, в сфере клинического анализа (табл. 3.8). Многие пламенные атомно-абсорбционные спектрометры также можно переключить для работы в эмиссионном режиме.

Для достижения более высоких температур необходимы другие источники атомизации и возбуждения. К ним относятся атомизаторы на основе дугового или искрового разряда, а также плазменные (с индуктивной или емкостной связью)



**Таблица 3.8.** Оценочные показатели и оптимальные концентрации металлов в биохимических материалах с использованием четырехканального плазменно-электрического флуориметра в слабом штыревой пучке).

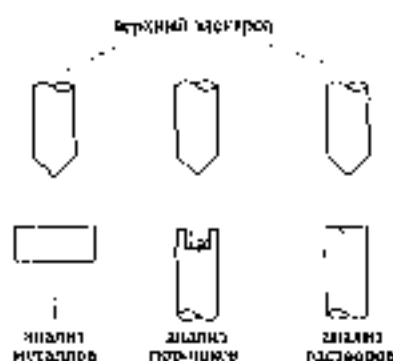
Образец	Концентрация элемента, мкг/г			
	Na	K	Ca	Mg
Моча	0-200	0-200	0-10	
Глазная сыворотка	0-200	0-10	0-5	0-2
длина волны испускания, нм	789	766	820	671

### Дуговой и искровой разряды

Высокая температура, достаточная для возбуждения атомов большинства элементов, можно достичь с помощью стационарного (дугового, постоянного или переменного тока) или нестационарного (искрового) электрического разряда. Разряд возникает в промежутке между двумя электродами. На нижний электрод помещается проба (либо проба сама служит электродом, например, при анализе металлов). Верхний электрод представляет собой инертный стержень из железа или спектрально чистого углерода. На рис. 3.20 приведены примеры конструкций электродов для анализа твердых материалов, порошков и растворов.

Для получения воспроизводимых результатов поверхность металлических образцов перед анализом шлифуют. Неупрочняющие порошкообразные материалы измельчают в определенной пропорции с углубленным поролком и помещают в ячейку 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 источники атомизации применяют исключительно для анализа *твердых образцов*. Примеры массовых анализов с использованием искровых атомизаторов может служить анализ сплавов (дисциплинах в лабораториях по прикладной аналитической химии) на металлургических предприятиях.

**Дуговой разряд** представляет собой стационарный электрический газовый разряд между электродами. Напряженке между электродами составляет 30-80 В, сила тока — 1-35 А. Разряд обусловлен переносом ионов и электронов в плазме. Температура дугового разряда составляет 4000-6000 К. При таких температурах атомы большинства элементов находятся в неионизированном состоянии. Поэтому дуговые спектры состоят в основном из атомных линий. Для ионных линий незначительна. Дуговой разряд по принципу можно использовать для количественного анализа металлических и порошкообразных проб. Однако воспроизводимости результатов при этом хуже, чем для искрового разряда. Пре-



**Рис. 3.20.** Конструкции электродов для атомно-эмиссионного анализа с дуговым или искровым возбуждением

дель обнаружения же достаточно низки. Поэтому дуговой разряд используют в основном для качественного (облордого) анализа.

Для дугового разряда переменного тока напряженность выше, чем для постоянного.

*Искровой разряд* является нестабильным. Он возникает при кратковременном замыкании конденсатора колебательного контура на разрядный промежуток. Частота колебаний искрового разряда составляет 120–1600 Гц. В искровом разряде достигаются температуры 10000–20000 К и выше. Ввиду того, что температура столь высока, в искровом спектре новые линии приближают катодом. Более высокая, чем для дугового разряда, воспроизводимость служит предельной к использованию искрового разряда для количественного анализа.

### Плазменные атомизаторы

Современными источниками атомизации и возбуждения служат индуктивно связанная плазма (ИСП), ИСП, плазма постоянного тока (ДСП), а также микроволновая плазма с емкостной (СМР) или индуктивной (МР) связью.

Чаще всего применяют источник ИСП. Устройство плазменной горелки этого типа приведено на рис. 3.27.

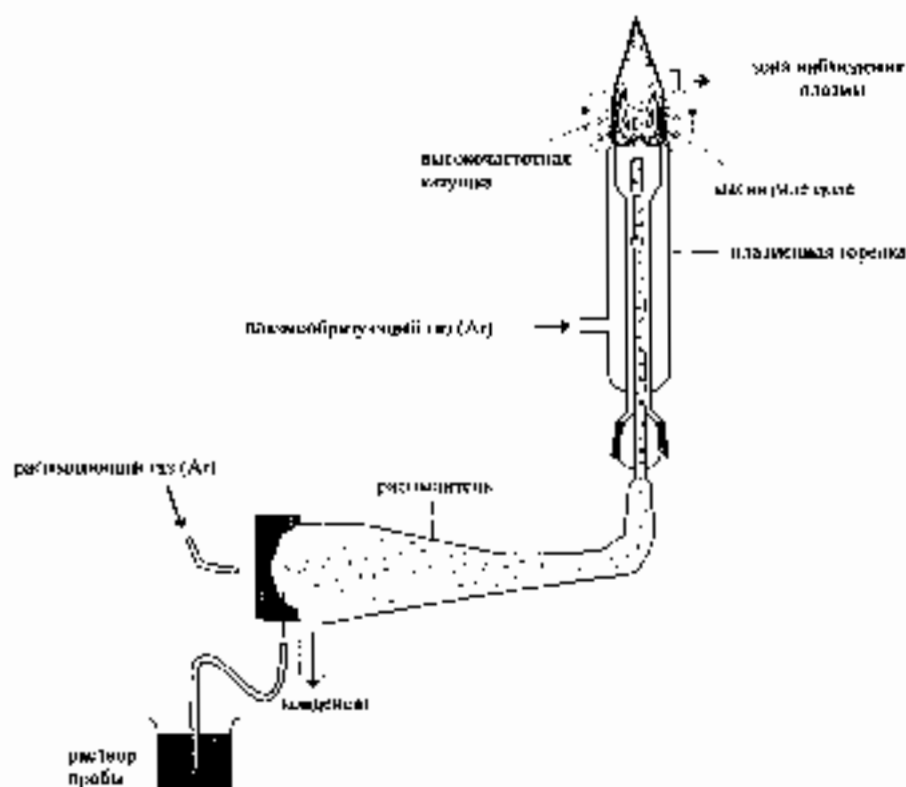


Рис. 3.27. Источник атомизации с индуктивно связанной плазмой.



Плазменный горелка состоит из трех концентрических кварцевых трубок, непрерывно продуваемых аргоном. Внешняя часть горелки помещена внутрь катушки индуктивности высокочастотного генератора (обычно 27,12 или 40,68 МГц). Высокочастотная аргоновая плазма ионизируется с помощью искрового разряда. При этом аргон частично конденсируется, и в нем возникают свободные носители заряда. Затем в электропроводящем газе ионизируется высокочастотный ток, вызывающий дальнейшую хаотичную ионизацию газа. Ввиду малого сопротивления плазмы она быстро нагревается до температур 6000–10000 К без прямого контакта с электродами. В центральный канал горелки в виде нереверсивного поступит раствор пробы. При этом стабильность плазмы не нарушается. В плазме происходит высушивание пробы, диссоциация на атомы, ионизация и термическое возбуждение образовавшихся атомов и ионов.

Ввиду относительно долгого пребывания пробы в плазме и высоких температур условия атомизации и возбуждения близки к оптимальным. Химические матричные эффекты в ИСП обычно отсутствуют. По этим причинам пределы обнаружения элементов методом ИСП очень низки (табл. П.8 приложения). Дополнительным достоинством метода является возможность плавно регулировать условия атомизации и возбуждения. Поэтому при анализе методом ИСП можно подобрать «компромиссные» условия, обеспечивающие одновременное определение множеств различных элементов. Таким образом, ИСП АЭС — типичный «многоэлементный» метод анализа. *Динамическая линейность* градуировочного графика в этом методе достигает пяти-шести порядков, а правильность и воспроизводимость — достаточно высоки.

Недостатком метода является очень большой расход аргона. Расход плазмообразующего газа достигает 10–15 л/мин, а расплывающего газа — 1 л/мин. Часто в средний канал горелки подают еще и поток вспомогательного газа (также аргона). Для лаборатории на металлургическом заводе такие расходы аргона велики по сравнению с расходами на основном производстве. Однако многим другим аналитическим лабораториям приходится выходить на показатели, не выходя за пределы разумного различия или заменив аргон другим газом.

Атомизатор на основе плазмы постоянного тока (DCP) нельзя использовать для анализа растворов вместо дугового разряда. Температура такой плазмы составляет порядка 3000 К. По сравнению со спектром ИСП здесь преобладают линии атомов, а не ионов. Приборы, использующие плазму постоянного тока (плазмотроны), выпускаются промышленностью. Однако значимость этого метода по сравнению с ИСП невелика.

Большое распространение в аналитической практике получили источники микроплазменной плазмы — с индуктивной (МIP) или емкостной (СМР) связью. Источники с индуктивной связью работают при атмосферном давлении, используя ионизированный газ. Они находят все более широкое применение в качестве оптических детекторов отдельных элементов в газовой хроматографии позволяющих детектировать не только металлы, но и трудно возбуждаемые 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 (интегрированное детектирование см. раздел 5.2).

### Источники тлеющего разряда

Особым источником атомизации и возбуждения служит источник тлеющего разряда (источник Гримма). С этим видом электрического разряда мы уже встречались, обсуждая прикладные действия лампы с полным катодом в ААС. При атомизации и 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 излучают излучение. Таким образом, в тлеющем разряде происходит наиболее традиционное возбуждение поверхности катода-пробы, что позволяет использовать этот метод для *распределительного анализа* (раздел 8.2). При этом не представляет проблем и определение жемчужины, поскольку энергия разряда достаточно для возбуждения даже наиболее трудно возбуждаемых элементов (как завещал с длиной волны менее 220 нм). Недостаток метода состоит в необходимости вакуумирования пространства, в котором помещается проба.

### Типы спектрометров

Спектрометры в ААС и АЭС различаются не только с точки зрения способа атомизации пробы, но и конструкцией используемых монохроматоров и детекторов.

В плазменных спектрометрах используют изображенные на рис. 3.9 монохроматоры конструкции Черни Тернера. Входная щель выделяет пучок из светового потока от источника возбуждения, и 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 фокусировки световых потоков.

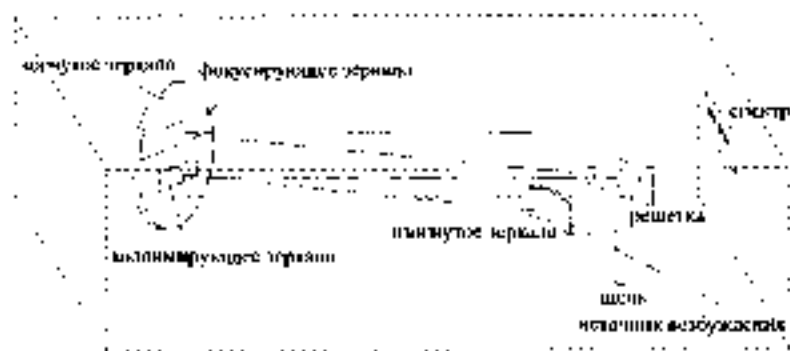
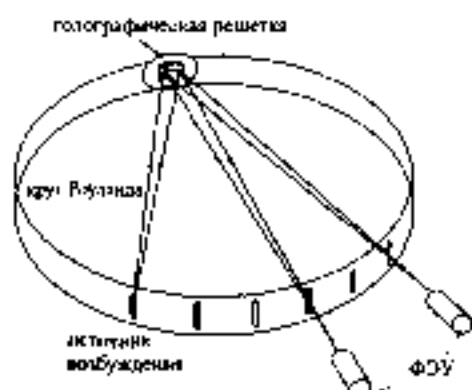


Рис. 3.28. Схема монохроматора Эберта на основе единственного коллимирующе-фокусирующего зеркала

Для одновременной регистрации нескольких спектральных линий в спектрометрах используют устройство на основе круга Роуланда. На рис. 3.29 приведен

пример одного из таких устройств (Лашена Рунге). Поток света от атомизатора 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 18. Подобные многоканальные спектрометры очень удобны для проведения быстрых многоэлементных анализов, в частности, в металлургии.

Рис. 3.29. Многоканальный спектрометр с монохроматором Лашена-Рунге на основе круга Роуленда.



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-щелевки, содержащие 2400–3600 штрихов на миллиметр. Подбором соответствующей величины угла  $\theta$  (максимального угла блеска) между плоскостью решетки и границей бороздки (рис. 3.30 (а)) 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.

Значительно более высоким разрешением обладают решетки типа элэкс (рис. 3.30 (б)). В обычных решетках-щелевках углы отражения и дифферен-

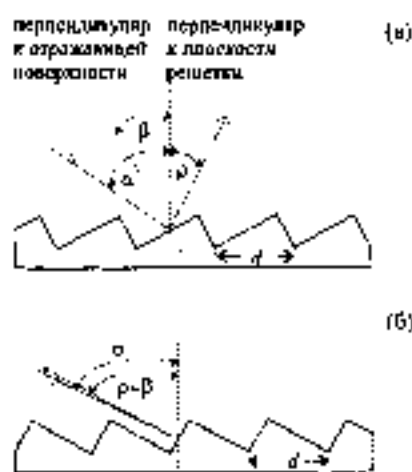


Рис. 3.30. Решетки типа элэкс (а) и элэкс (б).  $\alpha$  — угол падения,  $\beta$  — угол отражения,  $d$  — расстояние между отражающими поверхностями,  $S$  — угол блеска.

ции достаточно велики, а в эшелле — значительно меньше. Например, «углы блика» для решеток-эшелле существенно больше. В силу этого характер зависимости между направлениями падающих, отраженных и интерферирующих лучей изменяется. Для решеток-эшелле угол падения  $\alpha$  и угол отражения  $\rho$  близки:

$$\alpha \cong \rho = \beta$$

Поэтому если для обычных дифракционных решеток условие возникновения интерференционного максимума выглядит как

$$n\lambda = d(\sin \alpha + \sin \rho), \quad (3.35)$$

то для решеток-эшелле — как

$$n\lambda = 2d \sin \beta, \quad (3.36)$$

где  $n$  — порядок отражения,  $d$  — постоянная решетки (расстояние между отражающими плоскостями).

Для обычных решеток-эшеллетов высокое разрешение достигается за счет близкой густоты штрихов и большого расстояния до фокальной плоскости. В решетках-эшелле это достигается за счет выбора угла  $\beta$  и использования высоких порядков  $n$ . Даже при относительно малом числе штрихов на миллиметр можно добиться разрешения на порядок выше, чем в линейках. Сравнение характеристик двух типов дифракционных решеток — обычных и эшелле — приведено в табл. 3.9.

Таблица 3.9. Сравнение характеристик дифракционных решеток типов эшелле и линейки.

Параметр	Обычные эшеллеты	Линейки
Длина фокального плоского поля	0,5 м	0,5 м
Число штрихов на мм	1200	79
Угол блеска $\beta$	$10^\circ 22'$	$64^\circ 26'$
Порядок отражения при 300 нм	1	79
Разрешение при 300 нм $\lambda, \Delta\lambda$	62400	76400
Объемная линейная дисперсия $D$	1,8 нм/мм	0,16 нм/мм

Использование высоких (часто выше 80) порядков отражения в 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 разделяют свет во взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом в фокальной плоскости возникает двумерный спектр. Типичное распределение световых потоков различных длин волн в таком спектре показано на рис. 3.31. Монохроматоры на основе эшелле обычно собирают по схеме Терри-Тернера.

Для детектирования излучения первоначально использовали фотоматричные. Сейчас преобладает фотоматричный способ регистрации. В эшелле-спектрометрах для количественного измерения также камеры-полароиды или детекторы на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС). Они позволяют одновременно регистрировать множество спектральных линий точно так же, как и классические фотоматричные.

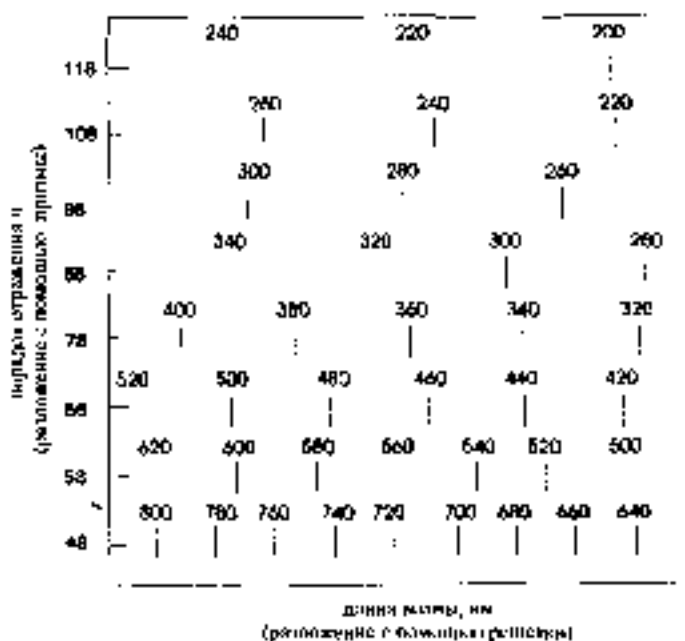


Рис. 3.31. Калибровочные данные для ионизационной спектроскопии с помощью решетчатых электродов.

### Количественный и качественный анализ

Для количественного анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии плазмой как источник возбуждения предпочтительнее, чем дуговой или искровой разряд. Наиболее распространенный плазменный источник (ИСП) характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фоновой сигналы. Мешающие влияния со стороны матричных атомизаторов — от аэрозольных в дуговом, искровом разрядах или при использовании плазмы постоянного тока — отсутствуют. Химические влияния и матричные эффекты для ИСП также выражены слабее, чем для атомизаторов других типов.

Все методы атомно-эмиссионной спектроскопии являются одноэлементными, т.е. требуют градуировки с использованием подходящих стандартов. В случае ИСП, где диапазон линейности градуировочной зависимости составляет несколько порядков величин концентрации, градуировка очень проста. Для этого часто достаточно лишь измерить сигналы одного-единственного стандарта и фонов. Регистрация сигнала осуществляется при помощи ФЭУ. Время регистрации составляет несколько секунд, если регистрируют весь спектр, и несколько миллисекунд — при измерении в области пика 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.

Для дугового и искрового атомизаторов вследствие их недостаточно 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).

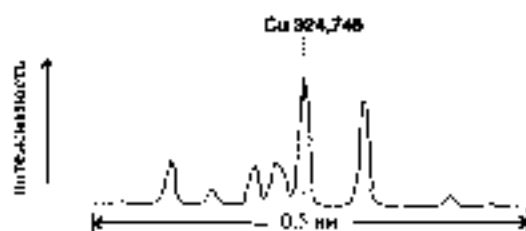


Рис. 3.32. Эмиссионный спектр (ИСП) образцов при анализе меди в анализе дли волны U, отн. Концентрация меди 1 мкг/г, концентрация меди 10 г/г.

света, выраженное соотношением (3.37), справедливы только в определенных границах. В целом же кривые почернения фотопластинок имеют 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 и целиком. Можно также использовать специализированные методы хемометрики, предназначенные для анализа нелинейных зависимостей. В любом случае для количественного анализа нельзя непосредственно использовать данные, получаемые с помощью денситометра. Их следует тем или иным способом преобразовать с помощью кривой почернения.



Рис. 3.33. Эмиссионный спектр 19 элементов в скривон разряде.

Вследствие колебаний условий возбуждения при определении концентрации элемента, как правило, следует для сравнения использовать также еще какой-либо элемент, называемый внутренним стандартом. Отношение интенсивности линии определяемого элемента  $I$  к интенсивности линии внутреннего стандарта  $I_B$  связано с соответствующими концентрациями ( $c, c_B$ ) следующим эмпирическим выражением:

$$\frac{I}{I_B} = k \left( \frac{c}{c_B} \right)^b, \quad (3.38)$$

где  $k$  и  $b$  — константы.

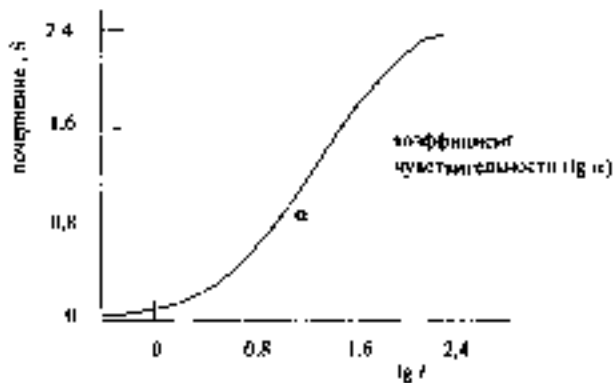
При использовании фотопластинок (рис. 3.33) для количественного анализа измеряют величину почернения спектральной линии  $S$  при помощи денситометра. Она равна логарифму отношения интенсивностей света, прошедшего через неэкспонированную часть пластины ( $I_0$ ) и через спектральную линию ( $I$ ):

$$S = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (3.37)$$

Отметим, что соотношение между почернением и интенсивностью

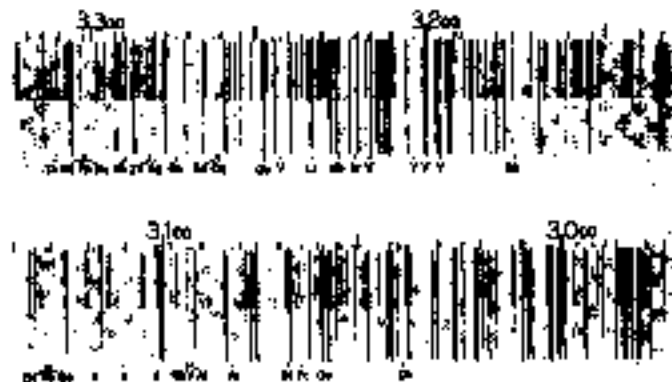


Рис. 3.34. Зависимость потеренная фотопластинка от интенсивности падающего света



При использовании фотопластинки качественный анализ 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 проецируют 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. 3.35. Фрагмент атласа излучения спектра железа. Ладья волн приведены в килогерцах. Так, 3000 Å соответствует 330 нм



Вид эмиссионного спектра зависит от условий оптимизации и возбуждения. Как уже было сказано, дуговой спектр состоит в основном из длинных линий, а искровой — из коротких. Необходимое условие идентификации — точное совпадение положения линий. 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 «последними», поскольку при

уменьшении концентрации элемента (или последовательном ослаблении излучения с помощью ступенчатого нейтрального стекла/фильтра) они исчезают в последнюю очередь.

С использованием плазменных источников также возможен качественный анализ на металлы и 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 30000 сильнейших 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 опалло-монохроматорами и детекторами с ПЗС позволяют выполнить обзорный анализ за то же время, что и с использованием фотопластинок.

### Практическое применение

Атомно-эмиссионная спектроскопия находит применение везде, где требуется многоэлементный анализ: в металлургии, геологии, при исследовании слитков (руд, минералов, силикатов, вод). Пределы обнаружения, приведенные в табл. П.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 внешних 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, рентгенофлуоресценционной спектроскопии, метода рентгеновской дифракции, а также фотоэлектронной спектроскопии.

### Основы рентгеновской спектроскопии

Общие основы спектроскопических 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).

Пусть образец облучается рентгеновским излучением (называемым первичным) с длиной волны  $\lambda_0$  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  $z$ , плотности материала образца  $\rho$  и коэффициента поглощения. В рентгеновской спектроскопии обычно применяют массовый коэффициент поглощения  $\mu$ .



Рис. 3.36. Взаимодействие рентгеновского излучения с твердым образцом.

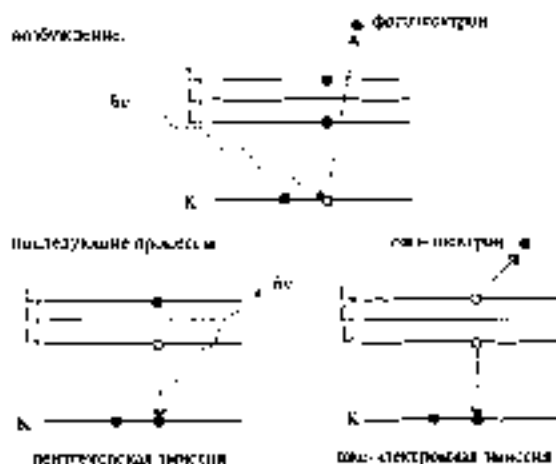
Помимо поглощения, часть рентгеновского излучения рассеивается. Кроме того, возникает вторичное рентгеновское излучение самого образца. Рассеянное рентгеновское излучение может иметь длину волны ту же, что и первичное (оно называется когерентным) или более высокую (некогерентное рассеяние). Методы рассеяния рентгеновского излучения используют для установления кристаллической структуры веществ.

Процессы, обуславливающие явления поглощения и испускания рентгеновского излучения, будут рассмотрены в следующем разделе.

### Механизм возбуждения внутренних электронов

Снова представим себе строение атома при помощи модели Бора. Взаимное расположение трех ближайших к ядру атомных уровней энергии изображено на рис. 3.37.

Рис. 3.37. Механизм электронного возбуждения в рентгеновской спектроскопии (черные кружки — электроны, белые — вакансии).



На рисунке проведены обозначения уровней энергии электронов, принятые в рентгеновской спектроскопии. Самостоятели *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P* обозначают 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 другим веществом происходит выбивание электронов с одного из внутренних электронных уровней.

Этот электрон (фотоэлектрон) обладает кинетической энергией, равной разности энергий падающего кванта первичного излучения  $h\nu$  и энергии связи электрона с ядром  $E_K$ :

$$E_{kin} = h\nu - E_K. \quad (3.39)$$

Получающаяся 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 называют *рентгеновской флуоресценцией*. Если для возбуждения атомов использовать электроны высоких энергий, процесс называется *рентгеновской эмиссией* (раздел 8.2).

Переход внутреннего электрона на нижний уровень может сопровождаться и безызлучательным процессом. Энергия, высвобождающаяся в результате такого перехода, может пойти на выбивание одного из электронов более высоких энергетических уровней. Этот процесс (*оже-эффект*) протекает параллельно с испусканием рентгеновского излучения. Доля оже-электронов зависит от многих факторов, в первую очередь — от порядкового номера элемента.

В отличие от фотоэлектронов, кинетическая энергия оже-электронов не зависит от энергии возбуждающего излучения. Она определяется только энергиями связи всех трех электронов, участвующих в процессе. Для процесса с участием  $K$ -,  $L_I$ - и  $L_{III}$ -электронов, изображенного на рис. 3.37, кинетическая энергия оже-электрона равна

$$E_{kin} = (E_K - E_{L_I}) \cdot E_{L_{III}}. \quad (3.40)$$

Важнейшие для рентгеновской электронной спектроскопии переходы изображены на рис. 3.38. В рентгенофлуоресцентной и оже-спектроскопии принято обозначать уровни энергии главными латинскими буквами. В фотонной спектроскопии (ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа) используют обычные квантовохимические обозначения.

В этой главе мы рассмотрим рентгеновский флуоресцентный и дифракционный методы. Методы оже- 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  $K_{\alpha_1}$ . Оно 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:

$$\Delta E = E_K - E_{L_{II}} = (8,973 - 0,993) \text{ кэВ} = 8,040 \text{ кэВ}.$$

В РФА источник находится в диапазоне энергий 0,6–60 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  $\lambda$  (Å) и его энергии  $E$  (кэВ) выражается следующей формулой (ср. (3.6)):

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12,398}{E(\text{кэВ})}. \quad (3.11)$$

Для каждого элемента самой интенсивной является серия  $K_{\alpha_1}$ -линии. Другие линии приведены на рис. 3.38. Наиболее интенсивными 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 приближение имеют  $L$ -,  $M$ - и  $N$ -серии.

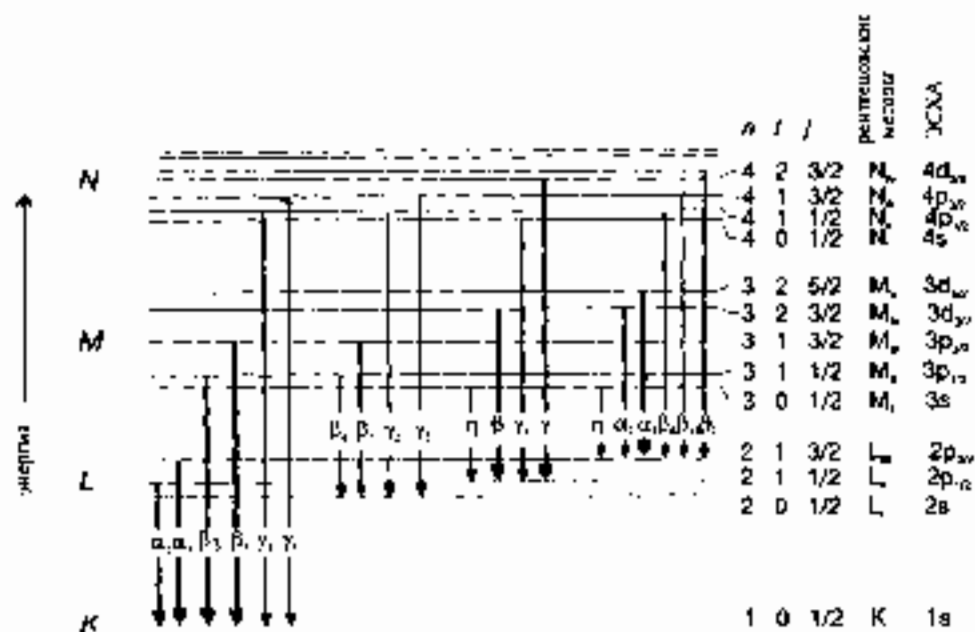


Рис. 3.38. Обзор важнейших электронных переходов между внутренними энергетическими уровнями.  $n, l, j$  — главные, побочные и полные квантовые числа (табл. 3.1).

Линии  $K$ -серии имеют наибольшую интенсивность. Соотношение интенсивностей линии определяется относительными заселенностями уровней, которые можно рассчитать теоретически. Чем дальше электрон отстоит от ядра, тем меньше интенсивность линии. Исходя из теоретических соображений, можно ожидать следующего соотношения интенсивностей линий  $K$ -серии:

$$K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2} : K_{\beta_1} = 4 : 2 : 1. \quad (3.12)$$

В рентгеновском спектре  $K$ -серия выглядит приблизительно так, как показано на рис. 3.39. Не всегда можно наблюдать не только двойку для тяжелых элементов для возбуждения излучения  $K$ -серии требуются очень высокие энергии. В этом случае работают с линиями  $L$ -серии.

### Устройство рентгеновского спектрометра

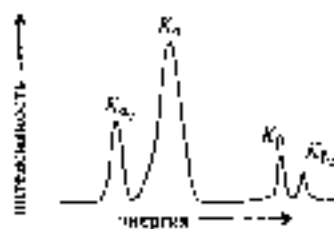


Рис. 3.39. Схематичное изображение интенсивностей линий K-серии.

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 экранной трубки или сцинтилляционного детектора (рис. 3.40). Помещение для пробы часто вакуумируют.

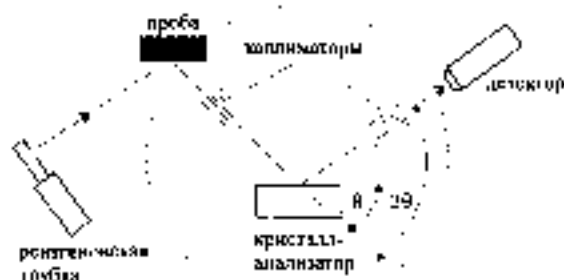
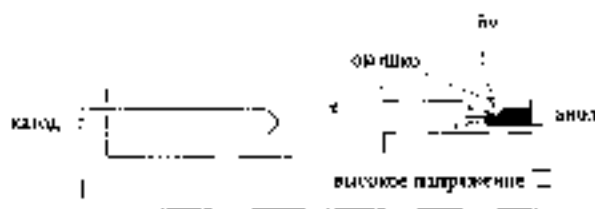


Рис. 3.40. Основные узлы рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией.

### Источники излучения для РФА

Излучение для возбуждения рентгеновской флуоресценции может доходить 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 металла, испускающего рентгеновское излучение под действием электронов — Cu, Rh, W, Mo, Ag, Au (рис. 3.41). Напряжение между катодом и анодом составляет 60–80 кВ, сила тока — около 20 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 исходит из трубки через окошко, сделанное из материала, не взаимодействующего с рентгеновскими лучами, например, берилла.

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. Наибольшая длина волны тормозного излучения связана с напряжением  $U$ , приложенным к трубке, согласно уравнению Льюна-Ханта:

$$\lambda_{\text{min}} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,398}{U} \text{ \AA} \quad (3.13)$$

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 Мозли. Согласно этому закону, корень квадратный из обратной длины волны излучения пропорционален атомному номеру  $Z$ . С учетом поправки на экранирование атомом Мозли можно записать в виде:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = K(Z - \sigma) \quad (3.14)$$

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.

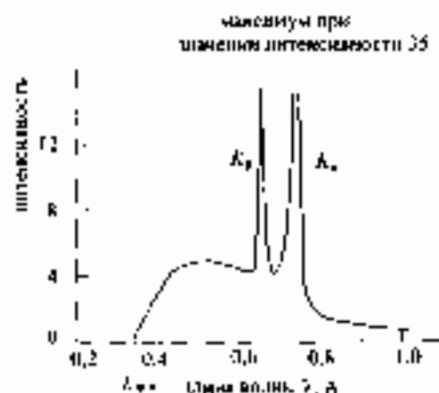


Рис. 3.42. Рентгеновский спектр анода при напряжении 35 кВ. Видны дискретное характеристическое излучение и непрерывное тормозное излучение.

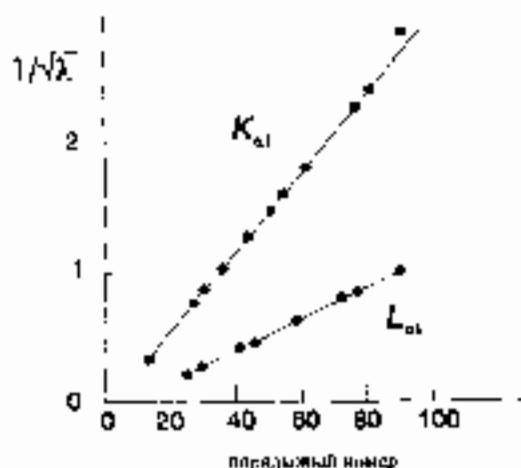


Рис. 3.43. Зависимость  $1/\sqrt{\lambda}$  от порядкового номера элемента  $Z$  для отдельных линий  $K_{\alpha 1}$  и  $L_{\alpha 1}$  в соответствии с законом Мозли.

Другим источником излучения могут служить радиоактивные изотопы таких, как  $\text{Fe}^{55}$ ,  $\text{Am}^{241}$  или  $\text{Cd}^{109}$ . Эти источники особенно удобны для создания портативных РФА-спектрометров.

### Кристалл-анализатор

Разложение полихроматического рентгеновского излучения осуществляется по принципу интерференции при помощи кристалла, определенным образом ориентированного относительно кристаллографических осей, например,  $\text{LiF}(420)$ . На рис. 3.14 схематически изображено строение кристалла-анализатора. Усиление излучения вследствие интерференции происходит тогда, когда разность хода лучей равна целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$ . Связь этих величин с углом между лучом и плоскостью кристалла  $\theta$ , а также межплоскостным расстоянием в кристалле (постоянной решетки)  $d$  описывает закон Брэгга, открытый в 1912 г..

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (3.45)$$

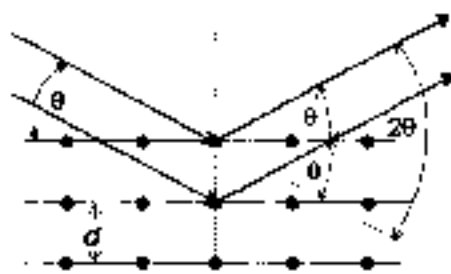


Рис. 3.14. Интерференция лучей на кристалле анализаторе с межплоскостным расстоянием  $d$  при угле падения лучей  $\theta$

Положение кристалла, соответствующее необходимому углу, устанавливается при помощи вращающегося столика (гомометра). В отличие от оптической спектроскопии, в рентгеновской всегда одновременно регистрирует только излучение одной длины волны. Чтобы с помощью кристалла зарегистрировать весь спектр, необходимо одновременно с кристаллом поворачивать и детектор, вращая его по скорости, 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 углы  $\theta$

не может превышать  $75^\circ$ . 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 для волн используют разные кристаллы-анализаторы, различающиеся значениями  $2d$ . Некоторые из распространенных кристаллов-анализаторов для РФА вместе с их параметрами (величины  $2d$  и кристаллографическая ориентация в соответствии с индексом Миллера) перечислены в табл. 3.10. Для определения легких элементов невозможно применять кристаллы с высокой разрешающей способностью типа  $\text{LiF}$ . В этих случаях используют, например, кристаллы пиролюзитового графита (PG) или повтаритового (PE).

### Детекторы

Для регистрации рентгеновского излучения применяют газоразрядные трубки, свинцовые или полупроводниковые детекторы.



Таблица 3.10. Кристаллы-анализаторы для РФА-спектрометров с волновой дисперсией.

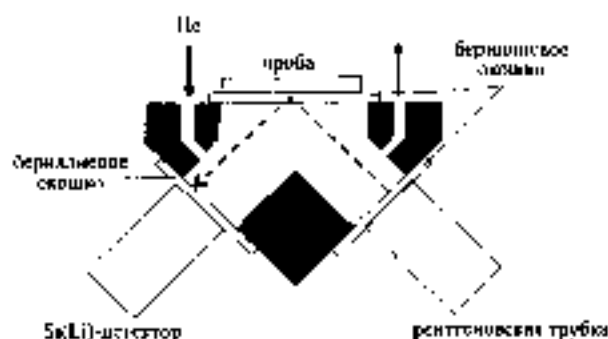
Кристалл	$2d, \text{ \AA}$	Определяемые элементы (предельные периоды)
LiF (120)	1,802	обеспечивает высокое разрешение
LiF (220)	2,819	
LiF (200)	1,028	$\geq 20$
PCl	6,715	P(15), S(16), Cl(17)
PE	8,742	от Al(13) до K(19)

Газоразрядная трубка заполнена инертным газом — аргонном, ксенонном или криптоном. Рентгеновские фотоны, проникающие в трубку, ионизируют находящийся в ней газ. Образующиеся ионы притягиваются анодом, находящимся под напряжением порядка 1,5 кВ. Величина возникающей амплуды тока пропорциональна интенсивности излучения. В зависимости от предлагаемого напряжения и других особенностей различают отдельные типы газоразрядных трубок — микроканальные камеры, счетчики Гейгера-Мюллера и пропорциональные счетчики. Газоразрядные трубки особенно подходят для определения легких элементов, находящихся в области 1,5–20  $\text{\AA}$ .

Сцинтилляционный детектор изготавливают обычно из кристаллов молибдата натрия с добавками таллия. При попадании рентгеновского кванта на такой кристалл вследствие люминесценции возникает вспышка света, которая регистрируется при помощи ФЭУ. Рабочий диапазон детектора составляет 0,3–1,5  $\text{\AA}$ . 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 кристалл-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).

Рис. 3.45. Устройство РФА-спектрометра с энергетической дисперсией на основе полупроводникового детектора



Приборы с энергетической дисперсией значительно дешевле и проще по своей конструкции, чем приборы с волновой дисперсией. Ввиду того, что излучение

поядает периодически на детектор, не наблюдается потерь интенсивности порога излучения. Поэтому в таких приборах можно использовать маломощные рентгеновские трубки или радиоактивные источники. Недостаток спектрометра с энергетической дисперсией — низкая разрешающая способность в области длин волн выше 1 Å.

### Качественный анализ

Для качественного анализа предпочтительнее использовать приборы с волюновой 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 могут 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  $K_{\alpha}$ , в  $L$ -серии —  $L_{\alpha}$ -линия.
- Необходимо иметь в виду возможность наблюдения линий высших порядков отражения, в первую очередь — второго.
- Как и в других спектроскопических методах, следует учитывать возможность появления линий. Это явление можно частично предотвратить путем подбора напряжения рентгеновской трубки или порога экранизации импульсов.

Кроме положенных линий, следует учитывать и *сопутствующие* их элементных линий. Как показано на примере  $K$ -серии (уравнение (3.42)), в пределах каждой серии существует определенное статистически обусловленное соотношение интенсивностей линий. Однако соотношения могут изменяться в зависимости от состава пробы. Классическим примером служит взаимодействие интенсивностей  $K$ -линий железа и прилегающей марганца (рис. 3.46).

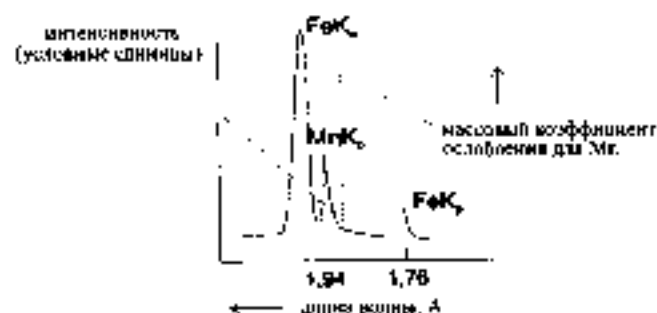


Рис. 3.46. Сопутствующие линии Fe-K и прилегающая линия марганца

Теоретически основанные зависимости между линиями FeK $\alpha$  и FeK $\beta$  должны составлять 4 : 1. В присутствии Mn интенсивность линии FeK $\beta$  значительно снижается ввиду сильного поглощения атомами марганца излучения при этой длине



плана. Возможность подобных явлений следует иметь в виду при интерпретации спектров.

Характер приведенной на рис. 3.46 зависимости числового коэффициента ослабления  $M_0$  от длины волны является весьма общим. Для каждого элемента вблизи его линии (ка «края 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 в результате 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.
- Поглощение вторичного излучения, испускаемого атомами определяемого элемента, атомами матрицы (*вторичное поглощение*). Это также приводит к занижению сигнала.

В РФА детекторы регистрируют число импульсов в единицу времени — так называемую *скорость счёта*. В отсутствие указанных эффектов скорость счёта была бы прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента. В реальности же, с учетом поглощения части излучения как определяемым элементом ( $A$ ), так и элементами матрицы ( $M$ ), имеет место следующее соотношение:

$$\frac{N_A}{N_{A0}} = \frac{\mu_{A0} A}{\mu_{A0} A + \mu_{M0} M} \quad (3.46)$$

- где  $N_A$  — скорость счёта, измеренная для пробы;  
 $N_{A0}$  — скорость счёта для чистого вещества  $A$ ;  
 $\mu_{A0}$  — массовый коэффициент поглощения (ослабления) для элемента  $A$  и  $M$ ;  
 $\mu_{M0}$  — концентрации элементов  $A$  и  $M$ .

В соответствии с уравнением (3.46) можно ожидать линейной зависимости скорости счёта от концентрации  $A$  лишь тогда, когда массовые коэффициенты ослабления определяемого элемента и компонента матрицы равны друг другу. В любом другом случае зависимость окажется криволинейной (рис. 3.47). Поэтому в методе РФА следует ожидать, что градуированный график в общем случае будет криволинейным. Эта нелинейность сначала представляла собой серьезную проблему, порождавшую сомнения в 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 скомпенсируются на скорости счета и для образца, и для стандарта, и их нет необходимости учитывать в явном виде. Неизвестную концентрацию элемента  $c_A$  можно рассчитать непосредственно из соотношения интенсивностей, измеренных для пробы ( $I_A$ ) и внешнего стандарта ( $I_{st}$ ):

$$c_A = c_{st} \frac{I_A}{I_{st}} \quad (3.47)$$

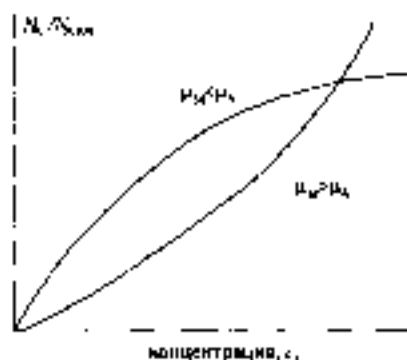


Рис. 3.47. Зависимость относительной скорости счета от концентрации определяемого элемента при различных соотношениях массовых коэффициентов ослабления

Позвоным образом можно использовать и метод внутреннего стандарта (см. раздел 1.3).

Матричные эффекты можно уменьшать и с помощью специальной *пробоподготовки*. Например, пробу можно сильно разбавить слабо поглощающим материалом — глицеролом или целлюлозой. В этом случае матричные влияния стабилизируются приблизительно малыми. Подобный эффект «разбавления» наблюдается еще и тогда при анализе серий образцов с одинаковой матрицей и малыми ( $10^{-4}$ – $10^{-1}\%$ ) содержаниями 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, геометрия 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 целесообразна 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», связывающую 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 — за-

Рентгеновские

Спектрометры элементного анализа



# Спектрометры серии СПЕКТРОСКАН

- анализаторы элементного  
состава вещества

## Достоинства

- Анализируются любые вещества: твердые, жидкие, порошки, охлажденные на фильтры пленки.
- Содержание всех необходимых элементов определяется на одной пробе.
- Высокая чувствительность, нижший предел обнаружения от 0,0001% (1ppm).
- Волнодисперсионный (WDX) способ выделения аналитических линий элементов обеспечивает наилучшую разрешающую способность (FeKa 45-ик, SKa 3-ик).
- Разработанные и аттестованные ГОСТами методики обеспечивают процедуру и результаты измерений, соответствующие ГОСТам, стандартам ASTM, ISO.
- Программное обеспечение в среде Windows позволяет проводить качественный, количественный анализ, а также безэталонный анализ методом фундаментальных параметров.
- Освобожден от регистрации в органах санэпиднадзора как источник ионизирующего излучения.
- Не требует специального помещения.
- Прибор не требует подключения к внешним системам охлаждения и газовой баллонки.

Спектрометры предназначены для определения элементного состава любых веществ. На приборах определяются содержания всех элементов от  ${}^6\text{Na}$  до  ${}^{92}\text{U}$  в сплавах, нефти и нефтепродуктах, горных породах, рудах, минеральных маслах, воде, технологических продуктах, отходах производства и т.п.



Москва, ул. Мясницкая, д. 10, стр. 1  
тел. (495) 251-10-00, факс (495) 251-10-01  
www.spectroscan.ru, info@spectroscan.ru

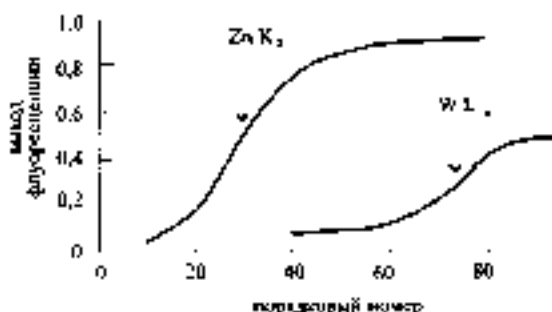
висимость концентрации от интенсивности. Необходимые расчетные процедуры часто включены в состав программного обеспечения приборов. Производители оборудования могут поставлять также и наборы стандартных образцов для градуировки.

## Практическое применение

Традиционно рентгенофлуоресцентным методом определяют главным образом компоненты — при анализе материалов металлургической, строительной, стеклянной, керамической, топливной промышленности, а также жиры. В последнее время наблюдается расширение сферы применения метода за счет использования его для анализа объектов окружающей среды в медицинских и биохимико-аналитических 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, излучение 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, металлургические. Порошки должны иметь размер зерен менее 30 мкм для того, чтобы эффекты, связанные с рассеянием излучения, были воспроизводимыми. Образцы предварительно прессуют в таблетки без наполнителя или в смеси с целлюлозой, графитом либо поливинилловым спиртом. Для гомогенизации пробы можно использовать и метод плавления. В этом случае образцы сплавляют с боратом натрия или лития в однородную стеклообразную массу. Этот способ пробоподготовки 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 прилипающих к слою материалов и произведенный износ. 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 применять непосредственно к анализируемому объекту.

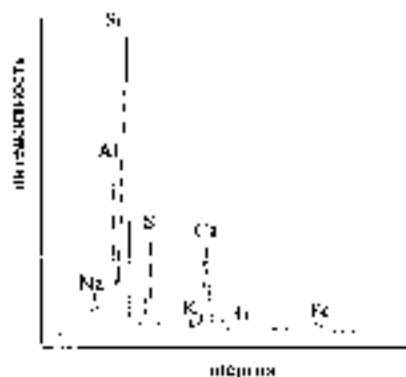


Рис. 3.49. Рентгенофлуоресцентный спектр слоя краски на картоне Pyralis. Анализ выполнен на дуге, зарегистрированный с помощью спектрометра с энергетической дисперсией.

Один из современных вариантов РФА с энергетической дисперсией, называемый РФА с малым отклонением. В традиционном варианте угол между поверхностью образца и падающим (а также и рассеянным) излучением составляет порядка  $45^\circ$  (рис. 3.45). В варианте с малым отклонением эти углы должны быть несколько малы (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 малым отклонением — перспектив и полным отражением.

При использовании полного отражения пределы обнаружения достигают порядка нескольких частей на миллиард и даже миллиард. Помимо их счет входят также поглощения и возбуждения преобладающего атома. Это связано с тем, что в данном варианте, в отличие от традиционного, анализируют тончайший слой образца (несколько нм), 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, характерна для определенного типа кристаллических структур или индивидуальных кристаллических веществ.

Среди методов рентгеновской дифракции следует в первую очередь упомянуть метод *рентгенокоординатного анализа (РКА) межкристаллической*. Основным исследованием здесь является микрокристалл, 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.

Методом рентгеновской дифракции можно изучать и порошковые образцы 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 отпечаток пальца. Образец перед анализом методом порошковой рентгенографии измельчают. Полученный порошок представляет собой множество мельчайших кристалликов, ориентированных во всех направлениях. При облучении порошка рентгеновскими лучами можно ожидать, что найдется достаточно кристаллов, для которых в соответствии с их ориентацией и, следовательно, толщиной межкристаллического расстояния соблюдается условие дифракционного максимума (уравнение Брэгга, формула (3.41)).

Для получения дифракционной картины образец облучают монохроматическим излучением, например, лампы  $K_{\alpha}$  меди или молибдена. Классическим устройством для регистрации порошковых рентгенограмм служит порошковая камера Дабак–Пирера (рис. 3.51). Для идентификации почите устанавливается положение линий дифракционных максимумов (выраженные в виде значений углов дифракции  $\theta$  или  $2\theta$ ), а также относительные интенсивности линий. Значение угла дифракции определяется тем или иным межплоскостным расстоянием кристалла  $d$ , которое может быть рассчитано из уравнения Брэгга (3.41) по известной длине волны и величине  $\theta$ . Полученный набор значений  $d$  используют для идентификации кристаллической фазы, сопоставляя его с межкристаллическими расстояниями (например, базисы данных ASTM).

Рис. 3.51 Получение дифракционной рентгенограммы с помощью порошковой камеры.



Метод порошковой рентгенографии широко применяется для идентификации кристаллических фаз в минералогии, а также при исследовании твердых химических реакций.



### 3.3. Методы оптической молекулярной спектроскопии

В предыдущих разделах данной главы мы познакомились с методами атомной спектроскопии, главным предназначением которых — определение элементного состава образца. Теперь мы рассмотрим методы молекулярной спектроскопии в оптическом диапазоне. С их помощью можно решать разнообразные 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 поглощения (на величину  $I_A$ ), отражения ( $I_R$ ) и рассеяния ( $I_S$ ). Связь между этими величинами и интенсивностью потока  $I$ , прошедшего через вещество, выражается следующим соотношением:

$$I = I_0 - I_A - I_R - I_S. \quad (3.48)$$

Отражение и рассеяние происходит 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 рассмотрим методы, основанные на взаимодействии веществ с излучением ИК-области спектра. Они являются *абсорбционным*, отличаясь по изменению поглощения излучения. Единственный метод в этой области спектра обычно не используется ввиду трудностей получения

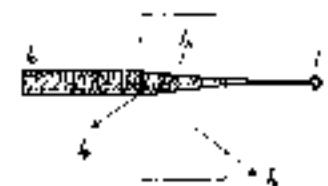


Рис. 3.52. Возможные процессы, происходящие при прохождении потока излучения через образец.

и регистрации спектров испускания.

В ИК-области для характеристики энергии фотонов, можно приведенных ранее, часто используют еще одну величину, называемую волновым числом:

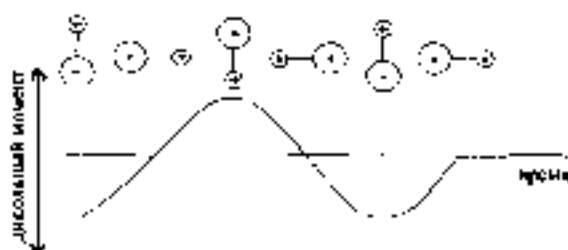
$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (3.49)$$

Ее размерность —  $\text{см}^{-1}$ . Волновое число представляет собой число длин волн, укладываемыхих 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,  $\text{HCl}$ . неполярные молекулы такие, как  $\text{H}_2$ , методом вращательной спектроскопии исследовать нельзя.

Рис. 3.53. Вращение молекулы, обладающей постоянным дипольным моментом.



Для возбуждения вращения молекулы требуется энергия, приблизительно в тысячу раз меньшая, 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. Расстояния соответствующих атомов от центра масс молекулы  $S$  обозначим как  $r_1$  и  $r_2$  (рис. 3.54).

Момент инерции  $I$  такой молекулы равен

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2, \quad (3.54)$$

где символом  $\mu$  обозначена так называемая приведенная масса.

Вращательные переходы, как и другие изменения внутренней энергии микрочастицы, квантуются. Возможные значения энергии вращательных состояний связаны с моментом инерции и вращательным квантовым числом  $J$  следующим образом:

$$E_{av} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (3.51)$$

Эту энергию можно охарактеризовать при помощи *вращательного термина*  $F(J)$  — величины, имеющей размерность  $\text{см}^{-1}$  и равной энергии вращательного состояния, деленной на  $h \cdot c$ :

$$F(J) = \frac{E_{av}}{h\nu} = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I} J(J+1), \quad (3.52)$$

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  $\text{см}^{-2}$  и зависит от момента инерции молекулы следующим образом:

$$B = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I} = \frac{27.986 \cdot 10^{-47}}{I} [\text{см}^{-2}], \quad (3.53)$$

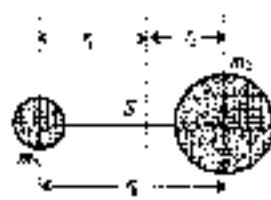


Рис. 3.54. Модель ганглезобразной двухатомной молекулы

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 <sup>-2</sup> )
HF	20,92
HCN	10,391
HTe	9,171
CO	4,23

Для вращательных переходов существует правило отбора:  $\Delta J = \pm 1$ . С учетом этого правила и формулы (3.54) приходим к выводу, что вращательный спектр состоит из набора линий, отстоящих друг от друга на равные промежутки  $2B$ . Величина числа каждой такой линии (рис. 3.55) равно

$$S_{J \rightarrow J+1} = 2B(J + 1). \quad (3.55)$$

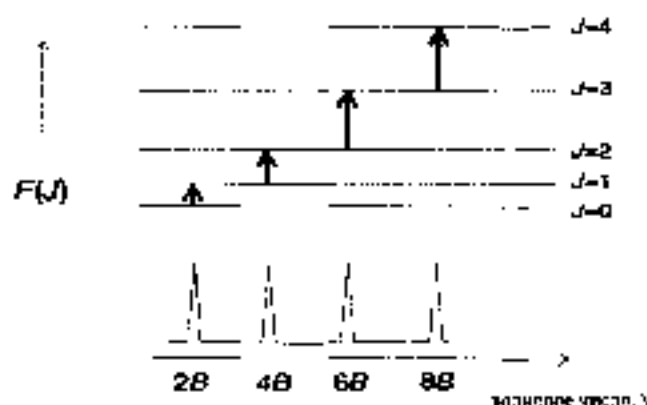


Рис. 3.55. Схема вращательных термов и вращательный спектр для модели жесткого волчка

Однако экспериментальные спектры значительно отличаются от теоретических, рассчитанных для модели жесткого волчка. Основные отличия и их причины состоят в следующем.

- В экспериментальном спектре расстояния между соседними линиями значительно уменьшаются с увеличением волнового числа. Это свидетельствует о несовершенстве модели жесткого волчка. С увеличением скорости вращения молекулы (т. е. с увеличением  $J$ ) увеличивается центробежная сила, вызывающая увеличение межатомного расстояния  $r$ .
- Экспериментально наблюдаемые максимумы спектральных линий проходят через максимум. Это связано с расщеплением вырожденных уровней энергии и их различными статистическими весами.

- При исследовании молекул, состоящих из смеси изотопов (элементов с различными массами атомов), например,  $^{23}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  — наблюдается расщепление спектральных линий.

Для малых молекул таких, как  $\text{HCl}$  или  $\text{NH}_3$  — энергии, необходимые для возбуждения вращательных переходов, находятся в ИК-области спектра. Для молекул большего размера, обладающих более сложными значениями момента инерции, эти энергии находятся в микроволновой области. Макроволновой спектрометр состоит из источника микроволнового излучения (катушки), испускающего линейчато-волновое излучение в определенном диапазоне, камеры для пробы и кремниевые или германиевые детекторы — приемники излучения. Избежать случайных образцов должны исключаться при повышенном давлении  $0,1 - 10 \text{ Па}$  для предотвращения межмолекулярных взаимодействий.

## Колебательные спектры

### Двухатомные молекулы

Рассмотрение колебаний молекулы начнем с модели двухатомной молекулы, называемой моделью гармонического осциллятора (рис. 3.54). При возбуждении колебания такой молекулы межатомное расстояние изменяется на величину  $\Delta r$ . При этом возникает сила упругости  $F$ , связанная с  $\Delta r$  следующим соотношением колебательной механики:

$$F = -k\Delta r, \quad (3.56)$$

где  $k$  — гравитационная постоянная.

Согласно второму закону Ньютона, зависимость  $F$  от  $\Delta r$  и времени  $t$  описывается следующим образом:

$$F = \mu \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2}, \quad (3.57)$$

где символом  $\mu$  слова обозначена приведенная масса молекулы. Решением этого дифференциального уравнения имеет вид

$$\Delta r = a \cdot \cos 2\pi\nu_{\text{vib}}t, \quad (3.58)$$

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:

$$\nu_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{с}^{-1}) \quad (3.59)$$

или

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{см}^{-1}]. \quad (3.60)$$

Значения частот колебаний  $\nu_{\text{vib}}$  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  $\Delta r$ . 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  $\Delta r$ .

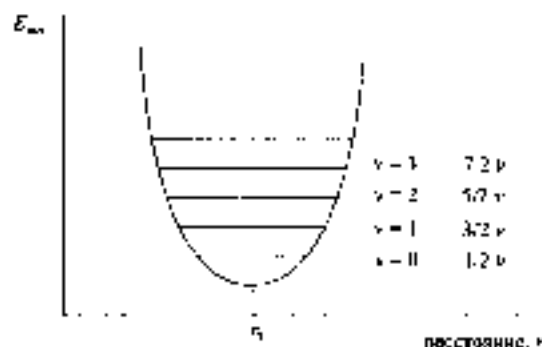


Рис. 3.56. Потенциальная кривая для гармонического осциллятора.

Как и вращательная, колебательная энергия молекул также квантуется. Возможные значения энергии даст решение уравнения Шредингера:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_{\text{кол}} \quad (3.62)$$

где колебательное квантовое число  $v$  может принимать значения 0, 1, 2, 3, ... Из уравнения (3.62) следует, что колебания молекул происходят всегда: даже при  $v = 0$  колебательная энергия не равна нулю и составляет  $h\nu_{\text{кол}}/2$ . Этот вывод находится в полном соответствии с эмпирическим распределенностью Гейзенберга.

Термы колебательных состояний (ср. с уравнением (3.56)) представляют собой набор равноотстоящих значений:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\theta \quad (3.63)$$

Для колебательных переходов правило отбора говорит о том, что  $\Delta v = \pm 1$ . Например, для перехода  $v$  измененные  $v$  от 0 до 1

$$\Delta G = \left(1 + \frac{1}{2}\right)\theta - \left(0 + \frac{1}{2}\right)\theta = \theta \quad (3.64)$$

Это же значение  $\Delta G$  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 поведение молекулы описывается моделью гармонического осциллятора лишь приближенно. С одной стороны, в ходе колебаний атомы не могут сближаться беспрельдно, с уменьшением межатомного расстояния резко возрастают силы отталкивания. С другой

сторону, межатомные расстояния не могут и беспрестанно 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 эмпирически 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 упрощении, 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.  $\nu_0 - \nu_1$ :  $\nu_1 = 2890 \text{ см}^{-1}$ ,  
 Первый обертон.  $\nu_0 - \nu_2$ :  $\nu_2 = 5668 \text{ см}^{-1}$ ,  
 Второй обертон.  $\nu_0 - \nu_3$ :  $\nu_3 = 8347 \text{ см}^{-1}$ .

### Колебательно-вращательные спектры

В соответствии с приближением Бунда-Оппенгеймера энергетические термы колебательных и вращательных состояний суммируются, давая общий колебательно-вращательный терм:

$$S(v, J) = G(v) + F(J), \quad (3.65)$$

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  $v$ ), получаем

$$S(v, J) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu} + B J(J+1), \quad (3.66)$$

На рис. 3.58 показана возможная 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:  $\Delta v = \pm 1, \Delta J = -1$ ,  
 Q-ветвь:  $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0$ ,  
 R-ветвь:  $\Delta v = \pm 1, \Delta J = +1$

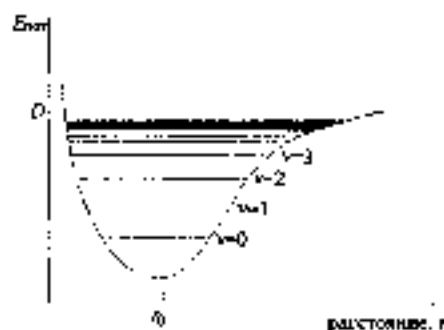


Рис. 3.57. Потенциальные кривые для ангармонического осциллятора.  $D$  — энергия диссоциации

Для двухатомных молекул переходы, принадлежащие Q-ветви, запрещены, поэтому на рис. 3.58 соответствующий переход показан пунктиром. Волновое число линий, соответствующих R-ветви, больше, чем для P-ветви. Для многоатомной молекулы связь между вращательными числами произвольного колебательного-вращательного перехода и основного колебания в общем случае выражается следующим образом:

$$\nu_{J, J'} = \nu_{0,0} + 2B(J + 1). \quad (3.67)$$

В качестве примера на рис. 3.59 приведен колебательно-вращательный спектр газообразного хлористого водорода. Ввиду наличия в молекулах HCl изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  линии удваиваются. Волновое число произвольной линии равно

$$\tilde{\nu} = G(v + 1) - G(v) \pm [F(J + 1) - F(J)] \quad (3.68)$$

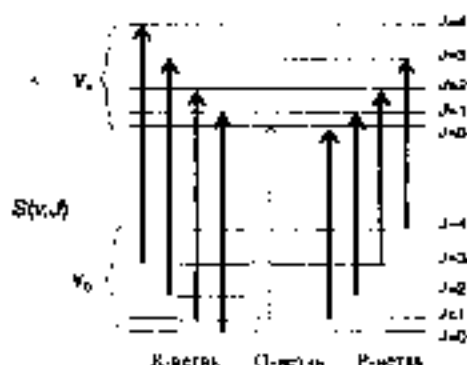


Рис. 3.58. Схема колебательно-вращательных термов двухатомной молекулы.

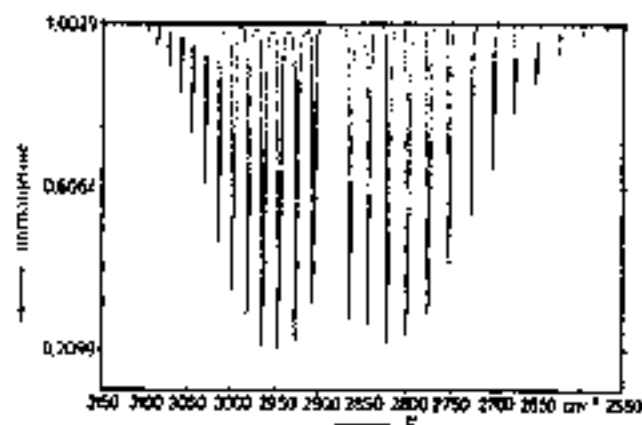


Рис. 3.59. Колебательно-вращательный спектр газообразного хлористого водорода (по работе Паппера и Коллера)

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 ленту.

### Эффект комбинационного рассеяния

Эффект комбинационного рассеяния (рамановский эффект) относится к явлениям рассеяния света. Рассеяние света на микроскопических частицах называется эффектом Тендаля, а на отдельных молекулах — эффектом Рэлея. При облучении светом молекулы образца рассеивают приблизительно  $1/1000$  энергии падающего излучения. При этом рассеянии происходит главным образом без изменения длины волны света. Однако в  $1/1000$  случаев рассеяние происходит с изменением длины волны



Деление излучения данной длины волны света при рассеянии называется комбинационным, или комбинационным, рассеянием (КР). Для наблюдения этого явления непригодны ИК-спектрометры, которые позволяют регистрировать поглощение ИК-излучения при облучении образца полихроматическим световым потоком. В спектроскопии комбинационного рассеяния используют монохроматичные световые потоки с длиной волны, не совпадающей с образцом. Обычно для этой цели применяют лазеры, излучающие в видимом диапазоне.

При облучении молекулы монохроматическим световым потоком ее электрическая оболочка начинает совершать вынужденные колебания под действием периодически изменяющегося электромагнитного поля. Подвижные электроны переизлучают относительно положительно заряженного атомного ядра. При этом индуцируется наведенный дипольный момент  $\mu_{ind}$ , являющийся как бы микроскопической антенной молекулярных размеров. Величина  $\mu_{ind}$  пропорциональна поляризуемости молекулы  $\alpha$  и напряженности электрической составляющей электромагнитного излучения  $E_0$ :

$$\mu_{ind} = \alpha E_0. \tag{3.69}$$

Условием проявления эффекта комбинационного рассеяния является изменение поляризуемости молекулы в ходе колебаний.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial (\Delta x)} \neq 0. \tag{3.70}$$

Если молекула имеет центр симметрии, для нее справедливо правило взаимноисключенности Эфенга: 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  $\nu_0$ . Она обусловлена эффектом резонансного рассеяния (рис. 3.60). Кроме того, наблюдаются полосы с волновыми числами  $\nu_{com} = \nu_0 \pm \nu_{vib}$ , где  $\nu_{vib}$  — волновое число колебательной полосы. Полосы, смещенные в низкочастотную область ( $\nu_0 - \nu_{vib}$ ), называются *стоксовыми*, а в высокочастотную ( $\nu_0 + \nu_{vib}$ ) — *антистоксовыми*.

Стоксовы полосы возникают вследствие того, что некоторая часть излучения при взаимодействии с молекулами возбуждает их колебание. При этом часть энергии излучения расходуется. Поэтому стоксовы полосы характеризуются более низкими частотами и, соответственно, более длинными значениями длины волн. Антистоксовы полосы возникают при взаимодействии излучения с молекулами, находящимися в возбужденном колебательном состоянии. Кванты излучаемого света принимают колебательную энергию молекул, и часть смещается в более высокочастотную область. Поскольку это явление не должно наблюдаться при взаимодействии с возбужденными молекулами, для которых при комнатной температуре мал (основная часть молекул находится в невозбужденном состоянии), то соответствующие процессы происходят весьма редко, а интенсивность антистоксовых полос значительно ниже, чем стоксовых (рис. 3.60).

### Комбинационное рассеяние и поляризация света

Полосы комбинационного рассеяния можно характеризовать не только частотой и интенсивностью, но и степенью деполяризации излучения. Наличие депо-



ляризациях наблюдается в случае, если облучать образец поляризованным светом. Если молекулы образца обладают изотропией, т.е. одинаковой по всем направлениям, поляризации, то рассеянный свет останется полностью поляризованным. В случае анизотропии, неодинаковой вдоль различных направлений, поляризуемости, рассеянный свет окажется частично деполаризованным.

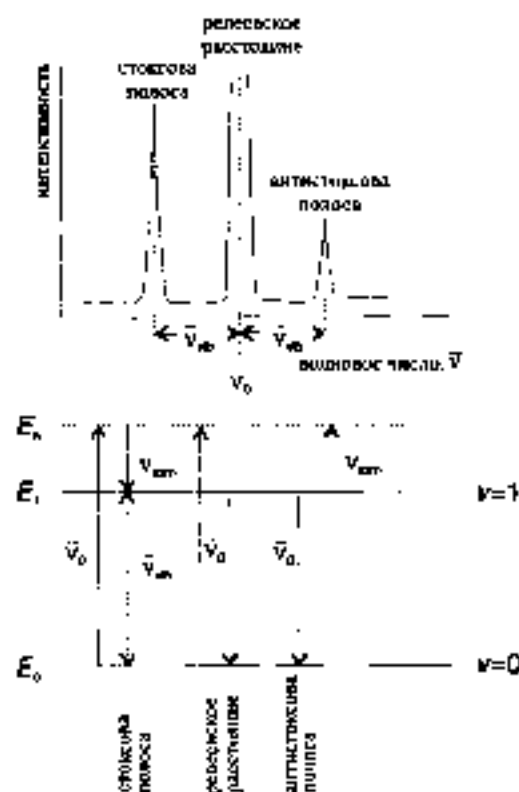


Рис. 3.60. Пять уровней комбинационного рассеяния и соответствующие энергетические переходы.

Для регистрации деполаризация света используют поляризационные светофильтры. Сначала светофильтр устанавливают таким образом, чтобы интенсивность света, рассеянного в определенном направлении, была максимальной. Эту интенсивность ( $I_{\parallel}$ ) представляет собой интенсивность поляризованной составляющей света. Затем светофильтр поворачивают на  $90^\circ$  и измеряют интенсивность деполаризованной составляющей ( $I_{\perp}$ ). Степень деполаризации  $\rho$  равна

$$\rho = I_{\perp} / I_{\parallel}. \quad (3.71)$$

В общем случае справедливы следующие соотношения:

- полностью поляризованный свет  $I_{\perp} = 0$  и  $\rho = 0$ ,
- полностью деполаризованный свет  $I_{\perp} = I_{\parallel}$  и  $\rho = 1$ ,
- частично поляризованный свет  $0 < \rho < 1$ .

Некоторые общие утверждения относительно спектроскопии комбинационного рассеяния в неполяризованном свете приводятся в следующем.

- ♦ Рассеянное рамановское излучение всегда поляризовано.
- ♦ Для полисимметричных колебаний оптически изотропных молекул  $\rho = 0$ .
- ♦ Для симметричных колебаний оптически анизотропных молекул  $0 \leq \rho \leq 3/4$ .
- ♦ Для несимметричных колебаний  $\rho = 3/4$ . Также колебания комбинационного рассеяния называются депаррикованными.

### Колебания многоатомных молекул

Возможные изменения положения молекул в трехмерном пространстве следуют из поступательного, вращательного и колебательного движений.

Молекула, состоящая из  $N$  атомов, имеет всего  $3N$  степеней свободы движения. Эти степени свободы распределяются между видами движения по-разному в зависимости от того, является молекула линейной или нет. Для молекул обоих типов существует 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 триатомных 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.

С точки зрения формы колебаний различают:

- ♦ *валентные колебания* (обозначаемые как  $\nu$ ), которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния;
- ♦ *деформационные колебания* ( $\delta$ ), при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными.

Для молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  различные нормальные колебания приведены в табл. 3.12. Молекула  $\text{CO}_2$  имеет два валентных и два деформационных колебания. Деформационные колебания  $\text{CO}_2$  являются двукратно вырожденными, то есть обладают одной и той же энергией и наблюдаются в спектре при одном и том же значении волнового числа ( $\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_2$ ).

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 оборот симметричного парентного колебания молекулы  $\text{CO}_2$  (исходное равновесие —  $1330 \text{ cm}^{-1}$ ) случайно совпал по высоте с каким-либо другим колебанием. В подобных случаях наблюдается единое раздвоенное колебание с передачей части энергии от одного колебания другому. При этом в спектрах комбинационного рассеяния может наблюдаться расщепление полос.

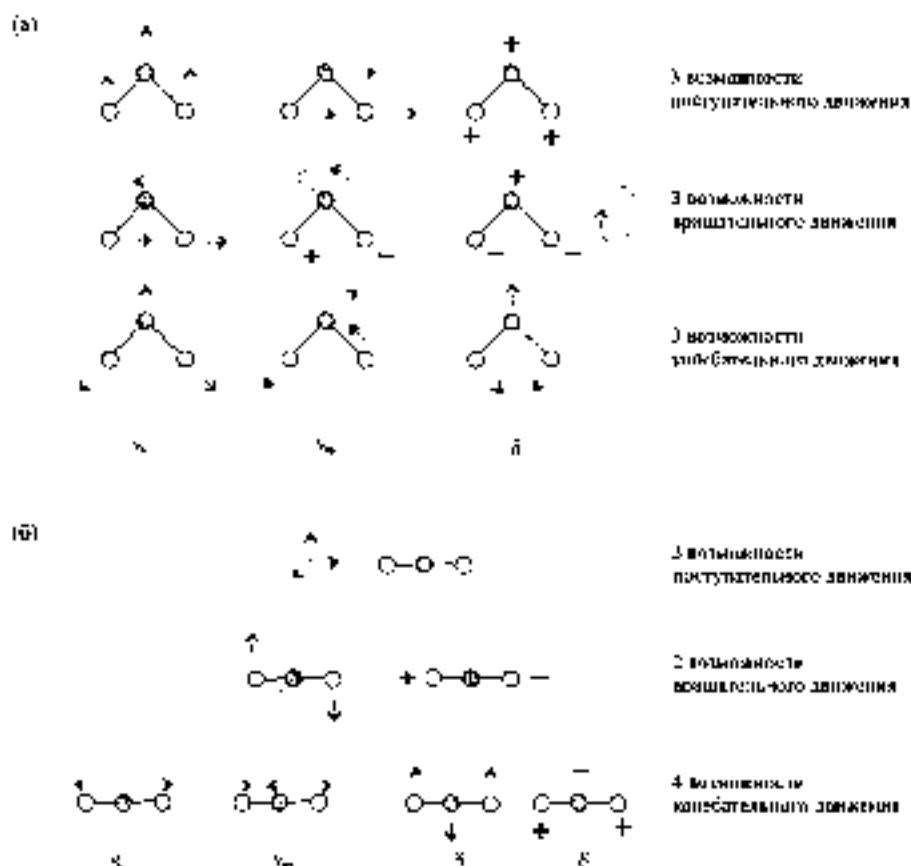


Рис. 3.61. Возможные возможности движения трехатомных молекул. (а) Молекула  $\text{CO}_2$  (линейная). (б) Молекула  $\text{SO}_2$  (линейная). Символы + и - обозначают движение в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка

При поглощении инфракрасного излучения возбуждаются только те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента молекулы:

$$\frac{\partial \mu}{\partial (\Delta r)} \neq 0 \quad (3.74)$$

В экспериментально полученных колебательных спектрах число полос может не совпадать с теоретическим. Как правило, в экспериментальных спектрах полос меньше ввиду того, что не все возможные колебания колеблются, а некоторые из них являются вырожденными. Экспериментальный спектр может быть и

ближе будут связаны со сдвигами в теоретическом предсказании обертонов и сложных колебаний. Частота сложных колебаний равна линейным комбинациям частот различных валентных и деформационных колебаний. Такие дополнительные числа требуют специальной интерпретации.

Таблица 3.12. Параллельные колебания молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

Колебание	Валентное число	Присутствие в спектрах	
		ИК	КР
$\text{CO}_2$			
$\nu_1$	$\nu_1 = 1330\text{см}^{-1}$	-	+
$\nu_{14}$	$\nu_2 = 2349\text{см}^{-1}$	+	-
$\delta$	$\nu_3 = \nu_4 = 667\text{см}^{-1}$	+	-
$\delta$	$\nu_4 = 15$	+	-
$\text{H}_2\text{O}$			
$\nu_2$	$\nu_1 = 3652\text{см}^{-1}$	+	-
$\nu_{22}$	$\nu_2 = 3736\text{см}^{-1}$	+	+
$\delta$	$\nu_3 = 1595\text{см}^{-1}$	+	+

## Аппаратура для колебательной спектроскопии

Принципиальная схема обычного ИК-спектрометра же определяется от общей схемы оптического спектрометра (рис. 3.4). В методах ИК-спектроскопии преобразованием и комбинационного рассеяния света используются специализированная аппаратура, подробно описанная 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 четкую выраженную максимум. Для ИК-спектроскопии необходимо иметь интенсивное коротковолновое излучение в ближней области и оставить более длинноволновое и отчасти сильно менее интенсивное излучение — как правило, в области  $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$  (иногда до  $200\text{см}^{-1}$ ).

Наиболее распространенные источники ИК-излучения — *вольфрамовый Нернста*, изготовленные из оксидов иттрия и циркония, и *карбиды* или *карбида вольфрама*. Их нагревают до высоких температур электрическим током. Для вольфрама Нернста рабочие температуры составляют около  $1900^\circ\text{C}$ , для карбидов — порядка  $1350^\circ\text{C}$ . Менее интенсивные, но более продолжительные в эксплуатации источники изготавливают из тугоплавких оксидов (например, хрома и никеля). Их нагревают до температуры порядка  $800^\circ\text{C}$ .

Для дальней ИК-области (от  $200$  до  $10\text{см}^{-1}$  или, соответственно, от  $50$  до  $1000\text{мкм}$ ) необходимо использовать специальные источники излучения. Чаще всего применяют *разрядные разрядные лампы оксидов бария*. В ближней ИК-области ( $4000\text{--}1280\text{см}^{-1}$ ,  $2500\text{--}750\text{нм}$ ) можно использовать обыкновенные вольфрамовые лампы накаливания (см. табл. 3.1).

## Отделение для пробы

В ИК-спектрологии подготовка пробы обычно 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 *снятия* проб используют специальные вакуумированные кюветы толщиной от нескольких миллиметров до нескольких 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 большинство распространенных материалов кювет для ИК-спектрологии (сплавы тяжелых металлов). Поэтому любой органический растворитель, используемый в ИК-спектрологии, 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 прокладок) через отверстие. В качестве материала для окошек кюветы обычно используют NaCl (прозрачен в области  $4000-600\text{ см}^{-1}$ ), реже KCl ( $4000-400\text{ см}^{-1}$ ). 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 дисциплени тонкие кюветы — толщиной от 0,01 до 1 мм.

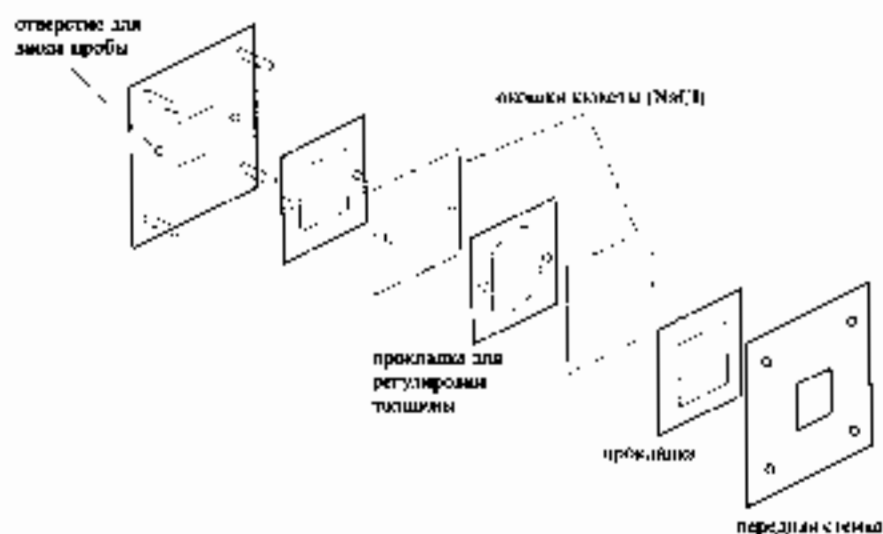


Рис. 3.62. Устройство жидкостной кюветы для ИК-спектрологии.

Твердые образцы можно спектро스코пировать непосредственно, если из матрицы образца можно приготовить достаточно тонкий слой. Кроме того, твердые пробы часто смешивают с KBr или нитроном. При использовании KBr несколько миллиграммов образца тонко растирают в агатовой ступке вместе со 100 мг бромиста калия, перемешивают и прессуют в прозрачную таблетку с помощью

гидравлического пресса под высоким давлением. Для спектроскопии в дальней ИК-области вместо КВг применяют полиэтилен.

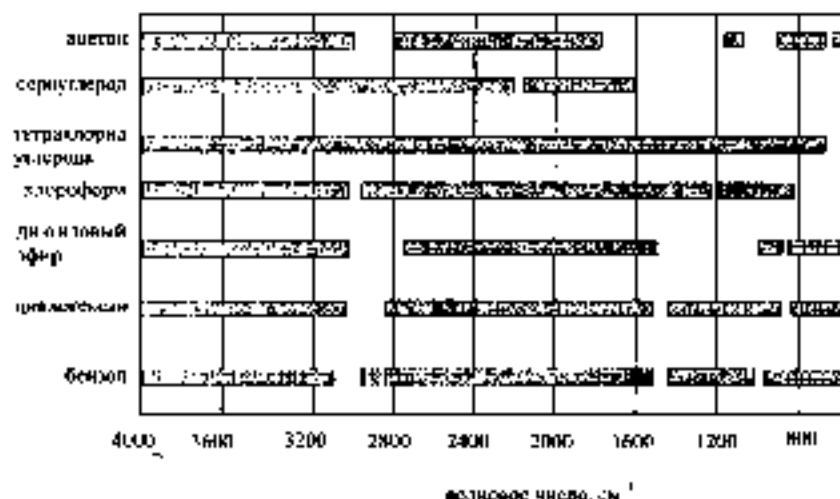


Рис. 3.63. Области прозрачности растворителей в ИК-диапазоне при толщине поглощающего слоя 0,1 мм.

Нуйол (длинноцепочечная парафиновая фракция нефти) представляет собой вязкую жидкость. Измельченную в порошок пробу смешивают с нуйолом, получая пастообразную суспензию. Ее помещают между двумя окошками кюветы. Окошки плотно прижимают друг к другу, чтобы избавиться 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 приготавливая к Вг, использование нуйола позволяет исследовать образцы, чувствительные к атмосферному воздуху и влаге.

Различные 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 применить специальный способ регистрации ИК-спектров, называемый ИК-электрической с выдушенным шлоном внутренним отражением (ИПВС). В этом способе используют призму из  $TiBr_4$ ,  $TlI$  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 луч света на поверхность раздела под углом большим, чем угол полного отражения (см. рис. 3.3), то на границе раздела сред наблюдается явление полного отражения. При таком отражении электромагнитная волна немного приблизительно на 5 мкм проникает в толщу образца, граничащего с призмой и частично поглощается. Измеряя

интенсивности отраженного излучения при различных длинах волн, можно построить спектр поглощения материала образца. Качество спектра можно улучшить, если использовать многократное отражение (рис. 3.61).

### Монохроматоры

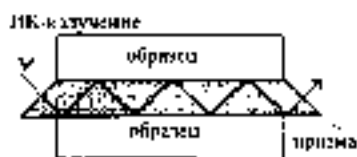


Рис. 3.64. Метод НПО-ИК-спектроскопии для исследования непрозрачных и сильно поглощающих образцов

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 0,46 до 2,8 мкм), LiF (2–6 мкм), NaCl (2,5–15 мкм), KBr (12–25 мкм) или CsI (120–50 мкм). Однако в настоящее время преобладают решетчатые монохроматоры из-за их многих преимуществ перед призмочными (более высокая и равномерная разрешающая способность, механическая и химическая устойчивость, широкий рабочий диапазон спектра).

### Детекторы

В качестве детекторов (приемников) инфракрасного излучения используют термометрические детекторы — термопары и болометры. Термопара (термоэлемент) преобразует энергию ИК-излучения в тепловую, а затем — в электрическую. Возникающую в результате этого процесса разность потенциалов регистрируют обычным способом. Болометр работает по принципу термометра сопротивления. Рабочими материалами болометров являются металлы или сплавы (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 интенсивном возбуждении полезного сигнала. Детекторы ИК-излучения ведут 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 уменьшать погрешности, связанные с рассеянием, отражением и поглощением света материалом кюветы и растворителем. Типичная схема ИК-спектрометра с волновой 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 (примерно 5 Гц). Вращающееся зеркало разделено на четыре равных (90°) сектора, два из которых — прозрачные, а два других — отражающие. Таким образом, световые

потоки поочередно попадают на монохроматор (монохроматор, изображенный на рис. 3.66, собран по схеме Литтрова)

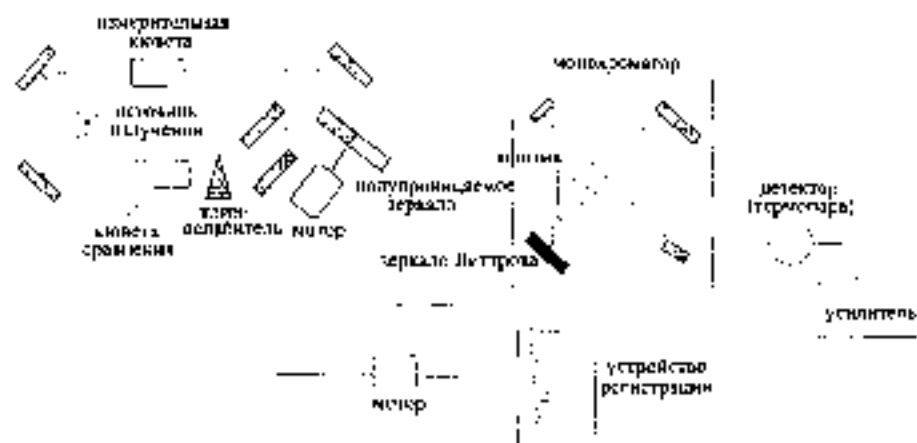


Рис. 3.66. Установка обычного ИК-спектрометра с призматическим монохроматором конструкции Литтрова.

Световой луч отражается зеркалом Литтрова и дважды проходит через призму. Затем он с помощью системы зеркал направляется на выходную щель монохроматора. Сканирование спектра осуществляется при помощи поворота зеркала Литтрова или призмы.

В качестве детектора в приборе, схематически изображенном на рис. 3.66, применяется высокоустойчивая термопара. Электрическая схема усилителя выбрана так, чтобы при одинаковых интенсивностях измеренной световой потока в кювете срединной регистрирующей точки был нулевым. При прохождении света в измерительной кювете возникает соответствующая величина потока уменьшения. Это приводит к изменению в цепи электрического тока, который (после усиления) приводит в действие мотор. Мотор перемещает клин-исследователь, выдвигая его в световой поток срединной кюветы, чтобы снова выровнять интенсивности обоих сигналов. Таким образом, положение клина характеризует степень поглощения света. Одновременно информация о положении клина подается на регистрирующее устройство (самписец, компьютер). Данные о текущей длине волны определяются положением зеркала 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 ридикроматический световой пучок с длиной волны  $\lambda_0$ . Луч света попадает на полупрозрачное зеркало, которое часть света отражает, а другую часть пропускает и, таким образом, делит световой пучок на два когерентных равной амплитуды. Эти потоки отражаются от зеркал и



длина попадает на полупрозрачное зеркало, где разделяется в два и интерферирует. При помощи световых линз результирующий пучок фокусируют на детекторе. Если оптические пути обоих потоков одинаковы или различаются на целое число длин волн  $\lambda_0$ , 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 полцелое число волн, и будет наблюдаться взаимное погашение 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  $d/(\lambda/4)$  Ц.

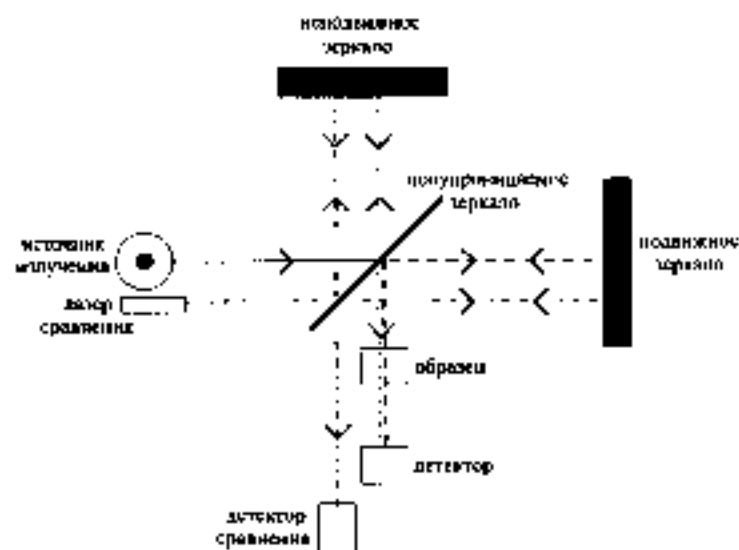


Рис. 3.68. Принципиальная схема интерферометра Майкельсона

При использовании полихроматического светового потока при разности оптических путей, равной нулю, будет по-прежнему наблюдаться интерференционный максимум. Однако теперь зависимость результирующей интенсивности света от времени будет более сложной, поскольку для отдельных длин волн усиления или ослабления потоков отвечают различиям положения 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 (торный лазер, рис. 3.68) с монохроматическим излучением известной длины волны используют для градуировки интерферометра по абсолютным значениям выходовых пикей.

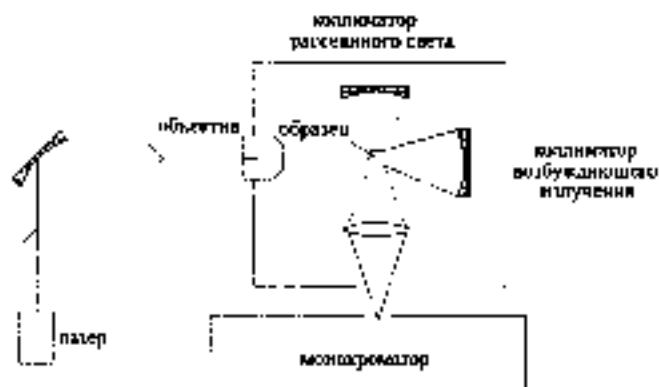
### Спектрометр комбинационного рассеяния

По своей конструкции спектрометр комбинационного рассеяния больше напоминает спектрометр УФ-видимой области, чем ИК-спектрометр. Для наблюдения КР-спектров необходим интенсивный источник *компланарного* излучения, а также обладающий высокой светосилой монохроматор и высокочувствительный детектор (поскольку интенсивность комбинационного рассеяния крайне мала). Первоначально для получения интенсивного монохроматического излучения использовали ртутные лампы высокого давления, выделяя на ее спектре линию 433,8 нм. В настоящее время почти исключительно используют лазеры — два из них являются источниками для спектроскопии КР. Основными типами лазеров являются гелий-неоновый, аргонный и лазер на основе Nd-иттрий-алюминиевого трифосфата, 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 комбинационного сигнала КР в ближней ИК-области.

Излучение комбинационного рассеяния наблюдают под прямым углом к падающему световому лучу. Его разделяют 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, кивет, оптических палочек) использовать стекло вместо обычных галогенидов тяжелых металлов.

Как ИК-, так и КР-спектроскопия может быть использована для определения структуры и идентификации веществ, а также для количественного анализа. Мы рассмотрим сначала возможности обоих методов в отношении структурного анализа.

Рис. 3.67. Качественное отделение КР-спектрометра с лазерным возбуждением.



### Характеристические частоты функциональных групп

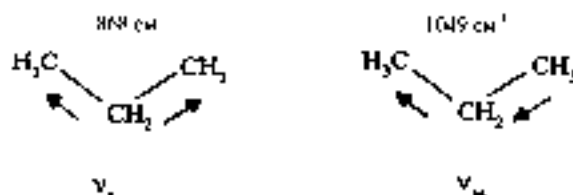
Из теории колебательной спектроскопии известно, что в каждом нормальном колебании, стрипте молекулы, участвуют одновременно все атомы молекулы. Почему же некоторые структурные фрагменты молекул можно идентифицировать на

определением характеристических частот их колебаний? Дело в том, что некоторые колебания могут быть локализованы главным образом на некоторых атомах и практически не затрагивать остальную часть острия молекулы. Это наблюдается в тех случаях, когда частоты колебаний группы атомов и остального остова сильно различаются между собой. В большинстве случаев гармонический осциллятор (уравнение (3.6)) такое отличие может иметь место тогда, когда рассматриваемый структурный фрагмент входит либо в состав, значительно отличающегося от остальных по своей массе, либо связан со значительным количеством связей полей.

### Взаимодействие колебаний

Можно считать, что если частоты колебаний связей различаются на 25% и более, то такие связи колеблются практически независимо друг от друга. Сильные постоянные простой, 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 характеристические частоты колебаний кратных связей. Если же колебания отдельных связей взаимодействуют между собой, то в спектрах обычно наблюдаются различные полосы на две в области более высоких и более низких частот.

Так, частота колебаний простой C-C-связи имеет волновое число  $903\text{ см}^{-1}$ . При взаимодействии колебаний двух таких связей наблюдаются две полосы, соответствующие симметричному и асимметричному валентному колебанию:



Различия в массе колеблющихся атомов не приводит к взаимодействию колебаний, если оно составляет 2 и более раз. По отношению к этому уровню станут сильно отличающейся массой обвивают атомы H, Si, Cl, Br, I. Атомы O и N по массе достаточно близки к атому C, в связи с участием таких атомов колеблются совместно.

Таблица 3.18. Области характеристических частот локализованных колебаний.

3700	2800	2100	1900	1500 $\text{см}^{-1}$
X-H валентные колебания		X=O	X=O	Деформационные колебания, валентные колебания тяжелых атомов

X = O, N, Y = C, N



С учетом различий в силе этих простейших связей и модах их взаимодействия можно приблизительно очертить отдельные области характерных частот структурных фрагментов (табл. 3.13). В коротковолновой области  $3700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  находятся частоты колебаний связей атомов водорода с атомами углерода, кислорода и азота. Затем следует область валентных колебаний тройных, а при еще больших длинах волн — двойных связей. Полные числа менее  $1500\text{ см}^{-1}$  соответствуют разнообразным совместным колебаниям простых связей молекулярного каркаса (основные колебания), а также деформационным колебаниям и валентным колебаниям с участием тяжелых атомов, например, связей углерод—галоген. Характер спектра в этой области очень богатой полемаси, уникален для каждой отдельной молекулы. Поэтому ее часто называют областью *отпечаточных колебаний*.

### 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. Часть их деформационным (в узком смысле слова) типом являются именно деформационные колебания, при которых связи изменяются подобно дивизионным ножницам. На рис. 3.68 изображены и три других типа деформационных колебаний.

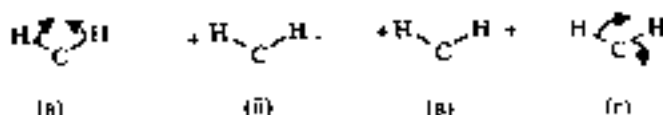
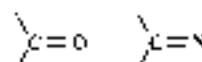


Рис. 3.68. Различные типы деформационных колебаний. (a) — изгибные, (b) — растяжимые, (c) — скручивающие, (d) — изгибные. Стрелки означают движение в плоскости рисунка, dashed — перпендикулярно плоскости рисунка.

### Факторы, влияющие на характеристические частоты

Агрегатное состояние вещества влияет на значения характеристических частот молекулы, поскольку при изменении агрегатного состояния изменяются межмолекулярные взаимодействия. Так, для азота полосу колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  при переходе из газообразного в жидкое состояние смещается от  $1742$  до  $1715\text{ см}^{-1}$  вследствие незначительного изменения полярных связей азота и жидкой фазе. В нежидких растворителях, представляющих собой неполярные и полярные растворители, наблюдаются смещения иные вследствие взаимодействия с растворителем.



В твердом состоянии может наблюдаться дальнейшее смещение полос до  $16\text{ см}^{-1}$  по сравнению с жидким.

Водородные связи также влияют на смещение ишии полярности и ИК спектрах. С помощью ИК-спектроскопии можно различить внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи.

Полоса колебания свободной  $\text{OH}$ -связи находится вблизи  $3600\text{ см}^{-1}$ . При образовании водородной связи сила постоянная связи  $\text{O}-\text{H}$  уменьшается, и полоса сдвигается до  $3500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ . Чем прочнее водородная связь, тем ниже частота.

та колебаний. Два типа водородных связей можно легко различить, исследуя растворы вещества различных концентраций. Зависимость частоты колебаний ОН-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.

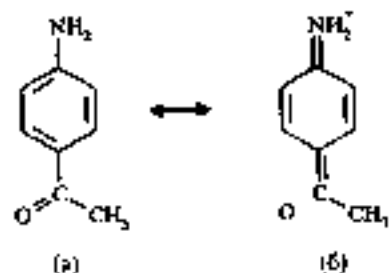
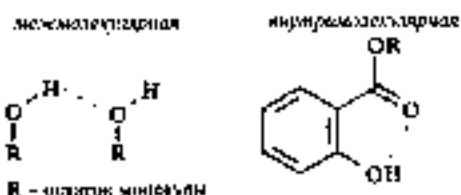


Рис. 3.69. Предельные мезомерные структуры пара-аминоацетфенона

(рис. 3.69), и кратность связи  $C - O$  уменьшается. Частота колебаний этой связи также уменьшается (табл. 3.14).

В случае электронноакцепторных заместителей (галогены, нитрогруппы) в структуре молекулы преобладает форма (а), и частота колебаний повышается по сравнению с незамещенным ацетифеноном (табл. 3.14). На положение характеристических частот оказывают влияние и другие факторы — эффект массы, направление 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.

Влияние напряжения 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  $C - C$  связей наблюдаются при 1646, 1611 и 1566  $cm^{-1}$ , соответственно.

Конформационные эффекты обусловлены различным взаимным расположением атомов и атомных групп в различных конформациях молекулы. Классическим

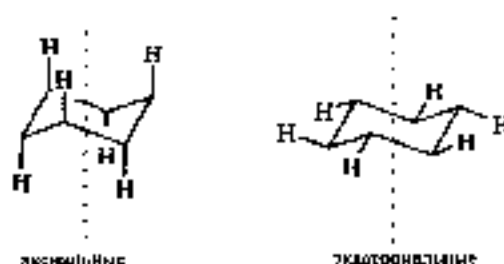
Подобные частоты смещения может изменяться и под воздействием электрических дипольных моментов. Это явление можно легко описать с помощью предельных мезомерных структур молекулы. На рис. 3.69 приведены две предельные мезомерные структуры ацетофенона, замещенного в пара-положении аминогруппой. Рассмотрим, как при таком замещении изменятся положение полосы колебаний карбонильной группы. В незамещенном ацетофеноне ее волновое число составляет 1691  $cm^{-1}$ . При введении электронодонорных заместителей таких, как аминогруппа, в распределении электронной плотности преобладает мезомерная форма (б)

примером служат различие в характере (и частотах) колебаний связей в циклогексане: аксиальные связи колеблются параллельно, а экваториальные почти перпендикулярно оси симметрии молекулы (рис. 3.70).

**Таблица 3.14.** Частоты колебаний карбонильной группы для различных пара-замещенных алканонов.

Заместитель	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
анило-	1677
метил-	1687
пентаметиловый	1691
хлор-	1692
бром-	1693
нитро-	1700

**Рис. 3.70.** Аксиальные и экваториальные связи в молекуле циклогексана (в конформации «кресло»).



В общем случае для заместителя X в экваториальном положении частоты колебаний соседней связи выше, чем в аксиальном. Это можно объяснить тем, что для экваториального положения колебание C – X-связи накладывается (расплакивание) на колебание (растяжение-сжатие) всего остыва 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. В первую очередь 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.

Видимых ИК-спектры позволяют выяснить, отвечает ли строение вещества предлагаемой формуле, а также выбрать среди нескольких структур наиболее вероятную. Наконец, можно даже предположить 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.
- Весьма полезна любая дополнительная информация о веществе: значение молярной массы, элементный состав и т. д.

- Отсутствие пиков в некоторой области может служить надежным доказательством того, что соответствующий структурный фрагмент в молекуле отсутствует. Однако важно помнить еще не свидетельствует, что в молекуле имеется данный фрагмент.
- 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 много.
- Достоверное отнесение структуры возможно лишь тогда, когда все характеристические полосы идентифицированы и имеют спектральноаналогичные построения для сравнения.

Для расшифровки молекулярной структуры можно использовать различные таблицы положений характеристических частот. Классическими являются таблицы Колгута. 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 (например, 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 по основным характеристическим частотам валентных колебаний  $C-H$ ,  $C=C$  и  $C\equiv C$  связей, а также валентных деформационных колебаний  $C-H$  связей (табл. 3.15).

**Таблица 3.15.** Типичные области ИК-спектра, применяемые для идентификации классов органических соединений.

Колебания	Класс вещества	$\sigma, \text{см}^{-1}$
$C-H$ , валентные	алифатические	2800–3000
$C-H$ , валентные	насыщенные	3000–3100
$C=C$ , валентные	алкены	1630–1680
$C=C$ , валентные	ароматические	1500–1600
$C\equiv C$ , валентные	алкины	2100–2260
$C-H$ , валентные	алкены, ароматические	700–1000

Наличие полос валентных колебаний  $C-H$  связей в области 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует об алифатическом характере вещества. Для ненасыщенных соединений эти полосы находятся обычно в области 3000–3100  $\text{см}^{-1}$ . Алкены обладают характерными полосами при 1630–1680  $\text{см}^{-1}$ . Для ароматических соединений обычно наблюдается две полосы в областях 1600 и 1500  $\text{см}^{-1}$ , а часто и дополнительная полоса при 1380  $\text{см}^{-1}$ .

Частота полосы валентных деформационных колебаний в области 700–1000  $\text{см}^{-1}$  позволяет получить информацию о природе заместителя в непредельном или ароматическом соединении (рис. 3.71).

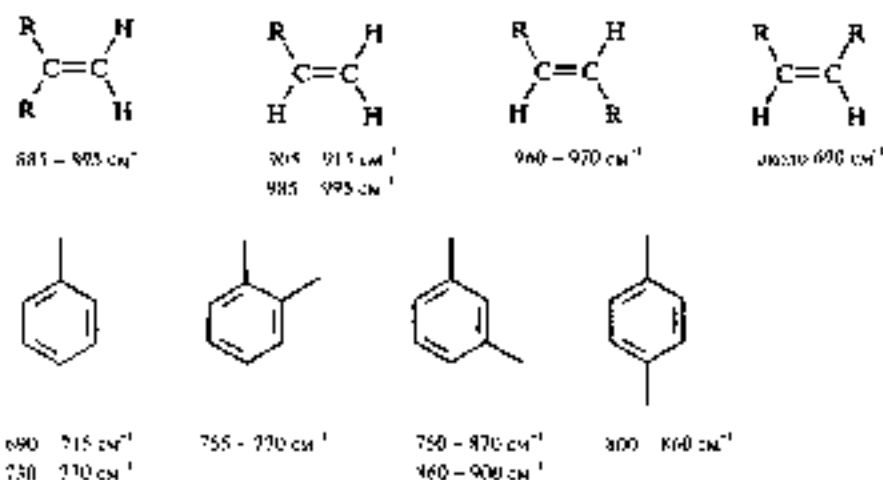


Рис. 3.71. Частоты основных деформационных колебаний для различных заместителей алкены и ароматических соединений.

**Функциональные группы.** После ознакомления с темой или искомую задачу следует более детально изучить валенты, присущие функциональным группам. Так, наличие валентных 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  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о том, что это вещество — альдегид, кетон, сложный эфир или карбоновая кислота (табл. 3.16). При наличии множества вариантов отнесения лучше следует перебрать все возможные структуры. Классическим способом выделения характерных частот являются корреляционные таблицы Колтупа (рис. 3.72). Для более детального отнесения можно использовать компьютерные системы интерпретации ИК-спектров, рассматривающие все важнейшие характеристические спектры в ИК-диапазоне.

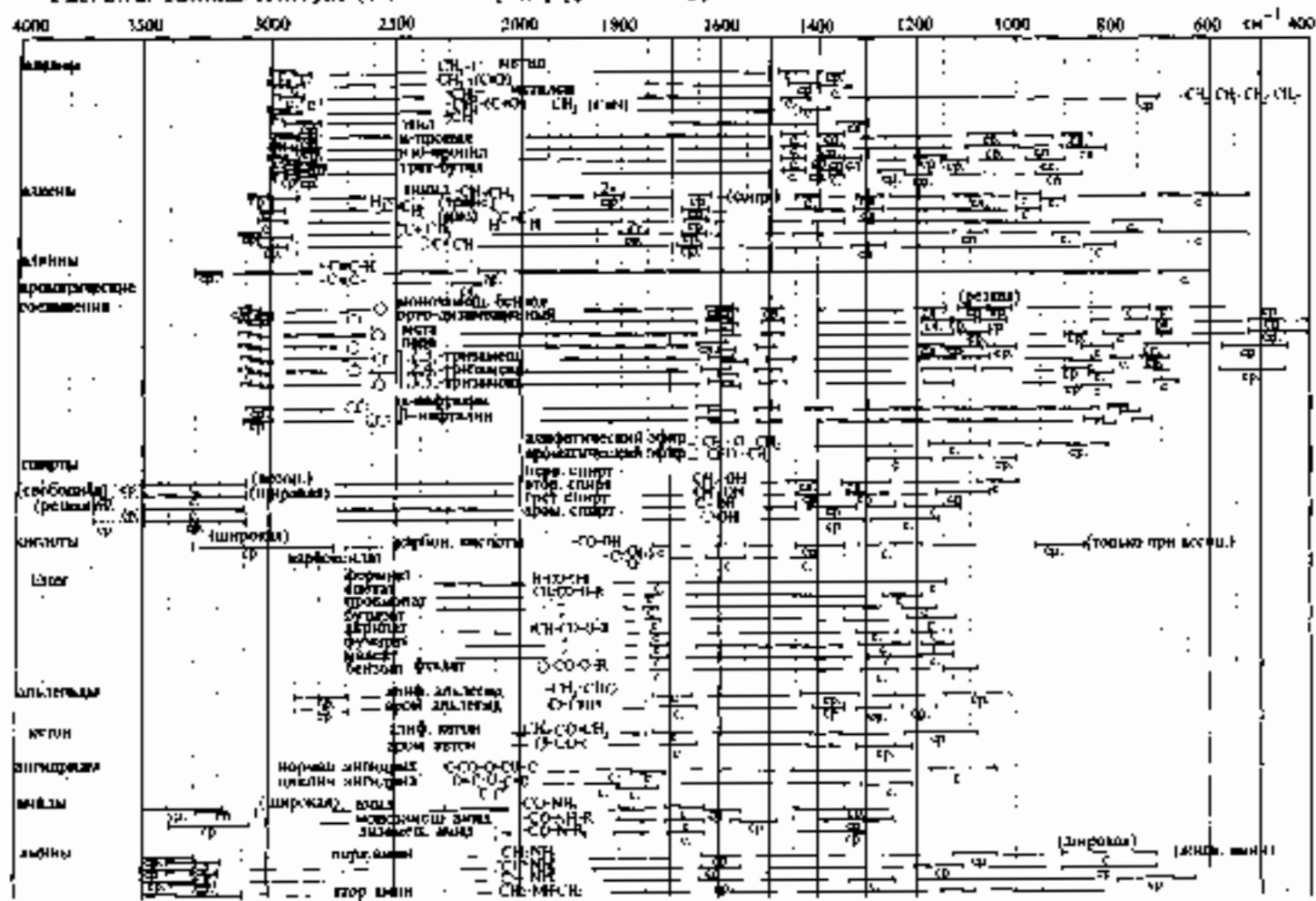
Таблица 3.16. Типичные области частот колебаний функциональных групп.

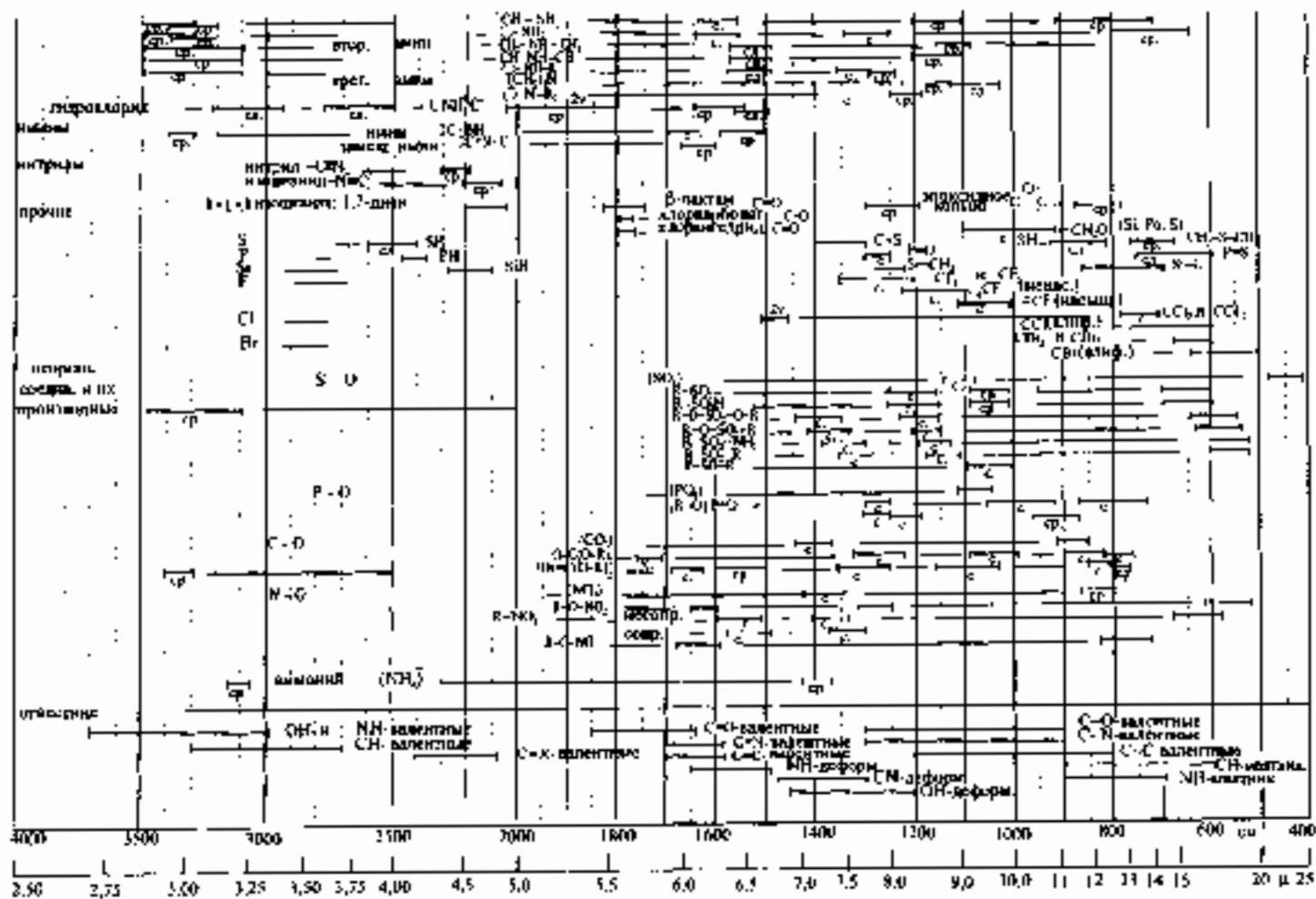
Функциональная группа	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Интенсивность
O–H	3200–3650	переменная
N–H	3300–3500	средняя
C–O	1050–1300	сильная
C=O	1650–1750	сильная
C–O <sub>2</sub>	1300–1370	сильная

В качестве примера рассмотрим отнесение пикет в ИК-спектре фенола, приведенном на рис. 3.73. Полосу в области 3000–3100  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям ароматической C–H-связи. Редко пораженные валентные колебания C–C-связей в области 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$ , также валентные колебания при 700  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют об ароматическом характере соединения. Этот вывод подтверждается и наличием пика между 1000 и 1200  $\text{cm}^{-1}$ , который можно



Рис. 3.72. Таблица Контуса (согласно Бордерфу и Шольцу)





отсутствии характерных колебаний связей C—H. О наличии гидроксильной функциональной группы свидетельствуют полосы валентных колебаний связей O—H при  $3400\text{см}^{-2}$  и C—O при  $1220\text{см}^{-1}$ . Полезу при  $1380\text{см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям связи O—H.

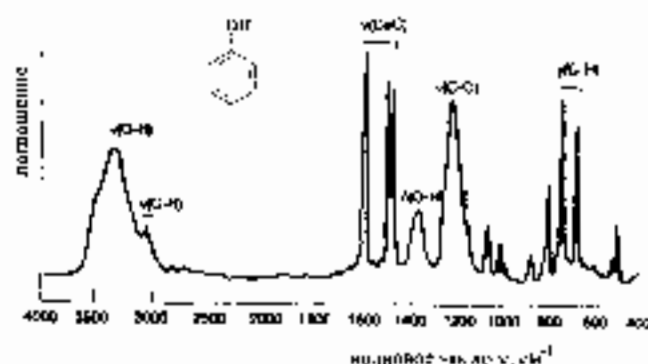


Рис. 3.73. ИК-спектр фенола

Величина волнового числа, равная  $1220\text{см}^{-1}$ , 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 деформационного колебания ( $\gamma$ ) C—H-связи, лежащего между  $700$  и  $750\text{см}^{-1}$ , можно заключить, что бензольное кольцо содержит только один заместитель (пр. рис. 3.71). Характер деформации бензольного кольца можно установить также, изучая область комбинационных колебаний в области  $1650-2000\text{см}^{-1}$ . На рис. 3.73 они мало заметны. Однако они хорошо привлекают при увеличении концентрации вещества или чувствительности регистрации спектра, их структура соответствует монозамещенному ароматическому соединению (рис. 3.74).

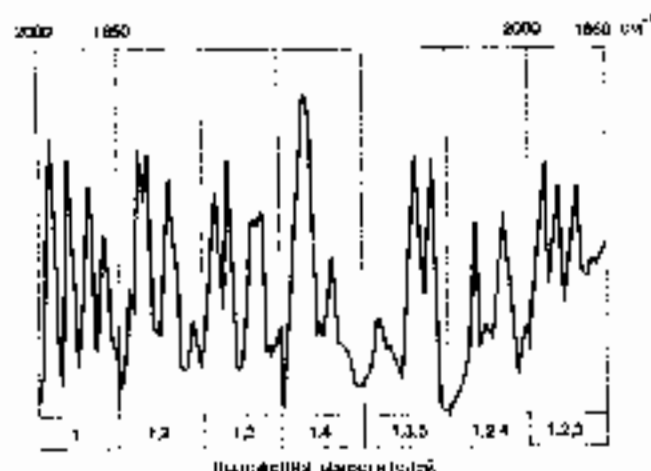


Рис. 3.74. Полосы комбинационных колебаний для ароматических соединений различной замещенности

Часто ИК- и КР-спектры дают взаимодополнительную 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.

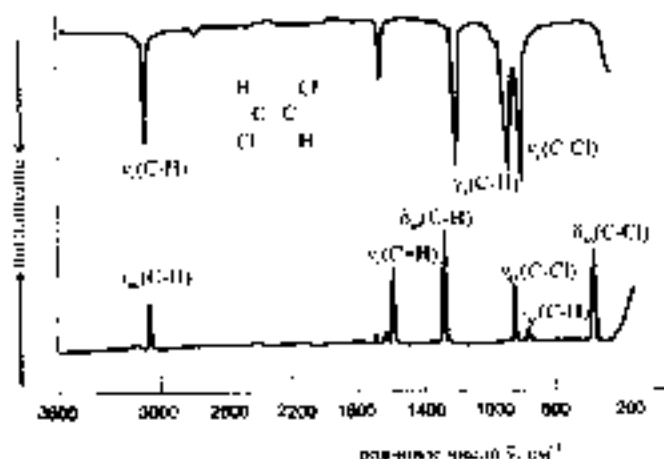


Рис. 3.75. ИК (верх) и КР-спектры транс-1,2-дихлорэтилена. Числовые значения соответствуют номерам характеристических колебаний

### Ближняя инфракрасная область

Спектральная область  $1400-1250\text{ см}^{-1}$  ( $2500-800\text{ нм}$ ) называется ближней инфракрасной областью. В ней наблюдаются малые обертовы и комбинационные колебания, особенно в участке  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{H}$  связей.

Волновые числа обертонов и комбинационных колебаний следуют следующим образом:

$$\nu_r = r\tilde{\nu}_0(1 - kr), \quad (3.75)$$

- где  $\nu_r$  — волновое число  $r$ -го обертона,  
 $r$  — комбинационное квантовое число,  
 $\tilde{\nu}_0$  — волновое число основного колебания,  
 $k$  — константа аангармоничности

Последняя учитывает то обстоятельство, что частоты комбинационных колебаний не строго кратны частоте основного колебания, а несколько меньше. Экспериментально определенные значения волновых чисел валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  связей в молекуле хлороформа приведены в табл. 3.17.

В принципе возможно составить таблицу относенных частот и для ближней ИК-области, но лишь для  $\text{X}-\text{H}$  связей ( $\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{C}$ ). В отличие от средней ИК-области, спектры 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 кювет и прочих оптических делов стекло или кварц. Спектроскопия в ближней ИК-области применяется главным образом для количественного анализа.

**Таблица 3.17.** Показания логарифма отношения интенсивности колебаний для высших мод колебаний C—H-связей в молекуле СН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub> — и соответствующий коэффициент поглощения.

Колебание	$\nu$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\epsilon_{\text{дл}} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Основное	1	3090	—
1 обертона	2	5915	484
2 обертона	3	8822	22
3 обертона	4	11825	1,1
4 обертона	5	13843	0,062

## Количественный анализ

**Средняя ИК-область** для количественного анализа не столь пригодна, как УФ- или видимая область. Интенсивность источников излучения и чувствительность детекторов здесь велика. Для обеспечения необходимой интенсивности излучения приходится широко раскрывать щель монохроматора. Ввиду недостаточной монохроматичности излучения связь между оптической плотностью и концентрацией поглощающего компонента оказывается нелинейной, не подчиняющейся закону Ламберта-Бера (уравнение (3.79)). Кроме того, сложности создают очень малая толщина кювет, которую трудно воспроизвести и точно измерить. Наконец, уровень рассеянного излучения в ИК-области значительно выше, чем в УФ- или видимой.

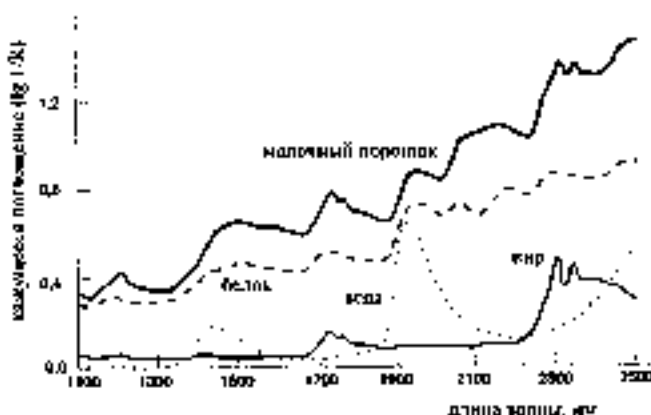
Тщательная градуировка с использованием стандартных образцов, применение современной аппаратуры позволяют в какой-то мере преодолеть эти трудности и использовать ИК-спектроскопию для количественного анализа. С помощью методов многоволновой спектроскопии и многомерной градуировки (раздел 6.3) удается даже проводить достаточно сложные анализы: определение отдельных ароматических углеводородов, прямое (безназаливание) определение глюкозы в сыворотке крови, определение различных загрязнителей воздуха — CO, азота, этиленоксида или хлороформа.

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 НПВ (см. рис. 3.64).

Особенно большое значение для количественного анализа приобрела **ближняя ИК-область**. Для обработки данных здесь широко используют современные методы хемометрики: регрессию на главных компонентах (PCR), 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 измеренная обычно проводится в отраженном свете, а полученные значения интенсивностей диффузного отражения  $R$  преобразуют с помощью функции Кубелка-Мулика (уравнение (3.84)).

Методом спектроскопии в ближней ИК-области можно непосредственно определять окислительное число белка, поскольку оно прямо коррелирует с интенсивностью обертоновых колебаний метильных, метиленовых и метиновых групп в этой области спектра (рис. 7.29).

Рис. 3.76. Определение содержания белков, воды и жира в молочном порошке по спектрам диффузного отражения в ближней ИК-области.



### 3.3.2. УФ-видимая спектроскопия: возбуждение валентных электронов молекулы

#### Электронные спектры молекул

В предыдущих разделах мы рассмотрели 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 становится невозможна работа квантиров излучения; работа в этом диапазоне возможна лишь в вакууме. Пикеты диапазона 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 воспринимает лишь излучение видимого диапазона. Окразка 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. 3.15).

Таблица 3.15. 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	красноватый
560-580	желто-зеленый	фиолетовый
580-595	желтый	синий
595-610	оранжевый	голубой
610-750	красный	зелено-голубой

### Электронные переходы

Свотопоглощение молекул в УФ-видимой области связано с возбуждением валентных электронов, находящихся в различных состояниях:  $n$ -,  $\sigma$ -,  $\pi$ -электронами (обычно в органических соединениях),  $d$ -,  $f$ -электронами (в конях металлов), а также с электронными переходами с переносом заряда (в комплексах окислителей).

Разделение молекулярных орбиталей на  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $n$ -орбитали связано с различным характером распределения электронной плотности. Для  $\sigma$ -орбиталей электронная плотность распределяется симметрично относительно оси, связывающей ядра атомов.  $\pi$ -Орбитали характеризуются симметрией относительно плоскости, проходящей через два или более ядер.  $n$ - и  $\pi$ -Орбитали могут быть связывающими или разрыхляющими.  $n$ -Орбитали локализованы на гетероатоме. Они похожи на неспаривающиеся. 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.



Рис. 3.78. Распределение электронной плотности для связывающих  $\sigma$ -,  $\pi$ - разрыхляющих  $n^*$ ,  $\pi^*$ - и несвязывающих  $n$ -орбиталей. Шелтые и заштрихованные области символизируют симметрию соответствующих волновых функций.

Для молекулярных электронных переходов также справедливы определенные правила отбора. Они связаны с изменением спинового состояния, симметрии

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, связанных с изменением спина, будет рассмотрен в разделе 3.3.3, посвященном флуоресценции.

Для нас представляют интерес возможные переходы  $n$ -,  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов, изображенные на рис. 3.79.

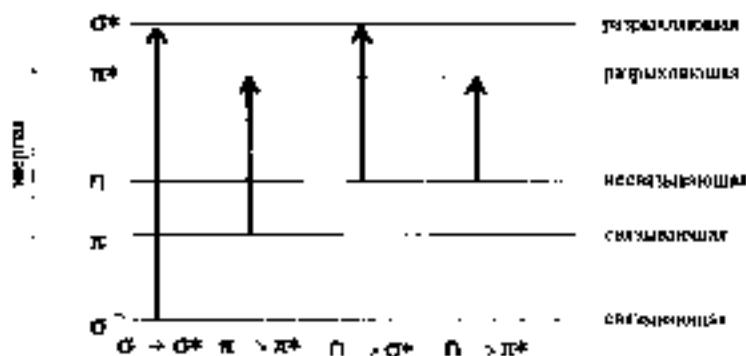


Рис. 3.79. Электронные переходы в молекуле с участием  $n$ -,  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Переходы связаны с самыми большими изменениями энергии. Они наблюдаются главным образом в вакуумной УФ-области (например, для насыщенных углеводородов). Коротковолновая полоса поглощения молекулы  $\text{CH}_4$  лежит при 125 нм. Гомологи метана поглощают в более длинноволновой области, поскольку для возбуждения электронов связи C-C требуется меньше энергии, чем для связи C-H. Поскольку измерения при длинах волны меньше 190 нм возможны только с применением специальных вакуумных спектрометров, для аналитической практики  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходы представляют незначительный интерес.

$\pi \rightarrow \sigma^*$ -Переходы наблюдаются в более длинноволновой области спектра по сравнению с  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходами. Значение длины волны в максимуме поглощения зависит от характера связи гетероатома и его электроотрицательности. В табл. 3.19 приведены характеристики некоторых полос поглощения  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходов.

Таблица 3.19. Характеристики полос поглощения  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходов для молекул гетероатомных гетероциклов.

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
$\text{H}_2\text{O}$	167	1480
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	179	200
$\text{CH}_3\text{OH}$	184	150
$\text{CH}_2\text{NH}_2$	215	600
$(\text{CH}_2)_3\text{N}$	227	900

\*Чтобы различить  $\pi \rightarrow \sigma^*$ - и  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, можно использовать явление протонирования гетероатома (например, азота) в кислых средах. При этом полнота



$n \rightarrow \sigma^*$ -перехода исчезает, поскольку соседний 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 изоцирированной  $\pi$ -связью. Электроны  $\pi$ -связи более легко возбуждаемы, чем электроны  $\sigma$ -связей. Так, для этилена полоса  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода лежит при 162 нм.

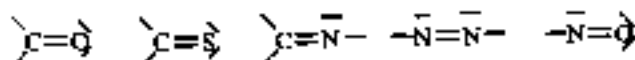


Рис. 3.80. Хромофорные группы, обуславливающие  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы

Замещение радикала 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  $n \rightarrow \pi^*$ -наблюдается и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -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  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, лежит при длине волны менее 200 нм. На ней присутствуют плечи при 270–280 нм, связанные с  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом. Его интенсивность составляет около 1% от интенсивности  $n$  максимума длины.

С помощью соответствующего сочетания хромофорных групп можно достигнуть значительного *батохромного* сдвига, что положение 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	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
>C=N-	210	159
>C=O	280	20
-N=N-	350	12,6
>C=S	500	10
-N=O	600	20

Приведенные в табл. 3.20 величины следует рассматривать лишь как ориентировочные. Типичные 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 — *батохромный* сдвиг полосы поглощения (табл. 3.21).

Из теории строения молекул известно, что сдвиг полос поглощения в длинноволновую (вплоть до видимой) область особенно значителен, если отдельные хро-

хромофорные группы находятся в сопряжении друг с другом. Для изолированных двойных связей (например, в 1,3-гексадиене) полосы поглощения практически не смещаются, а их интенсивность близка к сумме интенсивностей соответствующих отдельных связей. При сопряжении же наблюдается bathochromный сдвиг — тем более значительный, чем больше двойных связей находится в сопряжении. Например, для триалкенов (гексатриен) он выражен сильнее, чем для диалкенов (бутадиен).

Таблица 3.21. Наиболее распространенные растворители для УФ-видимой спектроскопии (расположены в порядке возрастания показателя преломления и их соответствующие границы прозрачности).

Растворитель	Границы прозрачности, нм
n-гексан	195
хлороформ	240
дихлорметан	200
этанол	200
вода	185

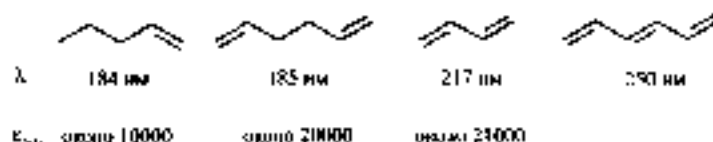


Рис. 3.81. Влияние сопряженных хромофорных групп (на примере двойных связей в алкенах — пентен, 1,3-гексадиен, 1,3-бутадиен, 1,3,5-гексатриен) на оптические характеристики.

Дополнительный bathochromный сдвиг возникает при сопряжении хромофорных групп с электродонорными (auxochromы) или электроакцепторными (antiauxochromы) группировками (рис. 3.82). Влияние этих группировок очень хорошо проследживается на примере ароматических соединений (табл. 3.22).

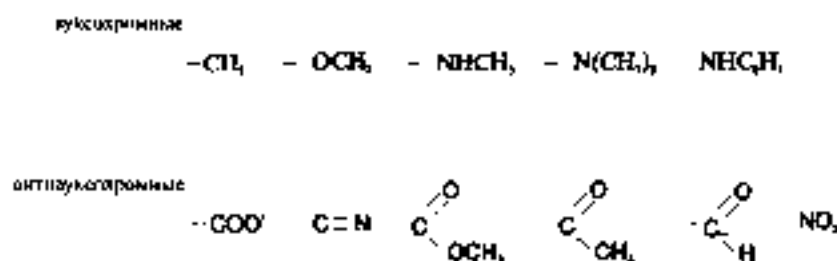


Рис. 3.82. Auxochromные и antiauxochromные группы в УФ-видимой спектроскопии.

Рассмотрим спектр поглощения бензола в УФ-области, приведенный на рис. 3.83. Он имеет три пика. Самый длинноволновый (255 нм) имеет наибольшую интенсивность ( $\epsilon \approx 200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), так как обусловлен зацепленным  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом. Этот переход осуществится возможным только в результате возмоз-

действия с колебательными уровнями энергии. Соответствующая полоса имеет хорошо выраженную колебательную структуру. В области около 200 нм наблюдается еще одна, более интенсивная ( $\epsilon \approx 8000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) полоса. Третья, самая интенсивная полоса ( $\epsilon \approx 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) отвечает разрешенному  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу

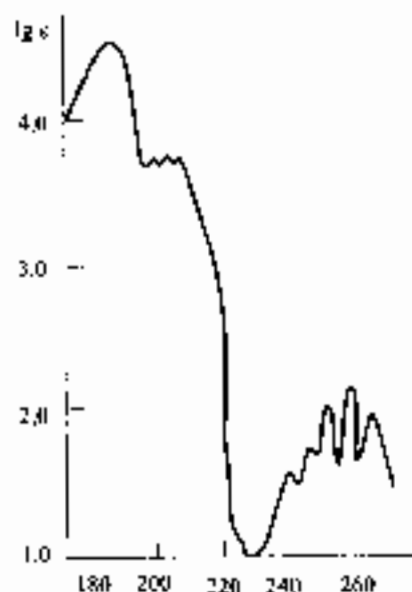


Рис. 3.85. Спектр поглощения бензола в УФ-области. Поглощение при длине волны средней точки на кривой молярного коэффициента поглощения.

служить многие комплексы ионов металлов с органическими реагентами, например, иона  $\text{Fe}^{2+}$  (акцептор электронов) с 1,10-фенантролином (донор электронов). Для таких配合物 молярные коэффициенты поглощения достигают значений 10000 и выше. Поэтому комплексы с зарядом отчасти целесообразно использовать для фотометрического определения металлов (см. раздел, посвященный кинеметрическому анализу)

Таблица 3.22. Числовые значения поглощения в запрещенных производных бензола (в водных растворах)

Элементы анал.	$\lambda_{\text{погл.}}$ , нм	$\epsilon_{\text{погл.}}$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
оксиген	254	204
$\text{CH}_2$	264	225
Cl	263	190
OH	270	1450
CN	271	1000
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	273	970
$\text{NH}_2$	280	1430

Оба типа заместителей, донорные и антидонорные, вызывают bathochromный сдвиг (табл. 3.22). Число илиные заместителя проявляется не просто в изменении электронной плотности на отдельных атомах, но в удлинении цепочки сопряжения.

Структуру интенсивно окрашенных, содержащих длинные сопряженные системы соединений, таких, как трифенилметановые красители, мы обсудим в разделе, посвященном органическим реагентам.

В УФ-визимой области можно наблюдать и полосы, обусловленные переходами  $d$ - и  $f$ -электронов. Их описание основано на теории кристаллического поля (см. учебника по неорганической химии) и квантовохимических моделях. Для  $d$ - $d$ -переходов в комплексах ионов четвёртой максимальной степени окисления молярные коэффициенты поглощения составляют лишь  $100$ - $1000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Для аналитической химии особенно важны соединения, имеющие в своем спектре полосы перехода *лаплада*. Они возникают при взаимодействии атома  $d$ -донора и акцептора электронов. Типичными примерами могут

## Аппаратура

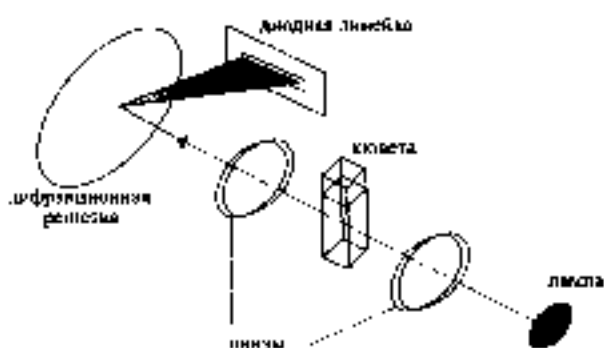
С принципиальной точки зрения аппаратура для спектроскопии в УФ-видимой области больше соответствует общей блок-схеме (рис. 3.4). В качестве источников излучения в УФ-области используют главным образом дейтериевые, а в видимой — вольфрамовые или (в последнее время все чаще) галогеновые лампы.

Для монохроматизации света можно использовать самое простое устройство — светофильтр. В высококачественных регистрирующих спектрофотометрах преобладают дифракционные решетки (1200 штрихов на миллиметр).

### Измерение светопропускающей

Методом спектроскопии в УФ-видимой области изучают, 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 двойной линией



В качестве детектора используют ФЭУ, а в некоторых случаях — фотоэлементы. В фотометрах с быстрой регистрацией применяют массивы фотоэлементов или фотодиодов (линейные линейки). Отличие таких приборов от обычных состоит в способе облучения образца и детектора (рис. 3.84). Ротатор образца облучают полихроматическим светом и лишь затем разлагает его с помощью дифракционной решетки (обычно голографической). Полученный световой пучок направляют на детектор — двойную линейку. Во избежание возможных фотохимических реакций следует облучать пробу только непосредственно во время измерений.

При использовании многоканальной регистрации время записи спектра лимитировано только скоростью сканирования пикетаций жидкой, а разрешение достигает от 1 до 5 нм. Весь спектр в области 200–300 нм можно записать за 0,1 с. Для удлинения и усиления сигнала шум спектр записывают несколько раз и усредняют результаты.

Аппаратурные возможности измерений могут сильно различаться для приборов разных классов качества. Можно показать, что относительная погрешность измерения концентрации (выраженная в форме относительного стандартного

отклонения  $\delta_r/c$  связана с величиной пропускания  $T$  и его стандартным отклонением  $\delta_T$  следующим образом:

$$\frac{\delta_r}{c} = \frac{0,434 \delta_T}{T \lg T} \quad (3.76)$$

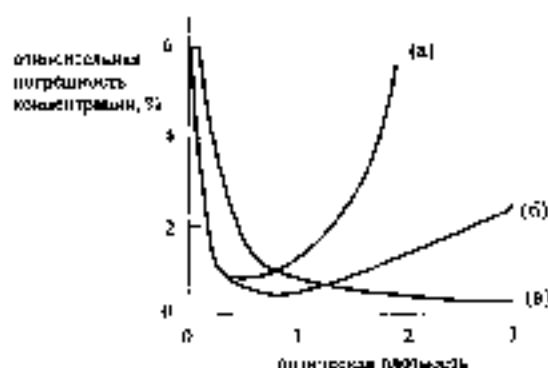


Рис. 3.85. Зависимость относительной погрешности определения концентрации (в процентах, согласно уравнению (3.76)) от величины оптической плотности. (а)  $\delta_T = \text{const}$ , (б)  $\delta_T = a_1(T^2 + T)^{1/2}$ , (в)  $\delta_T = a_2 T$ ,  $a_1$  и  $a_2$  — константы.

Таким образом, относительная погрешность определения концентрации зависит от величины пропускания  $T$  и абсолютной погрешности ее измерения  $\delta_T$ ; 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 отражательной измерительной шкалой при больших значениях суммарных толщин или высоких коэффициентах увеличения. Случай (б) соответствует более высококачественным приборам, использующим детекторы на основе счета фотонов. Случай (в) наблюдается, в частности, при некорректной установке кюветы в кюветном отделении или при наличии некоторых систематических приборных шумов.

### Измерения в отраженном свете

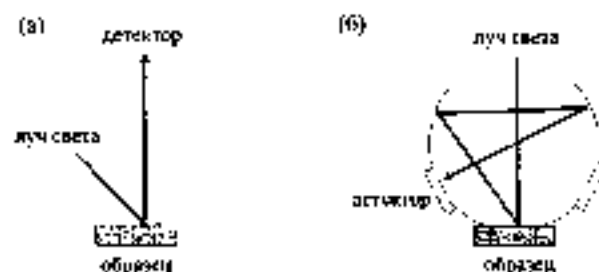


Рис. 3.86. Устройства для спектральных измерений в отраженном свете. (а) — облучение пробы под углом  $45^\circ$ , измерение под углом  $45^\circ$  к вертикали. (б) — измерение с помощью фотометрической сферы.

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  $45^\circ$  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 во всех направлениях и, наконец, попадает на детектор. В качестве образца сравнения используют сильно рассеивающий неабсорбирующий материал, например, порошок сульфата бария или оксида магния.

## Количественный анализ

Явление 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 ( $I_R$ ) отражается на границах раздела сред. Возможны также потери света за счет рассеяния ( $I_S$ ) и поглощения материалом кюветы ( $I_{AK}$ ). В результате интенсивность света, прошедшего через кювету ( $I$ ), меньше, чем интенсивность падающего света ( $I_0$ ).

Потери света за счет рассеяния, отражения и поглощения материалом кюветы (а также растворителем) можно компенсировать, проводя измерения относительно раствора сравнения кюветы, содержащей только растворитель. Поскольку в УФ-видимой спектроскопии толщина поглощающего слоя значительно выше, чем в ИК-спектроскопии, и составляет обычно 1–50 мм, толщину кювет можно строго выдержать и надежно компенсировать все эффекты, связанные с поглощением света.

Мерой светопропускания служит величина, называемая пропусканием и обозначаемая  $T$ .

**Пропускание:**

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ или } T[\%] = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (3.77)$$

**Оптическая плотность:**

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} \quad (3.78)$$

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 Булера (1698–1758) и Ламберта (1728–1777) показали, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора от количества вещества от его молярной концентрации установил Бер (1825–1863). Закон, объединяющий в себе оба эти зависимости, называется законом Ламберта–Бера или Булери–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  $\epsilon(\lambda)$  — молярный коэффициент поглощения ( $\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$ ) при длине волны  $\lambda$ ,  $d$  — толщина кюветы (см),  $c$  — концентрация поглощающих частиц (моль/л).

Наблюдаемые отклонения от закона Ламберта-Бера могут быть вызваны следующими причинами:

- Концентрация поглощающих частиц столь велика, что между ними происходят электростатические взаимодействия. В результате этого оптическая плотность перестает быть прямо пропорциональна концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы. Поэтому измерения стараются проводить в растворах с концентрацией определяемого вещества не выше 0,01 M.
- В результате химических реакций частиц определяемого вещества между собой (ассоциация, диссоциация) или с растворителем могут получаться продукты с другими молярными коэффициентами поглощения.
- При использовании *неоднородно монохроматического света* наблюдается отклонения концентрационной зависимости оптической плотности от линейности. Этот эффект особенно выражен в случаях, когда молярный коэффициент поглощения сильно зависит от длины волны, т. е. на краях полосы поглощения. Поэтому обычно стараются работать в максимуме поглощения.
- Рассеянный свет (рис. 3.87) также искажает измеренные значения оптической плотности.

### Спектрофотометрические определения



Рис. 3.87. Ослабление светового потока при прохождении его через кювету с раствором пробы

Определение содержания вещества методом молекулярной абсорбции (спектрофотометрия) можно проводить как непосредственно, так и с использованием специальных фотометрических реагентов.

#### Определение без реакций

В УФ области можно непосредственно определять ароматические соединения, например, содержащие бензольное и нитро- (см. рис. 3.88). В видимой области можно определять различные красители или окрашенные неорганические ионы —  $\text{MnO}_4^-$  (фиолетовый),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (оранжевый).

Возможно проведение и титриметрических измерений с фотометрической индикацией.

#### Определение с помощью реагентов

Для определения «бесцветных» катионов и анионов необходимо сначала перевести определяемый компонент в окрашенный продукт при помощи подходящего реагента. Для этого используются как неорганические, так и органические реагенты.

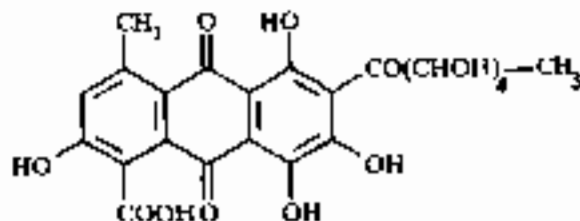
**Неорганические реагенты** иногда применяют для определения ионов металлов. Для количественного анализа можно в ряде случаев использовать те цветные реакции, которые применяются в качественном анализе (таблица 2.4): образования синего аммиачного осадка меди, красного рудавидного комплекса железа (III), желтого пероксидного комплекса титана.

В этих случаях окраска продукта обусловлена, как правило,  $(d \rightarrow d')$ -электронными переходами иона металла. Она же 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.

Изменчивые составные методы определения фосфора, мышьяка и сурьмы с использованием гетерополиоксидов. Желтые и получаемые их восстановлением синие формы гетерополиоксидов характеризуются высокими молярными коэффициентами поглощения (для фосфоромolibденовой кислоты — порядка  $16300 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и могут быть использованы даже для определения следовых количеств. Синие формы содержат Mo(VI) и Mo(V) одновременно, например, в составе ионов  $[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4]^{4-}$  или  $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4]^{3-}$ .

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  $\pi \rightarrow \pi^*$  или  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходами в молекулах лигандов, а также переходами с переносом заряда.

Рис. 3.88. Карминовая кислота  
реактив для фотометрического определения бора.



Необходимое условие применимости органического реагента — достаточно высокая устойчивость образующегося комплекса. Кроме того, для обеспечения полноты комплексообразования используют избыток реагента. Для фитиметрии широко используются полиденатные лиганды, образующие хелатные и оттого особенно устойчивые комплексы с металлами. Для достижения максимальной чувствительности различие в окраске между комплексом и свободным реагентом (контрастность реакции) должно быть достаточно велико. В табл. 3.23 приводятся наиболее распространенные органические реагенты для фотометрического определения металлов.

Примером фотометрического определения неметаллов может служить определение бора по окраске его комплекса с карминовой кислотой ( $\lambda = 610 \text{ нм}$ ).

#### *Чувствительность фотометрического анализа*

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии применяется главным образом для определения средних и малых содержаний. Предельная обнаруживаемая вели-



сят от изменения молярности коэффициента поглощения фотометрируемого соединения, а также от величины фоновой погрешки (сигнала контрольного опыта). Последних в свою очередь, определяется чистотой применяемых реактивов и наличием загрязнений, влияющих на них. При молярном коэффициенте поглощения порядка 40000, величине оптической плотности 0,010 и длине кюветы 1 см можно, в соответствии с законом Ламберта-Бера, определить концентрации порядка  $2 \cdot 10^{-7}$  М. Если принять молярную массу определяемого компонента равной 50, то это соответствует массовой концентрации порядка 10 нг/мл.

Таблица 3.23. Органические реагенты для фотометрического определения металлов

Донор атомы	Реагент	Структурная формула	Определяемые ионы
N	1,10-Фенантролин		$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$
S	Дитиокарбаматы		$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$
O	Ализарин B		$\text{Al}^{3+}$
N-S	Диазаны		$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ag}^{+}$ , $\text{Hg}^{2+}$
N-O	8-Оксихинолин		$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mo(VI)}$ , $\text{V(V)}$
	Пикрил азо резорцин (ПАР)		$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{V(V)}$

### Селективность фотометрического анализа

По сравнению с атомно-абсорбционным анализом фотометрический метод сам по себе значительно менее селективен. Существует лишь очень небольшое число специально синтезированных 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 значения pH, применением маскирующих ре-

агентов, сопоставим фотометрически анализа с методами разделения, например, экстракцией (экстракционный фотометрия), либо применяем специальные математические методы анализа многокомпонентных систем.

Влияние величины  $pH$  на кинетику протекающих 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 методами 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, триэтиламин
$Ag^{+}$	$Cl^{-}$ , $Br^{-}$ , $I^{-}$ , $CN^{-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $NH_3$

Рассмотрим кратко основные принципы классического многокомпонентного анализа. Более общий хемометрический подход к этой проблеме обсуждается в разделе 6.3.

**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 пути. Их число должно быть не меньше, чем число поглощающих компонентов, содержащихся в образце. В качестве примера рассмотрим одновременное определение  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в дитридацетилкарбаматном матрице. Спектры поглощения соответствующих комплексов приведены на рис. 3.89.

Для значений оптических плотностей, измеренных при двух длинах пути  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , можно, в соответствии с законом Ламберта-Бера (уравнение (3.79)), составить два уравнения, образующие следующую систему:

$$\begin{aligned} E_{\lambda_1} &= \varepsilon_{11}dc_{Ni^{2+}} + \varepsilon_{12}dc_{Cu^{2+}}, \\ E_{\lambda_2} &= \varepsilon_{21}dc_{Ni^{2+}} + \varepsilon_{22}dc_{Cu^{2+}}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Решениями этой системы являются известные значения концентраций. При этом должны быть известны величины всех входящих в нее мolarных коэффициентов поглощения. Их можно найти или из градуировочных зависимостей, построенных для отдельных компонентов, или методами многомерной градуировки (раздел 6.3).

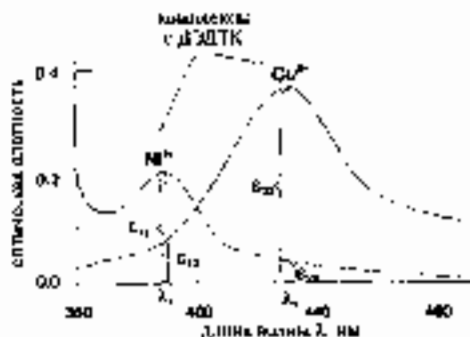


Рис. 3.89. Пример многокомпонентного анализа: одновременное фотометрическое определение меди и никеля в дитридацетилкарбаматном матрице (СЭДТБК).

## 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 явлении отражения света, следует различать зеркальное и диффузное отражение.

*Зеркальное отражение* происходит при освещении зеркальных поверхностей. Для него справедливы выведенный из геометрической оптики закон отражения света, рассмотренный ранее в разделе, посвященном простым спектроскопиям.

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 уменьшится. В этом случае она зависит от коэффициента поглощения  $\epsilon_\lambda$  и длины волны света:

$$R = \frac{(n_2 - 1)^2 + \left( \frac{\epsilon_\lambda \lambda}{4\pi} \right)^2}{(n_2 + 1)^2 + \left( \frac{\epsilon_\lambda \lambda}{4\pi} \right)^2} \quad (3.82)$$

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 ( $\lambda \sim 500$  нм,  $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$  с) значение  $\epsilon_\lambda$  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 дисперсий. Возникающее при этом явление называется *диффузным отражением*. Его мерой служат отклонение интенсивностей рассеянного ( $I$ ) и падающего ( $I_0$ ) излучения:

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (3.83)$$

### Функция Кубелки-Мунка

При одновременном присутствии поглощения и рассеяния света величина диффузного отражения  $R$  достаточно сложным образом зависит от концентрации поглощающего компонента в образце. Однако ее можно привести к виду, очень похожему на уравнение Ламберта-Бера, с помощью специального

преобразовали, казываемой функцией Кубелки-Мушки.

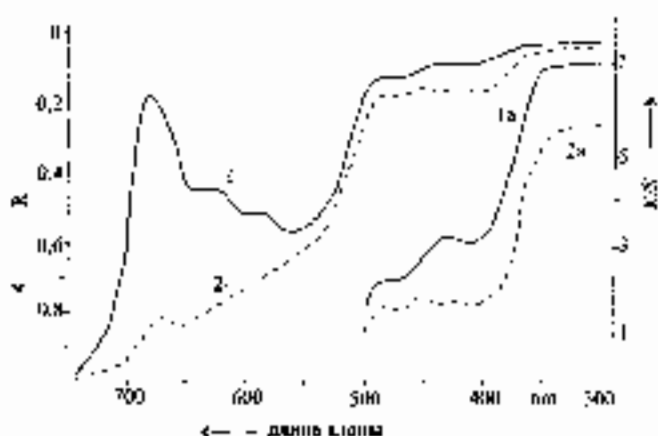
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{\varepsilon c l}{S}. \quad (3.84)$$

Это уравнение справедливо для толстых непрозрачных слоев — например, слоев многодисперсных кристаллических порошков толщиной не менее 1 мм. Интенсивность диффузно отраженного света обратно пропорциональна коэффициенту рассеяния  $S$ . Способность вещества к светопоглощению отражена в уравнении (3.84) в виде коэффициента  $K$ , который, в свою очередь, есть приведенное коэффициент поглощения  $\varepsilon$  на концентрации диссоциирующих частиц  $c$ . Таким образом, величина  $F(R)$  прямо пропорциональна концентрации. Значение коэффициента поглощения  $\varepsilon$  находят путем градуировки.

### Применение спектроскопии диффузного отражения

В результате измерения диффузного отражения получают спектр диффузного отражения, подобный спектру поглощения вещества 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 кожур бананов, которые можно использовать для оценки степени их зрелости.

Рис. 3.90. Спектры диффузного отражения кожур бананов различной степени зрелости (определены по шкалам Нюмери и Хеллера): 1 — зеленые, 2 — зрелые бананы, в шкале  $R$ ; 1а, 2а — то же, в шкале  $K/S$ .



Важная область применения отражательной спектроскопии — объективная оценка цвета различных предметов. Чтобы строго поддерживать окраску любых промышленных изделий, ее необходимо контролировать с помощью отражательной спектроскопии. На практике для этой цели применяются также различные цветные 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 муконости готовят на основе формалина — гмеси сульфата гидроксиль и гексаметиленотетрамина (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 детектора на основе двойной линзы. 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 отнесения длин волн пиков к соответствующим параллель, с помощью которых можно получать информацию о структуре соединения. В частности, с помощью этих спектров можно:

- различать предельные и непредельные соединения, цис- и транс-конфигурации, отдельные таутомерные формы (кетон/эним, амальгамы), изомеризованные и сопряженные системы хромофорных группировок;
- идентифицировать группы поглощения карбонильных групп по наличию плеча, обусловленного  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом;
- распознавать ароматические системы;
- обнаруживать электронные эффекты, вызванные наличием различных заместителей.

Однако на практике использование спектроскопии в УФ-видимой области для структурного анализа играет довольно незначительную роль 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 химилюминесцентной спектроскопии. Первые два основаны на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов (*фотолюминесценция*). *Химилюминесценция* — это процесс испускания света молекулами, возбужденными в ходе химической реакции. Такими молекулами являются не частицы определяемого компонента газа 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) дополнительно характеризуется набором уровней колебательной энергии. Взаимное расположение энергетических и колебательных уровней можно представить графически в виде диаграммы Яблонского (рис. 3.91). На ней электронные уровни изображены более жирными, а колебательные (с колебательным квантовым числом  $v$ ) — более тонкими линиями. Расстояние между колебательными уровнями уменьшается с ростом колебательного квантового числа.

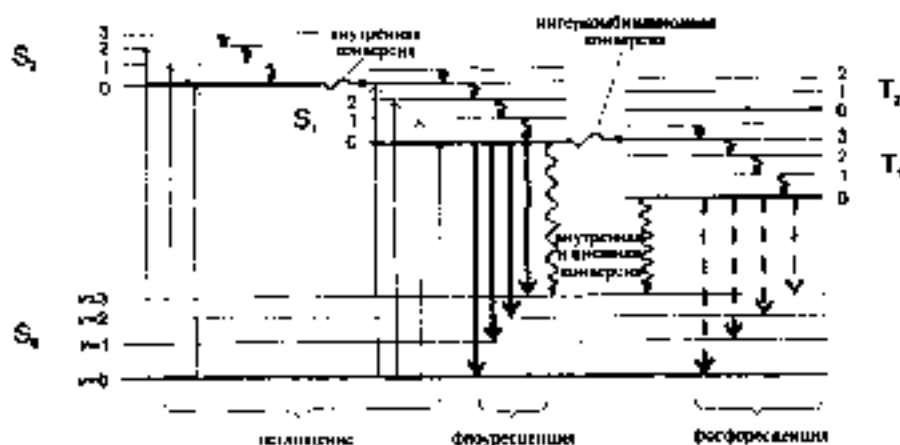


Рис. 3.91. Диаграмма Яблонского, поясняющая различия вк орбитальные и эмиссионные переходы в молекуле.

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.

Основное состояние не может быть триплетным. В этом случае два электрона на одной орбитали имели бы одинаковые главные квантовые числа, что противоречит принципу Паули (никакие два электрона не могут иметь полный набор одинаковых квантовых чисел). По-



Рис. 3.92. Ориентации электронных спинов в синглетном и триплетном состояниях

этому, если два электрона обладают параллельно ориентированными спинами, они должны находиться на разных орбиталях.

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 гнделтными состояниями замкнуто 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 Янлонского (рис. 3.92) не изображен. Молекула может оказаться в триплетном состоянии только в результате переходов электронов с возбужденных синглетных состояний.

Рассмотрим в приближенном 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 близкой кинетической энергии. Она может происходить в результате установившегося 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 *контурной 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 энергии близости электронных состояний, например, перекрестания каких-либо колебательных уровней.

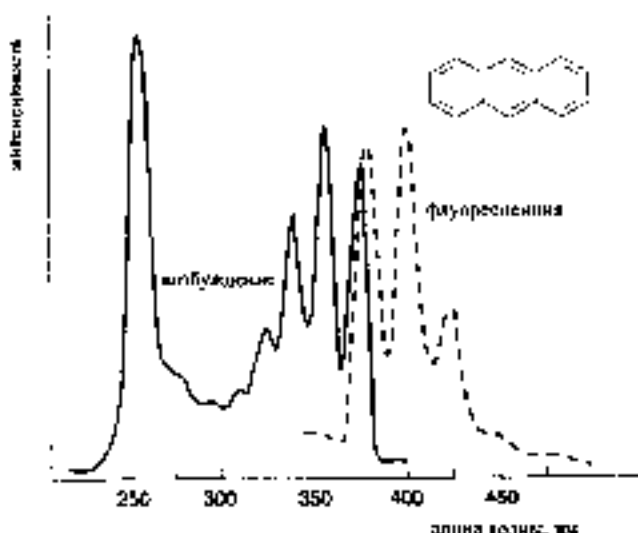
### Излучательная дезактивация

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  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  с. В отличие от фосфоресценции (см. ниже), флуоресценция происходит в одну стадию. Как видно из диаграммы, 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. 3.103 приведены сравнение спектров поглощения

и флуоресценции молекул 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



Фосфоресценция обусловлена переходом из триплетного состояния. Как следует из диаграммы Яблонского (рис. 3.91), для осуществления фосфоресценции необходима предварительная интеркомбинационная конверсия. Эффективность процесса фосфоресценции составляет от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$ . Особо ценны для анализа спектры наблюдаются в случае биологических систем.

### 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  $c$  приблизительно выражается как

$$I = Q I_0 c d \epsilon \quad (3.86)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего излучения света, а  $c$ ,  $d$  и  $\epsilon$  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 длинноволновой чувствительности (ее подписание уравнению (3.86)) в люминесцентном методе велика. С ростом концентрации (особенно при концентрациях выше  $10^{-4}$  M) градуировочный график заметно отклоняется вниз. Причиной является эффект концентрационного тушения люминесценции и самопоглощение.

Тупеже люминесценция происходит в результате столкновения возбужденной молекулы с другой молекулой - особенно паразитными (растворенный кислород), которые стимулируют процессы интеркомбинационной конверсии. Самопоглощение состоит в поглощении части испускаемого света слоем люминесцирующего вещества.

### Аппаратура в люминесцентном анализе

Выбор для измерения интенсивности флуоресценции отличается от абсорбционного спектрофотометра тем, что измерения проводятся под углом (обычно прямым) к падающему лучу света. Поэтому кюветы должны быть прозрачными во всех направлениях.

Высокочувствительный флуоресцентный спектрометр включает в себя два монохроматора. Это позволяет независимо регистрировать и спектр возбуждения, и спектр флуоресценции (рис. 3.94).

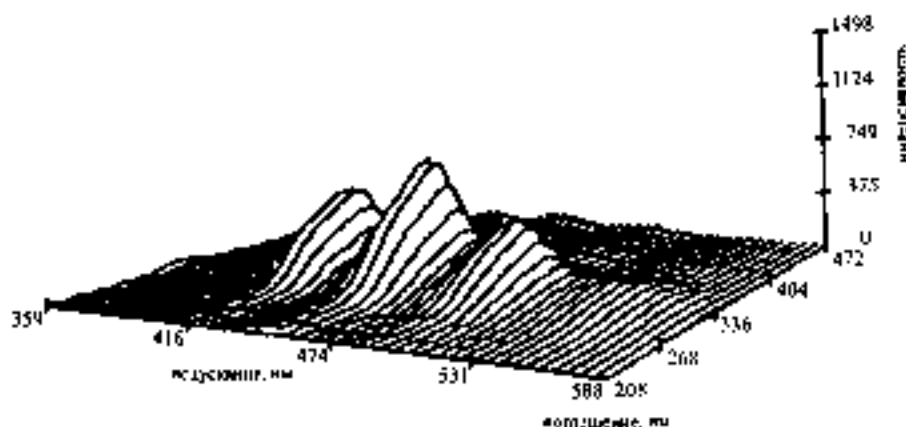


Рис. 3.94. Трехмерный спектр возбуждения и флуоресценции уранина.

Для регистрации флуоресценции необходимы еще два дополнительных устройства. Одно из них - механический или электронный прерыватель, позволяющий облучать пробу очень короткими импульсами и тем самым отделить длительные флуоресцентное свечение от кратковременного флуоресцентного. Кроме того, флуоресценция обычно наблюдается лишь при очень низких температурах (при повышении температуры происходят естественные процессы дезактивации триплетного состояния вследствие столкновения между молекулами). Поэтому флуоресцентный спектрометр, как правило, включает в себя и устройство для охлаждения пробы до температуры жидкого азота.

## Практическое применение

Число флуоресцирующих веществ весьма ограничено. Особенно интенсивной флуоресценцией обладают 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). Часто интенсивность флуоресценции возрастает в результате комплексообразования с ионом металла, например, в случае образования комплекса  $\text{Li}^+$  с 8-оксилиналином (рис. 3.95).

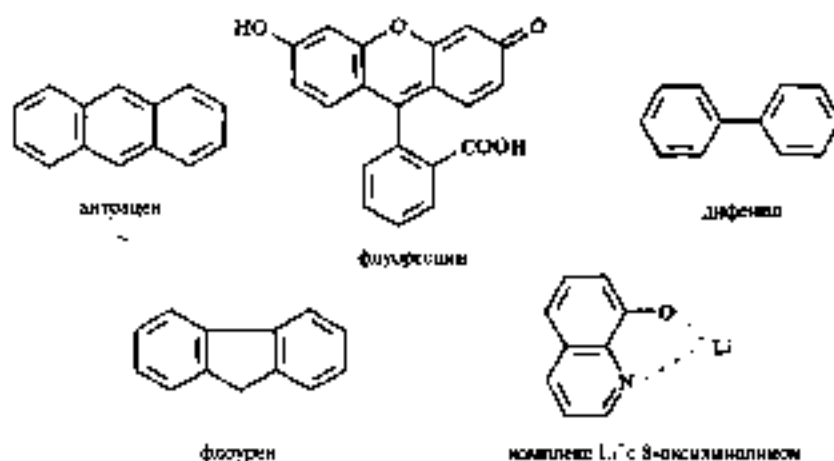


Рис. 3.95. Некоторые флуоресцирующие вещества.

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-оксилиналин, позволяет определять и ионы металлов. Пределы обнаружения в этих случаях являются на уровне микрограммов в литре. Селективность флуоресцентных методов часто выше, чем абсорбционных фотометрических. В табл. 3.25 приведены примеры использования органических люминесцентных реагентов.

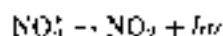
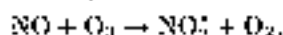
Таблица 3.25. Методы флуоресцентного определения неорганических ионов.

Ион	Реагент	Длина волны, нм возбужд.	Длина волны, нм флуор.	Предел обнаружения, нг/л	Мешают
$\text{Al}^{3+}$	норит	420	488	0,03	Be, Fe, Cu, P
$\text{F}^-$	комплекс Al с 8-оксилиналином (сушилка)	420	488	0,01	Be, Fe, Cu
$\text{Ba}^{2+}$	фосфон	370	450	0,04	Be, Sb, $\text{NH}_3$
$\text{Sn}^{4+}$	фаллоидин	400	470	0,1	Zn, $\text{F}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$
$\text{Li}^+$	8-оксилиналин	370	470	0,2	Mg

Флюоресценция применяется для количественного анализа крайне редко, несмотря на то, что флюоресцентный метод, как правило, сочетают с флуориметрией. Причины состоят в низких типичных характеристиках флуоресцентного метода и необходимости использования низких температур. Известны методики флуоресцентного определения ряда органических и биологических соединений — пестицидов, аминокислот, нуклеиновых кислот. Для некоторых соединений, содержащих ароматические системы с заместителями — тяжелыми атомами (бром, иод), способность к флуоресценции выражена даже сильнее, чем к флуоресценции.

### Хемилюминесценция

Хемилюминесцентное излучение наблюдается тогда, когда в ходе химической реакции образуется возбужденная молекула, способная деактивировать при переходе в основное состояние. Это явление наблюдается и в биологических системах и применяется в этих случаях *биохемилуминесценцией*. Рассмотрим хемилуминесцентную реакцию, применяемую для определения оксида азота  $\text{NO}$ :



Для выполнения анализа требуется лишь измерить интенсивность возникающего люминесцентного излучения с помощью ФЭУ. Поскольку единственным источником излучения в этом случае является химическая реакция, разложения света в спектр не требуется. В рассмотренном примере интервал длин волн испускаемого света составляет 600–2800 нм. Реагент озон генерируют электрохимически и смешивают с анализируемой пробой.

Практически важное значение имеет и определение газообразного озона с помощью хемилуминесцентной реакции. Реагент-критерий роданида  $\text{V}$  иммобилизуют 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 радиочастотных ранее спектроскопических методов, здесь происходит возбуждение ядерных ядер. Энергия радиочастотного излучения самой по себе является только для возбуждения явных 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**  $\mu$ . Он характеризует магнитный момент ядра. Ядерный спин квантуется в соответствии с соотношением

$$\mu = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}, \quad (3.87)$$

где  $h$  — постоянная Планка (уравнение (3.0)), а  $I$  — **спиновое квантовое число**.

Наиболее важные для спектроскопии ЯМР ядра  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  имеют ядерный спин, равный  $1/2$ . Существуют и ядра с более высокими спинами, например,  $3/2$  для  $^{14}\text{N}$  и  $5/2$  для  $^{27}\text{Al}$ . Спины некоторых ядер приведены в табл. 3.26. Следует обратить внимание, что в таблице не упоминаются ядра  $^{12}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}$ , 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  $\mu$  пропорционален его моменту импульса:

$$\mu = \gamma \mu, \quad (3.88)$$

Коэффициент пропорциональности  $\gamma$  называется **гиромагнитным соотношением**. Он имеет размерность Тл/с (тесла на секунду) и свое значение для каждого ядра (табл. 3.26).

**Таблица 3.26.** Спины и наиболее важные для спектроскопии ЯМР ядра

Изотоп	Спин	Распространенность в природе, %	Гиромагнит. отношение $\gamma$ , $10^7$ Тл/с	Относительная чувствительность ( $B_0 = 4,69$ Тл)	Частота НМР, МГц ( $B_0 = 2,349$ Тл)
$^1\text{H}$	1/2	99,98	26,752	1,00	100,0
$^{10}\text{B}$	3	19,6	2,875	0,020	10,747
$^{12}\text{B}$	3/2	80,4	6,584	0,165	32,084
$^{12}\text{C}$	0	1,11	6,726	0,016	25,164
$^{13}\text{C}$	1/2	99,912	1,904	0,007	7,224
$^{15}\text{N}$	1/2	0,365	2,712	0,061	10,133
$^{17}\text{O}$	5/2	0,038	-3,828	0,029	13,557
$^{19}\text{F}$	1/2	100,0	25,181	0,833	91,977
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,67	-5,319	0,198	19,865
$^{31}\text{P}$	1/2	100,0	10,831	0,166	40,181

Как мы уже упоминали, без внешнего магнитного поля расщепления уровней энергии ядер не наблюдается. В магнитном поле с плотностью магнитного потока  $B_0$  потенциальная энергия ядра равна

$$E = -\frac{\gamma \hbar m}{2\pi} B_0, \quad (3.89)$$

где  $m$  — **магнитное квантовое число**, которое может принимать значения  $I, I-1, I-2, \dots, -I$ . Таким образом, в результате расщепления в магнитном поле ядра имеется  $(2I+1)$  уровней энергии ядра. Они называются **Землинговскими**

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

$$\Delta E = \frac{\gamma\hbar}{2\pi}B_0 \quad (3.91)$$

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 величиной 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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Таблица 3.27. Частоты измерений и соответствующие плотности магнитного потока в спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$

$B_0$ , Тл	Частота измерения, МГц	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
1,41	60	15,1
1,88	81	20,1
2,11	90	22,63
2,35	100	25,15
4,76	200	50,3
5,87	250	62,9
7,05	300	75,3
8,40	400	100,6
12,74	500	125,7
14,09	600	150,9

### Заселенность энергетических уровней

Относительную заселенность энергетических уровней описывает фундаментальное уравнение Больцмана (3.23). Подставив в него значения разности энергий

спиновых 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.

В отличие от всех рассмотренных ранее спектроскопических методов, в спектроскопии ЯМР заселенности верхнего и нижнего энергетических уровней практически одинаковы. Например, для протонов в условиях резонанса ( $B_0 = 4,69$  Тл,  $20^\circ\text{C}$ ), частота 200 МГц)

$$\frac{N^*}{N_0} = \exp\left(-\frac{26,8 \cdot 10^3 \text{ Эв}^{-1} \cdot 6^{-1} \cdot 4,63 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot 4,69 \text{ Тл}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 293 \text{ К}}\right) = 0,999967.$$

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 получение явного сигнала и регистрация сигнала.

Из уравнения (3.93) следует, что отношение заселенностей уровней кратно зависит от величины приложенного магнитного поля. Чем оно выше, тем отклонится заселенностей меньше и, следовательно, тем больше ядер находится в основном состоянии и могут быть возбуждены. В результате чувствительность метода возрастает. Этим обстоятельством 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 оказывает магнитное поле, направленное вдоль оси вращения ядра. В результате отклонения этой оси происходит *прецессия* (рис. 3.97). В отличие от обычного гироскопа, угол этой прецессии  $\theta$  строго определен и, например, для протонов составляет  $54^\circ 44'$ .

Частота прецессии ядра называется гармоновой 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 применим набора закончится в том, что  $\Delta m = \pm 1$ .

магнитное поле,  $B_0$



Рис. 3.97. Прецессия вращающейся оси магнитного ядра под действием магнитного поля.

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

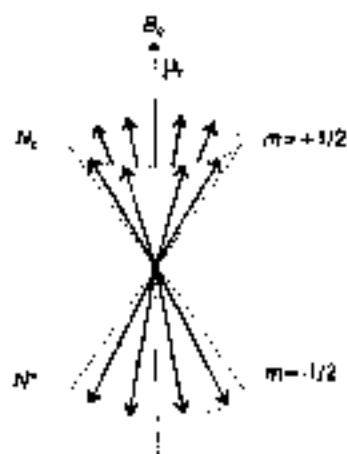


Рис. 3.98. Двойной конус прецессии для ядра со спином  $1/2$ .

В результате излучения электромагнитного излучения ядра, находившиеся в основном состоянии, переходят в возбужденное. Поскольку жидкая разница в заселенности уровней незначительна, в результате излучения фотонов заселенности могут выравниваться. При этом наступает явление насыщения 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 скорость поглощения фотонов. Оптимальное время жизни возбужденного состояния составляет  $0,1 - 10 \text{ с}$ .

Релаксация ядер может происходить путем безызлучательной передачи энергии окружающей среде. При этом число частиц в основном состоянии возрастает. По традиции окружение ядер в спектроскопии магнитного резонанса называют

решеткой или движимости от агрегатного состояния объекта (твердое, жидкое или газообразное). Поскольку такой механизм релаксации называется *спин-решеточным*. В результате спин-решеточной релаксации энергия возбуждения ядер переходит в тепло浴. 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 газобразных, жидких. В твердых телах и вязких жидкостях величины  $T_1$  выше.

Помимо спин-решеточной, существует *спин-спиновая релаксация*. Она осуществляется путем обмена энергией между ядерными спинами. При этом общий спиновый энергия системы ядер не изменяется. Скорость спин-спиновой 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  $10^{-4} \text{ с}$ ) значительно меньше, чем  $T_1$ .

### Импульсная ЯМР-спектроскопия

Применительно к спектроскопии ЯМР обычный способ регистрации спектров путем непрерывного изменения частоты электромагнитного излучения (или, в другом случае — магнитного поля, см. уравнение (3.92)) приводит к недостаточным значениям отношения сигнал-шум. Для увеличения этого отноше-

ния в современных ЯМР-спектрометрах часто используют особый прием обнаружения приемы кратнопресвоенными импульсами радиочастотного излучения. Длительность импульса  $\tau$  составляет порядка 10 мкс, а промежуток между импульсами  $T$  — от 1 до 10 с (рис. 3.99).

В течение времени  $T$  измеряют затухающий сигнал и направление, перпендикулярное приложенному магнитному полю. Такой метод измерения называют методом спада свободной индукции. Для увеличения отношения сигнал/шум регистрации 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 преобразование Фурье (раздел 6.2).

Рассмотрим подробнее, что же происходит после нанесения импульса (рис. 3.100). Первоначально ядро, ориентированное вокруг  $z$ , направленной вдоль магнитного поля, обладает статической намагниченностью  $M$ , направленной вдоль той же оси (рис. 3.100 (а)). Ориентация моментов отдельных ядер случайная. Все они вращаются с одной и той же ларморовой частотой (уравнение (3.92)).

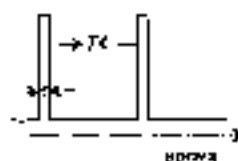


Рис. 3.99. Последовательность импульсов радиочастотного излучения в импульсном ЯМР-спектрометрии

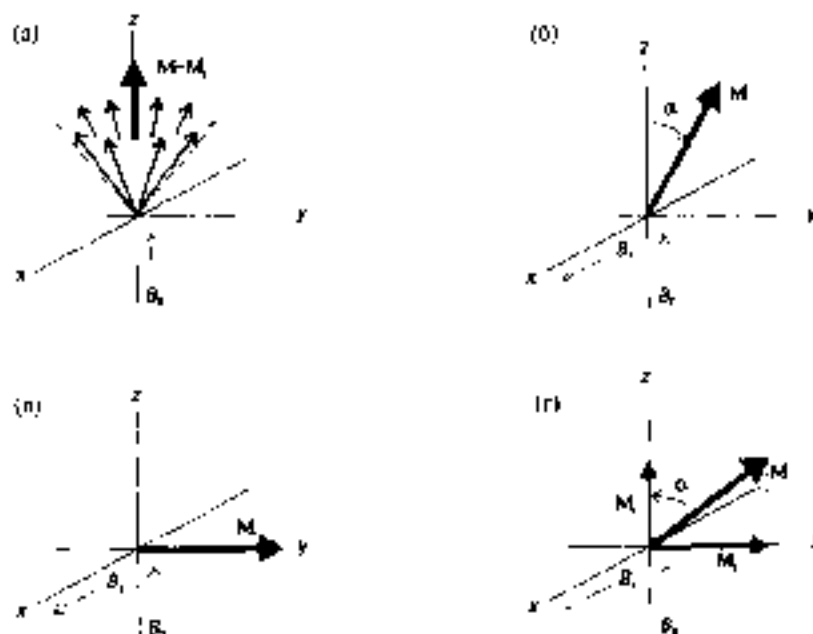


Рис. 3.100. Изменение намагниченности ядер при наложении  $90^\circ$  импульса. (а) Статическая намагниченность ядер вдоль оси  $z$ . (б) Поворот вектора намагниченности на угол  $\alpha$  в течение действия импульса. (в) Поворот вектора на  $90^\circ$ . (г) Полюса ядра после прекращения действия импульса.



При возбуждении импульсом вдоль оси  $x$  ( $B_1$ ) возникает намагниченность, направленная вдоль оси  $y$  (рис. 3.100 (б)). Вектор результирующей намагниченности отклоняется от первоначального направления на угол  $\alpha$ , величина которого зависит от продолжительности импульса:

$$\alpha = \gamma B_1 \tau. \quad (3.95)$$

Обычно продолжительность импульса выбирают таким образом, чтобы угол  $\alpha$  составлял  $90^\circ$  (рис. 3.100 (в)). После прекращения импульса ядра начинают релаксировать, в результате чего по направлению которого времени вектор намагниченности  $M$  поворачивается в исходное состояние. При этом намагниченность вдоль оси  $x$  увеличивается, а вдоль оси  $y$  — уменьшается (рис. 3.100 (г)).

Изменение намагниченности вдоль осей  $x$  соответствует процессу спин-решеточной релаксации. Поскольку эта релаксация происходит в направлении вдоль магнитного поля, ее еще называют продольной.

Спин-спиновая релаксация является поперечной. Для пояснения этого процесса рассмотрим, вслед за основоположником метода ЯМР Блехом, вспомогательную систему координат, вращающуюся вдоль оси  $z$  с ларморовой частотой (рис. 3.101). В момент прекращения импульса  $M_x = 0$ , все энергетические уровни спиновы 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 спины начинают разбегаться, и когерентная намагниченность (вдоль оси  $y$ ) уменьшается, пока не исчезнет совсем. Полная же энергии спиновой системы при этом остается неизменной.



Рис. 3.101. Процесс релаксации поперечной намагниченности ядер в направлении  $xy$

Измерить поперечную намагниченность  $M_y$  можно с помощью детектора, ориентированного вдоль оси  $x$ . На рис. 3.102 изображены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  родистого метила, зарегистрированные методом следа свободной индукции. Первоначально спектр регистрируют в шкале времени. После преобразования Фурье получается спектр в обычном виде (в шкале частот).

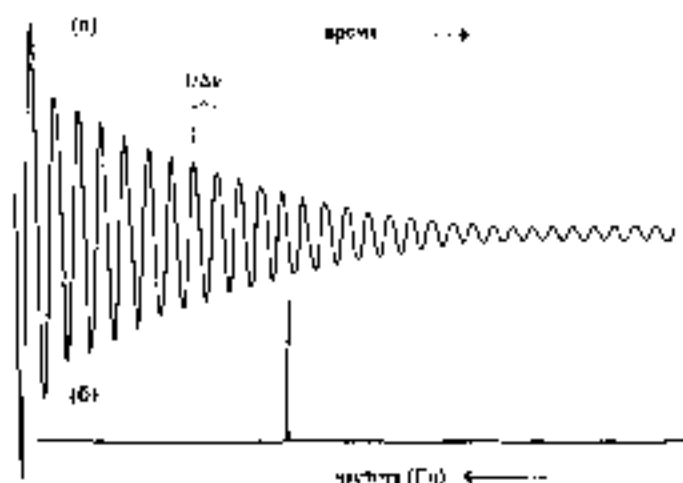
### Химический сдвиг

Под влиянием химического окружения ядер частоты магнитного резонанса несколько смещаются. Причиной этого явления состоит в воздействии долечитительных 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

$B_{эф}$  отличается от внешнего поля  $B_0$  на величину индуцированной о поля  $\sigma B_0$ :

$$B_{эф} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma)B_0. \quad (3.96)$$

Рис. 3.102. Спектр ЯМР водистого метила (частота 90 МГц) в среде триэтил-а) и частот (б) (согласно Фрайбланку).



Величина  $\sigma$  называется константой экранировки. С учетом явления экранирования условие резонанса (см. формулу (3.92)) выглядит как

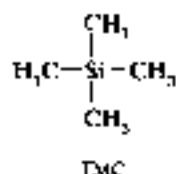
$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma). \quad (3.97)$$

Чем больше величина  $\sigma$ , 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  $\nu$  и сила магнитного поля  $B_0$  взаимосвязаны (уравнение (3.92)), то удобно представлять спектр ЯМР не в абсолютных величинах  $\nu$  или  $B_0$ , а в относительных единицах. Для построения такой относительной шкалы в качестве начала отсчета используют сигнал какого-либо стандартного вещества. В спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  им обычно служит тетраэтилсилькан (ТЭС). Он дает единственный сигнал ЯМР, поскольку все его двенадцать протонов (и четыре атома углерода) эквивалентны. При этом в молекуле ТЭС они экранированы сильнее, чем в большинстве других органических соединений. ТЭС можно непосредственно добавлять к пробе в качестве внутреннего стандарта. Поскольку температура кипения ТЭС составляет всего 26,8°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 ТЭС:

$$\Delta B = B(X) - B(\text{ТЭС}). \quad (3.98)$$



При использовании шкалы частот  $\nu$  поступают аналогично:

$$\Delta\nu = \nu(X) - \nu(\text{TMC}) = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta B. \quad (3.99)$$

Полученную величину преобразуют в безразмерную относительную величину. Она и называется химическим сдвигом  $\delta$ . При калибровке TMC в качестве стандарта

$$\delta(X) = 10^6 \frac{\Delta\nu}{\nu} \quad \text{и} \quad \delta(\text{TMC}) = 0 \quad (3.100)$$

Спектр ЯМР представляют в виде зависимости интенсивности сигнала от безразмерного значения химического сдвига, выраженного в миллионных долях (м.д.). В соответствии с традицией величина химических сдвигов выражают 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  $^1\text{H}$  величины химических сдвигов обычно составляют от 0 до 10, а в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  — от 0 до 220 (в отдельных случаях до 400) м.д.

На рис. 3.103 показан спектр ЯМР  $^1\text{H}$  для бромоформа, бромистого метилена и бромистого метила. Резонансная частота для неполяризованного протона в этих условиях равна 90 МГц. Измеренные частоты составляют 90 000 237 Гц для  $\text{CH}_2\text{Br}$ , 90 000 441 Гц для  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и 90 000 614 Гц для  $\text{CHBr}_3$ . Отсюда, в соответствии с уравнением (3.100), химический сдвиг для протонов  $\text{CH}_2\text{Br}$  составляет

$$\delta_{\text{CH}_2\text{Br}} = 10^6 \frac{237}{90 \cdot 10^6} = 2.63$$

(и аналогично для других соединений).

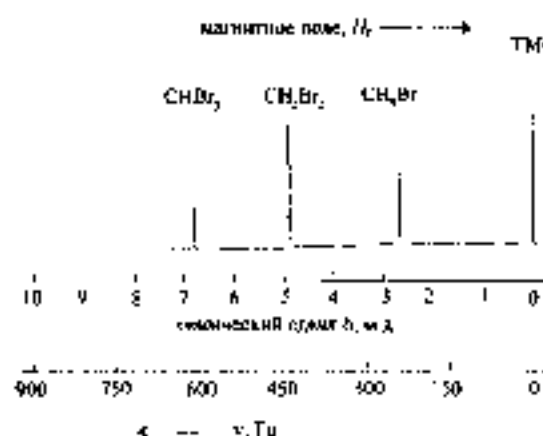


Рис. 3.103. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (90 МГц) для  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CHBr}_3$ .

При более детальном рассмотрении эффектов экранирования ядер следует различать диамагнитную, парамагнитную и антрагнитную составляющие. Диамагнитная составляющая экранирования возникает за счет магнитного поля, индуцируемого в электронной оболочке под действием внешнего поля и напря-



взаимодействованию. Ближе к ядру электроны экранируют сильнее, чем удаленные.

Диамagnetизм существующая экранировка уменьшается с ростом электроотрицательности элемента. Это можно наблюдать на примере величин химических сдвигов протонов в молекулах метилгалогенидов  $CH_3X$ . Значения  $\delta$  (м.д.) составляют 2,16 для  $X = I$ , 2,68 для  $X = Br$ , 3,05 для  $X = Cl$  и 4,26 для  $X = F$ . 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 — иода — сигнал находится в области наиболее сильных полей (это соответствует наименьшей величине  $\delta$ ).

Парамагнитная существующая экранировка обусловлена возбуждением электронов под действием магнитного поля. Ее действие направлено противоположно действию диамagnetизма составляющей. В спектрологии протонного магнитного резонанса она не играет никакой роли. В спектрологии же ядер  $^{13}C$  этот эффект является отличным.

Понимая, рассмотрим аналогичным существующую экранировку. Для соединений с двойными и тройными связями величины химических сдвигов протонов не могут быть объяснены действием одних лишь локальных диамagnetизма эффектами. Так, для протонов бензола химический сдвиг составляет 7,3 м.д., т.е. сигнал выходит в области более слабых полей. Подобное явление связано с циркуляцией магнитных зарядов 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 в противоположную сторону (рис. 3.104). В результате, 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.

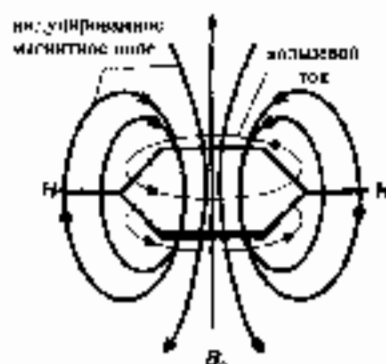


Рис. 3.104. Взаимодействие внешнего магнитного поля с кольцевым током в молекуле бензола

Аналогичные явления, приводящие к увеличению значений  $\delta$ , наблюдаются в любых молекулах, содержащих кратные 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 ЯМР высокого разрешения можно наблюдать много ветвей, связанных с различными дозольными взаимодействиями 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 сигналов. Однако в спектре замещенного этана (бромистого этана) наблюдается типичный эффект расщепления линий, обусловленный спин-спиновым взаимодействием протонов (рис. 3.105).

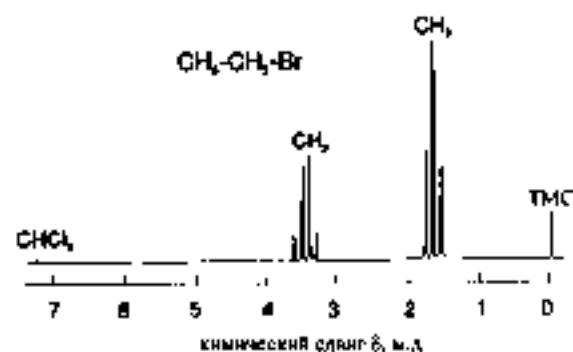


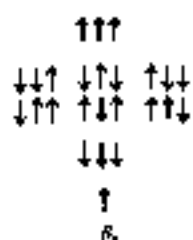
Рис. 3.105. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  раствора бромистого этана в трихлорэтилене (растворителя  $\text{CDCl}_3$ , константа взаимодействия  $J = 7,5 \text{ Гц}$ )

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 метиленовой группы взаимодействует с двумя протонами метильной группы. При этом существуют четыре возможности для ориентации спинов метильных 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  $\delta$ ). Наоборот, спины, ориентированные в направлении поля, усиливают его действие. В случае антипараллельной ориентации спинов (один вверх, другой противоположно полю) их влияние отсутствует. Существует 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 на следующей странице.

С помощью рассуждений, аналогичных вышеприведенным, легко заключить, что сигнал метиленовой группы будет состоять из четырех компонент. При этом интенсивности двух средних компонент вдвое выше, чем крайних.



Для разнотипных (мультиплетных) сигналов за величину химического сдвига принимается среднее значение (центр тяжести) химических сдвигов отдельных компонентов. В рисунке приведенный случай

$$\delta_{\text{CH}_3} = 1,67 \quad \text{и} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 3,43.$$

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 Х (обозначение  $A_n X_m$ ) мультиплетность сигналов системы будет

$$\begin{aligned} \text{для ядер А:} & \quad m \cdot 2I_X + 1, \\ \text{для ядер Х:} & \quad n \cdot 2I_A + 1, \end{aligned} \quad (3.101)$$

где  $I_X$  и  $I_A$  означают спины ядер Х и А соответственно. При  $I_X = I_A = 1/2$  в спектрах наблюдаются (табл. 3.28)

- $(m + 1)$  линий для ядер А,
- $(n + 1)$  линий для ядер Х.

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 Х (то есть, их центри тяжести) по меньшей мере в 10 раз превосходит величину константы спин-спинового взаимодействия. В противном случае наблюдаются спектры более высоких порядков. Их интерпретация существенно сложнее и выходит за рамки предмета этой книги.

Таблица 3.28. Структуры мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР первого порядка для ядер со спином  $I = 1/2$ .

Число соседних взаимодействующих ядер	Мультиплетность	Относительные интенсивности компонент
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	гекстет (6)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	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 одинаковом шире спектров расположенные верхом, в отличие от вторых, не измеряется. Интерпретация спектров ЯМР тем проще, чем сильнее магнитное поле: с увеличением силы поля химические сдвиги (и абсолютный масштаб частот) увеличиваются, и сигналы становятся все дальше друг от друга.

Для взаимодействий протон-протон величина константы спин-спинового взаимодействия составляет от  $-20$  до  $20$  Гц. Для взаимодействий между другими

ядрами эти значения обычно выше. Так, константа взаимодействия между спидами  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  в молекуле ацетилена равна 250 Гц.

### Устройство ЯМР-спектрометра

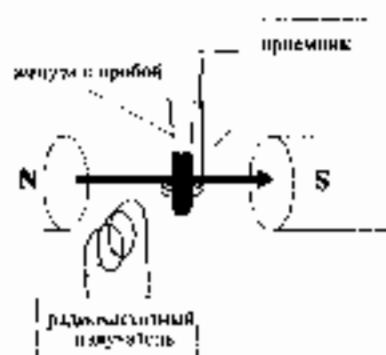


Рис. 3.106. Схема устройства ЯМР-спектрометра.

Спектрометр ЯМР состоит из держателя пробки, магнита, одной или нескольких радиочастотных катушек и приемника радиочастотного излучения (рис. 3.106).

Образец помещают в небольшую пробирку или ампулу и располагают между полюсами магнита. Для обеспечения однородности поля ампулу вращают вокруг вертикальной оси. Как правило, изучаемое вещество растворяют в растворителе с малой вязкостью. Распространенными растворителями являются  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  и диспергированные растворители — дейтерохлороформ  $\text{CDCl}_3$ , дейтеробензол  $\text{C}_6\text{D}_6$ . С помощью специальной аппаратуры можно изучать и твердые образцы. В спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  чаще всего применяют дейтерохлороформ. При этом резонансный сигнал ядер дейтерия используют в качестве опорного сигнала для стабилизации соотношения сил поля частота.

В спектрометрах высокого разрешения используют магниты с плотностью потока от 1,4 до 14 Гл. Для наблюдения резонанса протонов при этом необходимы частоты от 60 до 600 МГц (см. табл. 3.27). В спектрометрах среднего класса применяют частоты от 60 до 100 МГц, а в виде 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 (3.02)). В настоящее время преобладают импульсные спектрометры с фурье-преобразованием.

При обработке спектров ЯМР их обычно интегрируют. При этом помимо обычного спектра (и виде пиков), информацию дополнительно представляют в форме интегрированного сигнала (ступенчатая кривая, рис. 3.108). Высота каждой ступени соответствует площади пика. Относительная погрешность измерения площадей пиков составляет обычно  $\pm 2\%$ .

## Применение спектроскопии ЯМР $^1\text{H}$

### Установление структуры молекул

Самая важная область применения спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  — установление структуры органических, биоорганических и металлоорганических соединений. Основными данными, которые можно извлечь из спектров ядерного магнетона для решения этой задачи, являются следующие:

- Число сигналов химически неэквивалентных протонов.
- Величины химических сдвигов (сигналов).
- Мультиплетности групп пиков.
- Значения констант спин-спинового взаимодействия.
- Плоскости пиков как показатели относительного числа протонов.

Диапазоны примерных значений химических сдвигов протонов для различных структурных фрагментов приведены на рис. 3.107. В качестве примера рассмотрим интеграционную диаграмму изображенную на рис. 3.108 спектра ЯМР неидентичного вещества. Оно представляет собой бесцветную жидкость, состоящую только из углерода и водорода и являющуюся одним из изомеров триацетиленов  $\text{C}_3\text{H}_2$ .

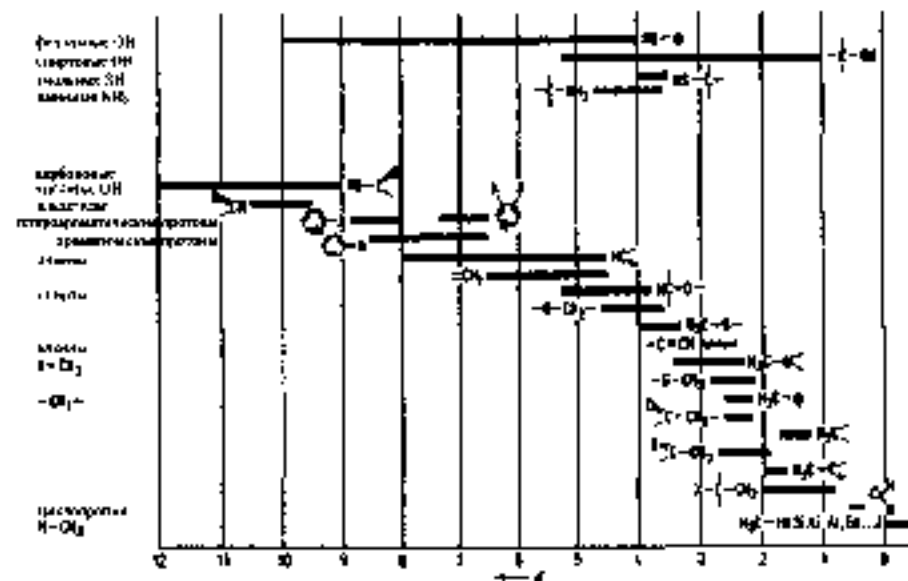
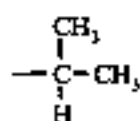


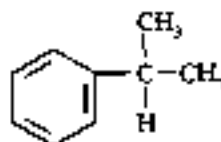
Рис. 3.107. Области химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  в органических соединениях в составе различных структурных фрагментов (согласно Фрибулли).





Наличие синглетного пика при  $\delta = 7,2$  м.д. указывает на ароматический характер соединения. Относительная интенсивность этого пика равна 5, что свидетельствует о наличии пяти протонов, связанных с бензольным кольцом. Таким образом, это монозамещенный бензол. При  $\delta = 2,9$  м.д. находится мультиплет, состоящий из 7 компонент (наблюдаются при соответствующем увеличении масштаба), а при  $\delta = 1,2$  м.д. — дублет. Если принять во внимание и их относительные интенсивности (1 и 6, соответственно), то легко картировать структуру соединения (см. рис. сбоку).

Таким образом, известное соединение имеет следующую структуру:



Это кумол — один из изомеров триметилбензола, применяемый для промышленного получения фенола.

### Количественный анализ

Определение концентрации веществ в растворе методом ЯМР возможно на основе прямо пропорциональной зависимости между площадью пика и числом соответствующих ядер. Для построения градуировочной зависимости используются внутренние стандарты. Необходимо, чтобы пики внутреннего стандарта не перекрывались с другими сигналами.

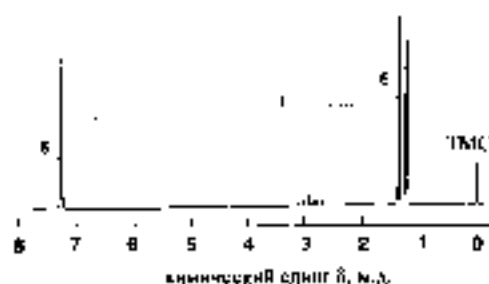


Рис. 3.108. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  неизвестного соединения в  $\text{CDCl}_3$ .

Особенно удобны в качестве внутренних стандартов кремнийорганические соединения, поскольку их сигналы распадаются в области сильных полей и редко перекрываются с другими сигналами.

Анализ сложных смесей веществ значительно затрудняется наличием множества пиков и их перекрыванием. В таких случаях можно использовать общие подходы к одновременному многокомпонентному анализу (раздел 6.3).

Для определения содержания с использованием внутреннего стандарта служит следующая формула:

$$m_x = m_{\text{std}} \frac{N_{\text{std}}}{N_x} \frac{M_x}{M_{\text{std}}} \frac{A_x}{A_{\text{std}}}, \quad (3.102)$$

где  $m$  — масса вещества,  $N$  — число протонов в группе, для которой измерен сигнал,  $A$  — площадь пика,  $M$  — молярная масса вещества, а индексы  $x$  и  $\text{std}$  обозначают определяемое вещество и внутренний стандарт.

В качестве внутреннего стандарта можно использовать и сам растворитель,



Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  можно использовать для определения содержания отдельных функциональных групп, например, спиртовых, фенольных или альдегидных.

## Применение спектроскопии ЯМР $^{13}\text{C}$

Природное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет 1,1%. Ядра  $^{13}\text{C}$  обладают меньшим гирмагнитным отношением по сравнению с  $^1\text{H}$  (табл. 3.26). В силу этих причин чувствительность в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  в 6000 раз ниже, чем в спектроскопии  $^1\text{H}$ . Только развитие производства приборов с фурье-преобразованием позволило сделать спектроскопию ЯМР  $^{13}\text{C}$  повседневным методом исследования.

Особое значение спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  состоит в том, что она дает непосредственную информацию о строении углеродного скелета молекулы (а не ее периферии, как спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ). Диапазон химических сдвигов для ядер  $^{13}\text{C}$  достигает 200 м.д., что существенно шире, чем для протонов.

В отличие от спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , в спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  гомоядерные спин-спиновые взаимодействия не играют никакой роли, поскольку вероятность одновременного нахождения двух ядер  $^{13}\text{C}$  в одной молекуле ничтожно мала. Взаимодействия ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  незначительны, поскольку ядро  $^{12}\text{C}$  не обладает спином.

### Развязка от протонов

Ограничивающую роль в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  играют спин-спиновые взаимодействия ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , резко усложняющие спектр. Для упрощения спектра и облегчения его интерпретации используются методы, называемые *двойным резонансом*. К ним относятся методы широкополосной и инверсионной развязки.

#### Широкополосная развязка

В этом методе спин-спиновые взаимодействия ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  подавляют путем одновременного облучения пробы источником широкополосного радиочастотного излучения в области, соответствующей возбуждению всех присутствующих в молекуле протонов. При этом происходит намагничивание спинол протонов, и взаимодействия исчезают.

На рис. 3.109 схематически изображен эффект широкополосной развязки для метиновой, метиленовой и метильной групп. Видно, что в этом случае спектр ЯМР сильно упрощается по сравнению с исходным. При этом, однако, вся информация о взаимодействиях  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  теряется.

#### Инверсионная развязка

В этом методе применяют дополнительное облучение образца в области высоких частот (1000–2000 Гц). При этом константы спин-спиновых взаимодействий уменьшаются (рис. 3.109), и в спектре наблюдаются лишь наиболее сильные взаимодействия.

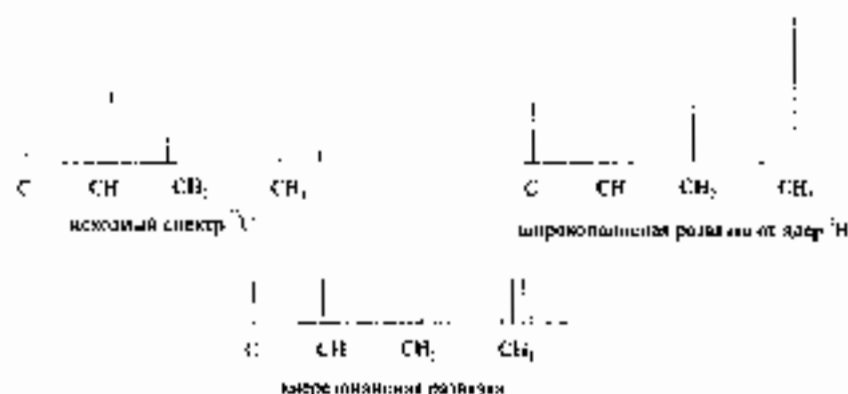


Рис. 3.109. Различные методы развязки от протонов в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  в случае разных взаимодействий с ядрами  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ .

Внерезонансная развязка бывает очень полезна при исследовании сложных спектров, особенно высоких порядков. В исходном виде такие спектры ввиду наложения взаимодействий друг на друга мультиплетом часто практически не поддаются интерпретации.

#### *Ядерный эффект Оверхаузера*

При использовании широкополосной (а частично — и внерезонансной) развязки интенсифицируются сигналы ядер  $^{13}\text{C}$  взаимодействующих с теоретическими (т. е. различными из отношений населенности упрощенно (3.93)). Это явление называется ядерным эффектом Оверхаузера. Оно обусловлено непосредственным магнитным взаимодействием ядер протонов и соседних ядер  $^{13}\text{C}$ . Результатом является увеличение заселенности нижних энергетических уровней ядер (высоты до трехкратной).

Возрастание интенсивности сигналов вследствие ядерного эффекта Оверхаузера позволяет существенно 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  $^{13}\text{C}$  величина химического сдвига используется для установления структуры органических и неорганических молекул точно таким же способом, как и в спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . При этом информации о спин-спинных взаимодействиях используют редко. Типичные диапазоны химических сдвигов в спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  приведены на рис. 3.110.

Методы интерпретации спектров с точки зрения химического окружения ядер в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  весьма схожи. Однако в данном случае взаимодействия не ограничиваются ближайшим окружением, а влияют замесителей на различные химические сдвиги иногда проследживаются вплоть до пятого по счету атома углерода.

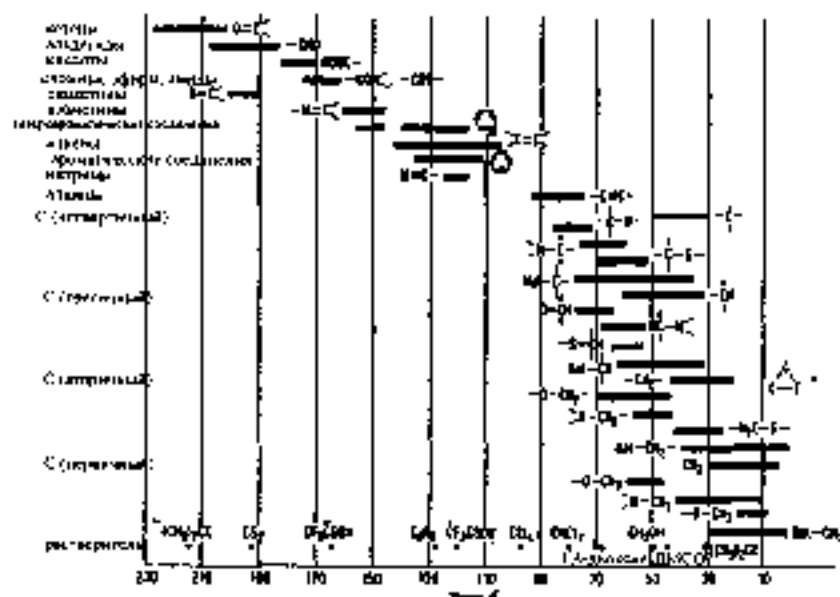


Рис. 3.110. Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  в циклических соединениях (по области Фанболен).

### Двумерная спектроскопия ЯМР

Под двумерной спектроскопией ЯМР понимают метод исследования, результатом которого являются зависимости интенсивности сигналов ЯМР от двух частотных переменных. Графически двумерные спектры ЯМР представляют в виде трехмерных диаграмм.

Если, например, на одной оси откладывать величины химических сдвигов, а на другой — значения констант спин-спинового взаимодействия, то получают двумерный *J*-спектр ЯМР. Спектры, в которых на обеих осях отложены величины химических сдвигов, называются двумерными  $\delta$  спектрами или корреляционными спектрами (COSY). Спектры коррелированных химических сдвигов протонов называют Н-Н-COSY-спектрами. Возможно получение и корреляционных гетероядерных (например,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) спектров.

В основе всех этих разновидностей ЯМР-спектроскопии лежит импульсный метод, при котором спад свободной индукции (см. выше, об импульсных методах в целом) измеряют лишь после подачи сразу 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, глии ядерных спинов от нуля (табл. 3.2б). Всего известно около 200 ядер, обладающих магнитным моментом. Для исследова-

давления структуры наряду с ядрами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  или всеми нуклидами ядра  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$ .

### 3.5. Масс-спектрометрия: идентификация молекулы по ее осколкам

Метод масс-спектрометрии основан на превращении определяемых компонентов в контролируемые частицы и их разделении в газовой фазе в соответствии с их *массовыми числами* — отношением массы ( $m$ ) к заряду ( $z$ ).

Строго говоря, масс-спектрометрию не следовало бы относить к спектроскопическим методам, поскольку в ее основе не лежат процессы взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Масс-спектру характеризует результат разделения ионов в электрическом или магнитном поле, поэтому масс-спектрометрию можно было бы отнести к методам разделения. Однако на практике 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 данного иона) от отношения масс иона к его заряду ( $m/z$ ).

#### Устройство масс-спектрометра

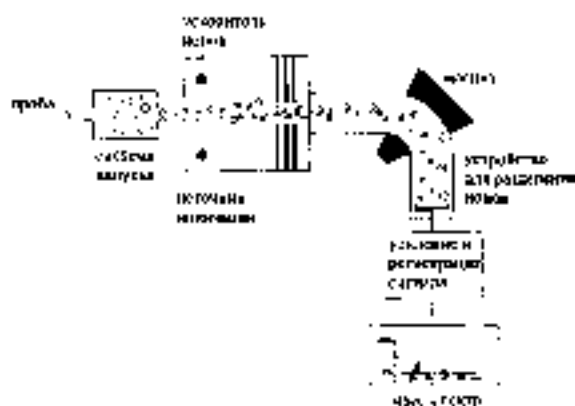
Масс-спектрометры относятся к весьма сложным аналитическим приборам. Это выражается в том числе и в их стоимости: цена одного масс-спектрометра может значительно превышать 100000 евро. Главными узлами масс-спектрометра являются система впуска, ионный источник (ионизатор) с ускорителем ионов, масс-анализатор (устройство для разделения ионов) и детектор в сочетании с регистрирующей аппаратурой (рис. 3.111). Чтобы по возможности исключить столкновение ионов с другими атомами и молекулами, анализ проводят в вакууме. В ионизаторе давление составляет  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Па, а в масс-анализаторе  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  Па.

#### Система напуска

Количество вводимой пробы не должно превышать нескольких микрограмм, чтобы не нарушить вакуум внутри прибора. Существенна прямой и обратной системы ввода пробы

При жидком способе пробу вводят в масс-спектрометр в газообразном состоянии. При исследованиях жидких или твердых образцов их необходимо предварительно перевести в пар путем нагревания до температур порядка  $500^{\circ}\text{C}$  в условиях вакуума ( $\sim 10^{-4}$  Па). Пробу испаряют в специальной камере, из которой пары в виде молекулярного пучка поступают через отверстие в конизатор.

Рис. 8.111. Схема устройства масс-анализатора.



Прямой ввод пробы вызывает трудности, когда проба труднолетуча. В этих случаях образцы непосредственно вводят в конизатор с помощью штанги через систему шлюзовых камер. При таком способе ввода потери вещества значительно меньше, чем при прямом 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 3.5.

### Источники ионизации

Перед разделением анализируемые вещества необходимо перевести из нейтральных молекул или атомов в ионное состояние. Для ионизации используют потоки быстрых частиц — электронов, ионов, атомов, фотонов — а также тепловую или сверхзвуковую энергию. На выходе из конизатора 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 иучающего 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 измеряет ту же роль, что дифракционная решетка в оптической спектроскопии. Но, в

отличие от оптической спектроскопии, где происходит разделение фотонов по их энергиям или длинам волны, в масс-спектрометрии разделяют ионы в соответствии с величинами 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 разделенных ионов и тем самым — высокое значение ионных токов. Эти задачи в известной мере противоречат друг другу, поэтому на практике стремятся достичь некоего компромисса.

Таблица 3.29. Способы ионизации в масс-спектрометрии. Символ M означает нейтральную молекулу или атом

Ионизация	Сокращение	Источники ионизации	Процесс
ионизация электронным ударом	EI	электрон	$M + e^- \rightarrow M^{+*} + 2e^-$
химическая ионизация	CI	газ реагент	$M + CH_4^+ \rightarrow MH^+ + C_1H_3$
поверхностная ионизация, полевая деструкция	FI/FD	эмиссионная нить	$M \rightarrow M^{+*} + e^-$
быстродействующая ионизация	BAI	ускоренные атомы	$M + X \rightarrow (M + H)^+$
фотонилизация	PI	УФ-излучение	$M + h\nu \rightarrow M^{+*} + e^-$
источник ионизации	SMIS	высоковольтная нить	$M \rightarrow M^{+*} + e^-$
ионизация в индуктивно связанной плазме	ICP/MS	тепловая энергия	$M \rightarrow M^{+*} + e^-$
ионизация вторичными ионами	SIMS	ион	$M + Ar^+ \rightarrow M^{+*} + Ar$

Разрешающую способность масс-спектрометрической аналитики можно, в соответствии с уравнением (1.17), характеризовать как

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m}{\Delta m} \quad (3.103)$$

Для примера будем считать два соседних пика разрешенными, если их средняя максимальная амплитуда одной из них совпадает с точкой, где высота другого составляет 10% от максимальной. В этом случае величина разрешения  $R$ , равная 5000, означает возможность раздельной регистрации пиков масс с массами 500,0 и 500,1 либо 50,00 и 50,01.

Серьезно выпускаемые приборы характеризуются разрешением в пределах от 500 до 50000. Требуемое разрешение определяется характером поставленной задачи. Разрешение порядка нескольких тысяч необходимо, например, для раздельного определения ионов  $C_2H_4^+$ ,  $CH_2N^+$ ,  $N_2^+$  и  $CO^+$ . Округленно молярные массы всех этих ионов равны 28, а точные значения составляют 28,0313, 28,0187, 28,0061 и 27,9949 соответственно. А то же время для раздельной регистрации ионов  $NH_4^+$  и  $CH_4^+$  (молярные массы — 17 и 16) вполне достаточно разрешения  $R = 50$ .

### 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 определенной угол, например,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  или  $180^\circ$ . На рис. 3.11 изображено устройство анализатора с углом отклонения  $90^\circ$ .

Перед разделением пучок ионов необходимо ускорить. Ускорение ионов осуществляют в электростатическом поле с напряжением 800–8000 В. В соответствии с законом сохранения энергии можно записать:

$$zU = \frac{1}{2}mv^2, \quad (3.104)$$

где  $U$  — ускоряющее напряжение,  $z$  — заряд,  $m$  — масса и  $v$  — скорость иона.

Ускоренные ионы попадают в магнитное поле с напряженностью  $H$ , силовые линии которого перпендикулярны направлению движения ионов. При этом траектории ионов искривляются и превращаются в круговые. Радиус поперечной окружности можно рассчитать, используя выражения для отклоняющей силы Лоренца

$$F_L = zHv \quad (3.105)$$

и центростремительной силы

$$F_Z = \frac{mv^2}{r} \quad (3.106)$$

Отсюда

$$zHv = \frac{mv^2}{r} \quad (3.107)$$

Подставляя выражение (3.104) в (3.107), получаем основное уравнение, описывающее поведение ионов в магнитном анализаторе:

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2U} \quad (3.108)$$

Отсюда видно, что масс-спектр можно зарегистрировать, изменяя либо величину магнитного поля  $H$ , либо ускоряющее напряжение  $U$ , либо величину  $r$ . 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  $r$ . 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. Причина состоит в том, что ионы, 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 ионов. 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 электростатическом, а затем в магнитном секторе. На рис. 3.112 показана схема устройства такого масс-анализатора с симметрией Нур-Джонса.



Рис. 3.112. Масс-спектрметр с двойной фокусировкой в геометрии Нур-Джонса

В электростатическом 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 энергии) и магнитной (по массовым числам) перпендикулярны друг другу. В результате такой двойной фокусировки в точку пересечения обеих плоскостей попадают только те ионы, которые обладают как определенной кинетической энергией, так и определенным значением массового числа.



Рис. 3.113. Масс-спектрметр с двойной фокусировкой в геометрии Маттаухи-Перюга

При ином взаимном расположении электростатического и магнитного секторов можно добиться, чтобы обе плоскости фокусировки совпадали. Такая геометрия масс-анализатора называется геометрией Маттаухи-Перюга (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 разрешения порядка  $10^5$  и определять массовые числа с точностью до пяти значащих цифр.

### 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 5–15 В и направляют в пространство между четырьмя параллельными электродами (рис. 3.114). Электроды представляют собой металлические стержни (размером приблизительно  $0,6 \times 10$  см). Одна пара расположена по диагонали электродов заряжена положительно, другая — отрицательно.

Кроме этого постоянного напряжения, а электроды вылагают также высокочастотное переменное напряжение. Для одной пары электродов переменное напряжение смещено по фазе на  $180^\circ$  по отношению к другой. Симметричное действие постоянного и переменного электрического поля вызывает отклонение траекторий ионов от первоначального направления. При прохождении потока ионов в канале анализатора напряжения подбирают 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*.



Рис. 3.114. Расположение электродов в квадрупольном масс-анализаторе.

*Дальнейшее развитие конструкции квадрупольных масс-анализаторов привело к созданию триэлектродных ионных ловушек. Они позволяют регистрировать те ионы, движущиеся по нестационарным траекториям (в то время как обычные квадрупольные анализаторы — только по стационарным).*

Квадрупольные масс-анализаторы характеризуются высокой чувствительностью, в результате чего становится возможным работать при давлениях вплоть до  $10^{-2}$  Па. Разрешающая способность достигает 1000. Приборы с квадрупольными масс-анализаторами невелики по размерам, дешевы, стабильны в эксплуатации и позволяют зарегистрировать спектр за очень короткое время (до 0,1 с). Последнее обстоятельство очень важно при использовании масс-спектрометров 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. После ускорителя все ионы обладают одинаковой

кинетической энергии. Следовательно, чем больше их масса, тем меньше скорость (уравнение (3.104)). Во время пролета масс-анализатора ускоритель ионы отталкивает от детектора трубой дрейфа. Чем тяжелее ион, тем больше время, затрачиваемое им на то, чтобы пролететь трубу дрейфа и достигнуть детектора. Различие во временах движения ионов может составлять всего 1–30 нс, 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 неограниченный диапазон измеряемых масс.

Более 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 наличием значительной усиленной сигнал шума, повышенным быстродействием, высокой чувствительностью и разрешающей способностью. В основе их действия лежит явление квантования энергии ионов.

### Детекторы ионов

Для преобразования ионного тока в измеримый сигнал первоначально используются фотопластинки. В настоящее время применяют главным образом электронно-лучевой способ регистрации на основе эмиссионных электронных умножителей — ФЭУ, аноды которых покрыты слоем  $Cu/Be$ .

Кроме того, используют и *Фарадеевские детекторы*. Они представляют собой высокоомные ( $10^8$ – $10^{11}$  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 составляет источники ионизации, предназначенные для работы в газовой фазе. В этих случаях обычно используют непрямой способ ввода пробы с помощью внешнего устройства запуска. Иногда испарение пробы осуществляют непосредственно в ионизаторе с помощью нагревательного элемента.

Второй класс — ионизаторы, использующие явление десорбции пробы. Этим методом можно изучать в том числе и неустойчивые или термически нестабильные

вещества. Непосредственно к твердой или жидкой пробе подводится энергия в количестве, достаточном для ионизации и испарения его молекул. Вслед пробы испаряются только прямым ударом.

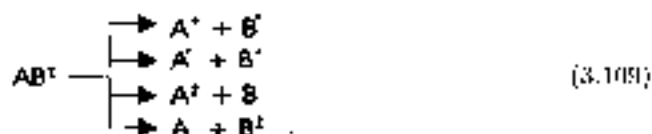
### Газофазные источники ионизации

Применение предварительного испарения пробы позволяет излучать 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 позевую ионизацию.

#### Ионизация электронным ударом

Источником высокоэнергетических электронов служит раскаленный вольфрамовый или ренгевый проводник. Энергия образующихся электронов составляет около 70эВ. Коэффициент полезного действия такого концентратора невелик: ионизируется лишь приблизительно одна миллионная часть молекул пробы. В результате ионизации первоначально образуется радикал-катион, имеющий почти такую же массу, что и исходная молекула (см. табл. 3.29).

Ввиду того, что масса электрона значительно меньше массы молекулы, энергия последовательного движения последней в результате соударения и ионизации возрастает незначительно. В то же время кинетическая энергия электрона вполне достаточна для того, чтобы резко увеличить потенциальную энергию образования иона — в первую очередь по каллобонильную и эригидильную этилалкильные (см. раздел 3.3.1). В результате ион обычно диссоциирует на радикал, фрагментацию. Образующиеся *дочерние ионы*, как правило, обладают меньшей массой, чем исходная молекула. Основные пути фрагментации ионизированной молекулы АВ изображены ниже.



Точка гомеонизирует ионизированный электрон.

Обычно масс-спектрометр способен регистрировать лишь положительно заряженные ионы. Отрицательные ионы (а тем более нейтральные радикалы и молекулы) не регистрируются.

В ходе ионизации в результате различных столкновений могут образовываться и частицы с массой больше исходной молекулы, чем у исходной молекулы (M). Очень часто в результате протонирования образуются значительные количества частицы с массой M + 1 (уравнение (3.113)).

На рис. 3.115 приведен масс-спектр нитробензола. В нем присутствует пик *мажорантного* тона M<sup>+</sup> с массой 123. Как очень часто бывает, он не является самым интенсивным. Самый интенсивный пик (*мажорантный базис*) с m/z = 77 соответствует фрагменту, образовавшемуся в результате отщепления нитрогруппы. В масс-спектрах интенсивность пиков обычно нормируют, принимая интенсивность базисного пика за 100%.

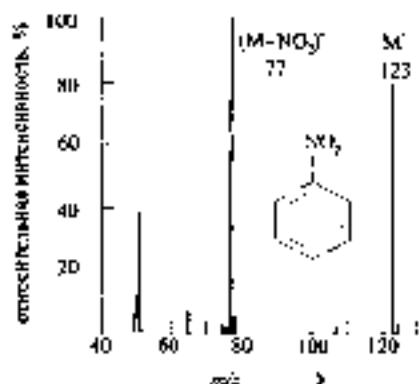


Рис. 3.115. Масс-спектр нитробензола при ионизации микроволновым лазером.

Как видно из рис. 3.115, в спектре присутствуют и пики с массовыми числами более высокими, чем у исходной молекулы. В данном случае это пики *метастабильных* промежуточных молекул. Так, пик с  $m/z = 124$  соответствует молекулярному иону, содержащему изотоп <sup>13</sup>C. В табл. 3.30 приведены относительные содержания изотопов различных элементов. Фтор, фосфор и кадм 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, %
<sup>1</sup> H	1,0078	100
<sup>2</sup> H	2,0141	0,015
<sup>10</sup> B	10,0129	24,668
<sup>11</sup> B	11,0093	74,9
<sup>12</sup> C	12,0000	100
<sup>13</sup> C	13,0034	1,12
<sup>14</sup> N	14,0031	100
<sup>15</sup> N	15,0001	0,366
<sup>16</sup> O	15,9949	100
<sup>17</sup> O	17,9992	0,240
<sup>28</sup> Si	27,9769	100
<sup>29</sup> Si	28,9765	5,110
<sup>30</sup> Si	29,9738	3,381
<sup>32</sup> S	31,9721	100
<sup>33</sup> S	32,9715	0,759
<sup>34</sup> S	33,9679	4,233
<sup>35</sup> Cl	34,9689	100
<sup>37</sup> Cl	36,9659	32,499
<sup>79</sup> Br	78,9183	100
<sup>81</sup> Br	80,9163	97,940

Ионизация электронным ударом приводит к различным способам фрагментации. 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 «отпечатком пальца». Однако сложность спектров может быть столь велика, что идентифицировать отдельные фрагменты не удается. Кроме того, при интенсивной фрагментации может вообще не наблюдаться молекулярный пик — важнейший источник информации о составе молекулы.

### Химическая ионизация

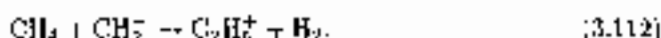
Еще одним способ ионизации основан на взаимодействии молекул пробы с ионами газа-реагента. Этот способ называется химической ионизацией. По степени распространенности он занимает второе место.

В методе химической ионизации пары анализируемой пробы газифицируются с избытком (100–10000-кратным) газа-реагента — обычно метана, а также аммиака, NO или изобутана. Газ-реагент ионизируется с помощью электронного удара. Обычно пробы проводят так, чтобы образовывались положительно заряженные ионы. Для определения вещества с высоким сродством к электрону можно использовать и отрицательные ионы. Ввиду того, что газ-реагент находится в большом избытке, кетодетектированной ионизации молекул пробы обычно не наблюдается.

При использовании метана в результате ионизации первоначально образуются главным образом ионы  $\text{CH}_4^+$  по реакции



В небольших количествах образуются также ионы  $\text{CH}_3^+$  и  $\text{CH}_2^+$ . Затем в результате вторичных процессов могут образоваться и другие крайне реакционноспособные частицы, например,  $\text{CH}_3^+$  или  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ :



Последующая ионизация молекул исследуемого вещества XH может происходить за счет переноса протона



или гидрид-иона:



В первом случае в масс-спектре наблюдается пик  $(M+1)^+$ , во втором —  $(M-1)^+$ . Очень часто к молекуле исследуемого вещества присоединяется или  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , в результате чего наблюдается пик  $(M+29)^+$  (квазимолекулярный пик).

На рис. 3.116 приведены два масс-спектра глицерина, полученные в жестких (электронный удар) и мягких (химическая ионизация) условиях.

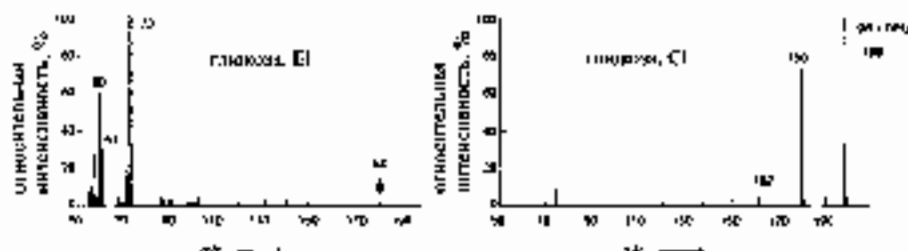
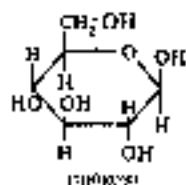


Рис. 3.116. Сравнение масс-спектров глицерина, полученных методами электронного удара (слева) и химической ионизации (справа; газ-реагент — аммиак)



При электронном ударе наблюдается очень сильная фрагментация. Наибольшее наблюдаемое значение  $M$  равно 112 (ион  $C_6H_{12}O_6^+$ ). Базовый пик находится при  $M=73$ . При химической ионизации спектр очень беден пиками. Самый интенсивный пик ( $M=198$ ) 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 квантовомеханического туннельного эффекта. Ионизация происходит на так называемом эмиттере, которым служит ультрамаленькая проволочка, покрытая пирамитическим углеродом. Частицы углерода образуют на поверхности проволочки микроконические острия, увеличивающие локальную напряженность поля и тем самым способствующие ионизации. Полевой ионизации присущи те же самые способы конгломерации. При ее применении к образцам в форме микроточек невелика, и спектр достаточно прост и содержит молекулярный пик.

### Десорбционные методы ионизации

Десорбционные методы являются незаменимыми для исследования биологических веществ с молярными массами порядка 10000. В этих методах ионизирующая подложка непосредственно твердая или жидкая проба без ее предварительного ионирования. Масс-спектры крайне просты и в предельном случае вообще состоят только из молекулярного пика. В настоящее время для ионизации все шире используют лазеры, например,  $UV$ -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 — лазерную десорбцию и бомбардировку быстрыми атомами.

### Полевая десорбция

Как и в методе полевой ионизации, пробу ионизируют на эмиттере под действием высокой напряженности. 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.

### Бомбардировка быстрыми атомами

В этом методе для ионизации используют высокоэнергетические атомные пучки, например, Хе или Au. Пробу, находящуюся в конденсированном агрегатном состоянии, помещают в ионизатор непосредственно или в виде раствора например, в глицерине. Бомбардировка пробы приводит к образованию позитивно и отрицательно заряженных ионов, которые в результате процесса десорбции отщепляются от поверхности.

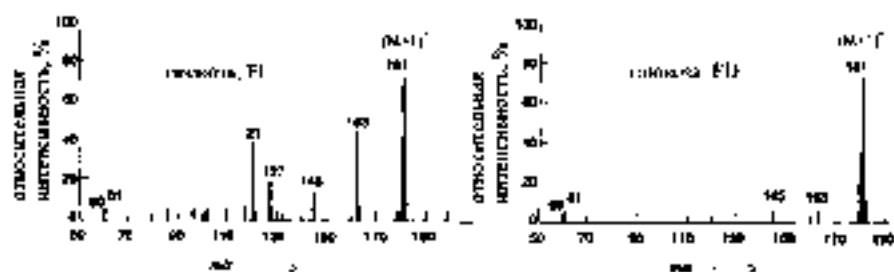


Рис. 3.117. Сравнение масс-спектров глицерола, полученных методами ионной выжигания и ионной десорбции

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 осколки могут рекомбинировать, вновь образуя исходный молекулярный ион.

Метод бомбардировки быстрыми атомами применим для исследования высокомолекулярных (молярная масса до 3000) и термически 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. Истинным индикатором служит положение молекулярного пика  $M^+$  или его прилегающих пиков  $(M+1)^+$ ,  $(M-1)^+$ , а также квазимолекулярных пиков. При использовании жестких методов ионизации таких, как электронный удар, положение молекулярного пика необходимо обязательно подтвердить, используя другие способы ионизации.

### Установление brutto-формулы вещества

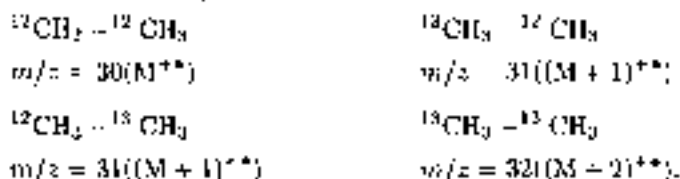
При наличии масс-спектрометров высокого разрешения (с двойной фокусировкой) brutto-формулу соединения можно установить непосредственно. Предположим, что в масс-спектре высокого разрешения для молекулярного пика вещества найдено массовое число, равное 120,170,10,005. Расчеты с использованием точных значений атомных масс элементов показывают, что этим веществом может быть бициклический  $C_7H_8N_2$  ( $M = 120,169$ ), но не ациклический  $C_7H_8O$  ( $M = 120,096$ ). Для установления brutto-формулы существуют специальные таблицы с точными значениями атомных масс всех возможных соединений, состоящих из атомов C, H, N, O. Важным правилом является так называемое «золотое правило». Оно



гласит, что если молярная масса вещества (округленная до целого) нечетна, то его молекула содержит нечетное число атомов азота.

При интерпретации масс-спектров широкого 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 этила. В соответствии с содержаниями отдельных изотопов отношение интенсивностей пиков  $^{12}\text{C}_n\text{H}_m$  и  $^{13}\text{C}_n\text{H}_m$  составляет 100 : 1,1 (см. табл. 3.30). Для этана возможны следующие изотопно замещенные молекулы:



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 сложными биномиальными разложениями

$$(a + b)^n, \quad (3.115)$$

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 отношение 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  $10^{-16}$  с. Время, затрачиваемое на прохождение иона от источника ионизации до детектора, составляет не менее  $10^{-8}$  с. За это время из исходного иона может образоваться множество осколочных ионов-фрагментов. Процессы фрагментации подчиняются 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 характерным значением массы (табл. 3.31). С другой - ионы, обладающие характерным соотношением разности между массой молекулярного пика и соответствующей массой. Такие ионы возникают в результате отщипывания от исходного пика  $M^+$  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 отщипыванием одного и того же структурного фрагмента. Так, для насыщенных алифатических углеводородов наблюдаются «алкильные серии» вследствие последовательного отщипывания фрагмента  $CH_2$  ( $m/z = 14$ , рис. 3.119).

Рис. 3.119. Масс-спектр n-декана, возникновение серийный характер расположения осколочных пиков вследствие отщипывания фрагментом  $C_nH_{2n-1}^+$ .

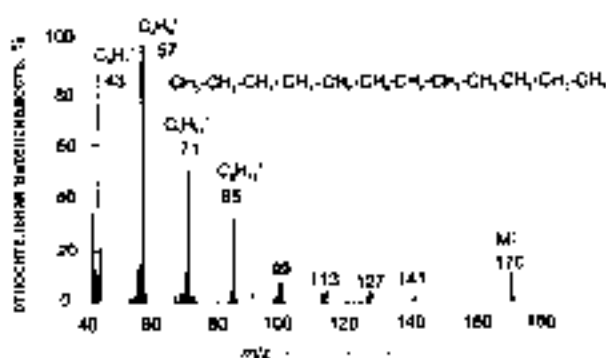


Таблица 3.31. Важнейшие осколочные ионы с характерными значениями масс.

Массовое число	Фрагмент	Предположительная структура
29	$CH_3O^+$ $C_2H_5^+$	O-содержащие алкильные группы
39	$NO^+$ $CH_2 = NH_2^+$	нитросоединения амины
31	$CH_2 = OH^+$	алкоholes, простые эфиры
33	$HS^+$	тиолы
35/38	$HCl^+$	Cl-содержащие
39	$C_6H_5^+$	бензольные, гетероциклические

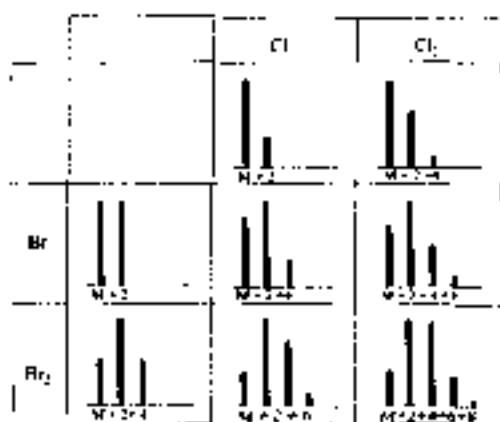


Рис. 3.118. Распределение интенсивностей молекулярных пиков для различных чисел атомов хлора и брома.

Продолжение табл. 3.31.

13	$\text{C}_2\text{H}_7^+$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$	алильные группы алильные группы
14	$\text{CO}_2^+$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$	(продукт разложения пробы) амины
15	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{H})=\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2^+$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ $\text{C}_2\text{H}_5^+$	альдегиды метиловые простые эфиры карбоновые кислоты тиолы, тиоэфиры
16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$	тиолы, тиоэфиры
17	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}^+$	тиолы, тиоэфиры
51	$\text{C}_3\text{H}_7^+$	ароматические соединения
65	$\text{C}_4\text{H}_7^+$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CO}^+$	кетены, диалкилены циклические
67	$\text{C}_4\text{H}_9^+$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}^+$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}^+$	алильные группы кетены никельянолы
55	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2^+$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}=\text{CH}_2^+$	альдегиды имины
59	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{OH}^+$	алькоголы, простые эфиры
60	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})_2^+$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{NH}^+$	карбоновые кислоты нитрилы
61	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$	тиолы
66	$\text{C}_3\text{H}_7^+$	бензиловые группы
69	$\text{C}_3\text{H}_9^+$	алкены, циклоалканы
71	$\text{C}_3\text{H}_7^+$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$	алильные группы пропальдегиды, эфиры, алифатические кислоты
72	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{NH}_2^+$	амины
73	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$	карбоновые кислоты, простые эфиры, алканылы
74	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}^+$	триметилсилильные группы
77	$\text{C}_4\text{H}_9^+$	алильные соединения
79/81	$\text{C}_4\text{H}_9^+$	В-содержащие
80	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$	производные пиридина
81	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$	алильные группы
85	$\text{C}_6\text{H}_5^+$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$	алильные группы производные тетрагидрофурана
86	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{H})-\text{NH}_2^+$	амины
89	$\text{C}_7\text{H}_7^+$	гетероциклические соединения
91	$\text{C}_7\text{H}_7^+$	бензиловые группы
92	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}^+$	алиларидины
91/93	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$	алькалоиды
94	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$	-эфиры, эфиры

Окончание таб. 3.31.

97	$C_5H_5N^+$	алкилпирролидин
99	$C_7H_7^+$	алкильные группы
	$C_6H_5O_2^+$	кетены
105	$C_8H_7^+$	алкилбензолы
	$C_6H_5CO^+$	бензольные группы
121	$C_6H_5O^+$	кислоты, фенолы

Таблица 3.32. Высшие осколочные ионы с характерными элементными разностями  $m/z$ 

$[M - X]^{+*}$ , $[M' - X]^{+*}$	$X$ , $X^*$	Предположительная структура
M-14	$CH_2$	альфа-олефины
M-16	O	нитро-, оксидированные соединения
	$NH_2$	аммины
M-17	OH	O-содержащие
	$NH_3$	аммины, амины
M-18	$H_2O$	спирты, кетоны, альдегиды
M-19	F	F-содержащие
M-20	$HF$	F-содержащие
M-26	$C_2H_2$	ароматические соединения
M-27	$HCN$	N-гетероциклы, нитрилы
M-28	$C_2H_4$	O-гетероциклы, фенолы
	CO	кислоты, алкилены
M-29	CHO	ароматические альдегиды, фенолы
	$C_2H_6$	парафины, циклоалканы
M-30	$C_2H_8$	алкильные группы
	NO	нитроформальные соединения
	$C_2H_4O$	метоксикарбены
M-31	$COCH_3$	метилэтер сложные эфиры
M-32	S	S-содержащие
M-33	HS	S-содержащие
M-34	$H_2S$	тиолы
M-36	$HCN$	CN-содержащие
M-41	$C_2H_5$	предельные сложные эфиры
M-42	$C_2H_5CO$	ацетилкарбонил
	$C_3H_6$	пропильные группы
M-43	$C_3H_7$	алкильные группы
	$CCl_3O$	трихлорэтер
M-44	$CO_2$	сложные эфиры, алкилены
M-45	$C(O)H$	карбонильные кислоты
M-46	$NO_2$	нитроароматические соединения
M-47	$NO_2$	нитросоединения

Окончание таб. 3.32.

M-57	$C_2H_2$	бутиловые сложные эфиры
	$C_2H_5CO$	ацетоны
M-60	$CH_3COOH$	эфиры
M-64	$SO_2$	сульфонаты
M-79/81	Br	Br-содержащие
M-90	$C_6H_5O$	фенокси-группы
M-127	I	I-содержащие

### Качественный анализ

При идентификации веществ с помощью масс-спектрометрии исходят из того, что характер фрагментации неизвестного вещества и соединения предположаемой структуры одинаков, а спектры получены в близких экспериментальных условиях.

Первое из этих допущений не всегда оправдано. Кроме того, характер фрагментации сам по себе не позволяет различить стерические или топологические изомеры, а зачастую и несколько близко родственных соединений различного состава, но сходной структуры. Многие эксперименты тоже часто наменяются в широких пределах.

Несмотря на это, сопоставление экспериментального и близлежащего 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. Существующие *библиотеки масс-спектров* 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 качественный, так и элементный количественный анализ.

*Ведомственный анализ* осуществляют обычно в сочетании с хроматографическим разделением. Чаще всего для этого используют газовую хроматографию. В ходе хроматографического процесса регистрируют по времени интенсивность какого-либо пика с определенным массовым числом. В результате получается зависимость сигнала детектора от времени, как и в любом другом виде хроматография. 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 5.5).

Отметим, что комбинация методов разделения и масс-спектрометрического определения возможно и в форме так называемой *гибридной масс-спектроме-*

мрии. Здесь наблюдателями используются 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 идейном отношении метод tandemной масс-спектрометрии очень похож на хромато-масс-спектрометрию.

Для количественного анализа можно использовать и масс-спектр как таковой. Для этого следует выбрать некоторый пик, принадлежащий определяемому компоненту, и измерить его интенсивность. Для исключения влияния условий эксперимента используют эквивалентные стандарты — обычно жидкотонную разновидность определяемого вещества или его гомолог. При перекрывании пиков можно использовать математические методы анализа многокомпонентных смесей (раздел 6.3).

Непосредственно определение концентраций масс-спектрометрическими методами используют, например, для определения содержания углеводов  $C_1$ ,  $C_2$  или спиртов  $C_1$ ,  $C_2$  в газowych смесях. Погрешность определения составляет 2–10%.

Элементный анализ осуществляют путем ионизации образца в электрической искре, индуцированно созданной в воздухе или тлеющем разряде (раздел 3.2.2). При искровой ионизации образцы применяют масс-анализатор с двойной фокусировкой геометрии Магстауха-Пирсона (рис. 3.113). Этим методом анализируют главным образом твердые образцы. При использовании ИСП для 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 массовыми числами начиная от 3) с пределами обнаружения от 0,1 до 10 частей на миллиард. Для элементного анализа наиболее достаточно различимы 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 переходе компоненты пробы в радиоактивное состояние (активацию) под действием облучения — главным образом потоком нейтронов. Вместо нейтронов можно использовать и заряженные частицы — ядра водорода, дейтерия или гелия. Измерение интенсивности наведенного радиоактивного излучения лежит в основе количественного активационного анализа.

Наконец, можно измерить радиоактивность образца, в который предварительно добавлено определенное количество радиоактивного вещества. Важнейшим из методов этой группы является метод изотопного разбавления, применяемый главным образом при определении следовых содержаний.

Методы, основанные на измерении радиоактивности одного определенного компонента, называются *радиометрическими*. Для их реализации достаточно лишь простого детектора радиоактивности. Более сложное оборудование, например,  $\gamma$ -спектрометры применяется в *радиоспектрально-химических* 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 ультрамалых количеств.

## Теоретические основы

Ядерно-физические методы анализа основаны на протекании *ядерных реакций* с участием определенных изотопов того или иного элемента. С определенными 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 нуклона. Этот распад сопровождается испусканием электромагнитного излучения (рентгеновских или  $\gamma$ -лучей) или потоков заряженных частиц ( $\alpha$ ,  $\beta$ -частицы).  $\beta$ -частицы представляют собой электроны или позитроны. Испускание как фотонов, так и заряженных частиц может быть положено в основу методов химического анализа.

### Распад радионуклидов

Рассмотрим процесс распада радионуклидов начнем с  $\alpha$ -распада.  $\alpha$ -частицы представляют собой ядра  ${}^4_2\text{He}$  с массой 4 а.е.м. и зарядом +2. Они образуются лишь в ходе распада достаточно тяжелых (с атомными номерами свыше 60) ядер. Например, распад ядра урана-238 протекает по уравнению



Одновременно с  $\alpha$ -частицей часто выделяется и  $\gamma$ -квант.

Возникающая в результате радиоактивного распада  $\alpha$ -частица достаточно быстро срывает от атомов окружающих веществ два электрона и превращается в нейтральный атом гелия. Ввиду большой массы и заряда проникающая способность  $\alpha$ -частиц невелика. Поток  $\alpha$ -частиц является низкоэнергетическим или характеризуется распределением энергий в достаточно узком диапазоне.

В ходе  $\beta$ -распада масса ядра остается неизменной, а атомный номер (заряд ядра) изменяется на единицу. При испускании *электронов* ( $\beta^-$ -частица) одновременно испускается и антинейтринно  $\bar{\nu}$ :

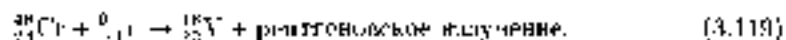


Испускание *позитронов* ( $\beta^+$ -частица) сопровождается испусканием нейтринно  $\nu$ :



Нейтринно и антинейтринно практически не взаимодействуют с веществом и поэтому не имеют никакой практической ценности для химического анализа.

Электронны участвуют еще в одном виде ядерных превращений, который называется *K-захватом*. Примером может служить следующая реакция:



Во время захвата в ходе подобных ядерных реакций атом (в данном случае ванадий) имеет электронную конфигурацию на одном из внутренних энергетических уровней (чаще всего на *K*-уровне). Эти состояния являются неустойчивыми. Поэтому ввиду ядерных превращений происходит переход электрона на ближайший свободный вакантный с принципа наиболее 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  $\alpha$ -излучения,  $\beta$ -излучение характеризуется распределением энергий частиц в широком диапазоне. Поскольку масса  $\beta$ -частиц значительно меньше, чем  $\alpha$ -частиц, проникающая способность  $\beta$ -излучения гораздо выше. Помимо этого,  $\beta$ -излучение сильно рассеивается в окружающей среде.

При ядерных превращениях могут испускаться и электромагнитные кванты ( $\gamma$ -излучение). Это происходит в тех случаях, когда ядро, первоначально образовавшееся в ходе ядерной реакции, находится в возбужденном состоянии. При переходе такого ядра в не возбужденное состояние выделяется  $\gamma$ -квант подобно тому, как при переходе электрона в более низкое по энергии состояние - рентгеновский квант.

Основные механизмы взаимодействия  $\gamma$ -излучения с веществом окружающей среды сводятся к следующему. *Низкоэнергетические*  $\gamma$ -кванты отдают свою энергию почти эквивалентно в результате фотоэффекта (см. рис. 3.37). Для  $\gamma$ -квантов средней энергии (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 ( $> 1,02\text{ МэВ}$ )  $\gamma$ -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 свободная ядерная энергия локализуется на выбивании в окружающее пространство одного из внутренних электронов атома (аналогично фотоэффекту, раздел 3.2.3). Вольканная 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  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада,  
 $N$  — число ядер радионуклида.

Произведение  $A = \lambda N$  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 малых долей секунды до многих 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 *киюри* (Ки):  $1 \text{ Ки} = 3.70 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$ . 1 Ки в точности равен активности 1 г чистого 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 будут отличаться от *распределения Пуассона*. Это следует учитывать при выборе интервала отсчета для измерения радиоактивности (см. раздел 6.1). Для количественного анализа измеренные значения скорости счета следует корректировать на величину фоновой сигнала. Фоновая радиоактивность может быть обусловлена наличием в анализируемых количествах радио или других радиоактивных веществ, образующихся под действием космических лучей.

## Измерение интенсивности радиоактивного излучения

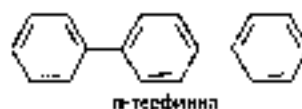
Для измерения радиоактивности используют детекторы, активно применяемым для измерения интенсивности рентгеновского излучения (раздел 3.2.3). Они делятся на газоразрядные, сцинтилляционные и полупроводниковые.

*Газоразрядные детекторы* (пропорциональные счетчики Гейгера — Миллера) особенно удобны для измерения  $\beta$ -активности. В этом случае эффективность счета составляет почти 100%. По отношению же к  $\gamma$ -квантам эффективность таких детекторов порядка 1%. Недостаток газоразрядных детекторов — значительная инерционность. Для измерения  $\alpha$ -активности газоразрядные детекторы снабжают окном из специального материала, чувствительного к  $\alpha$ -частицам.

**Сцинтилляционные детекторы** характеризуются значительно более высоким быстродействием, чем счетчики Гейгера – Мюллера. Для регистрации различных видов излучения существуют различные сцинтилляционные материалы  $\alpha$ -частицы чаще всего регистрируют с помощью детекторов на основе кристаллов ZnS, активированных серебром.  $\beta$ -частицы можно регистрировать при помощи жидких детекторов, например, растворов *p*-терфенила в бензоле. Для  $\gamma$ -излучения применяют детекторы тех же типов, что и в РФА, например, на основе кристаллов NaI/Tl.

**Полупроводниковые детекторы** можно использовать для регистрации всех видов радиоактивного излучения.

При взаимодействии с частицами, 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 высокой сложности. Интегральные анализаторы регистрируют все импульсы с величиной, превышающей заданное пороговое значение. Измерив избыток порога, можно получить картину распределения импульсов по энергии. Это же распределение можно получить и с помощью дифференциальных анализаторов. Они работают по классическому принципу: каждый канал (их общее число составляет от 128 до 4096) такого анализатора настроен на некоторый достаточно узкий диапазон ширины импульсов.

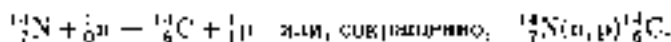


## Практическое применение

### Измерение естественной радиоактивности

Для определения содержания ряда элементов можно использовать радиоактивные изотопы их природных радионуклидов. Необходимые предпосылки состоят в рентабельности изотопного состава и радиохимической чистоте природных элементов. Таким способом можно, например, контролировать содержание калия в пещерах и материалах калийных производств (предел обнаружения порядка 300 мкг К) для оценивать радиоактивный фон на заводах по переработке урана по величине активности одного из продуктов его распада – радона.

Измерение естественной радиоактивности применяют и для определения возраста геологических и археологических объектов. Важнейший метод, применяемый для этой цели, – радиоуглеродный. В его основе лежит реакция образования радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$



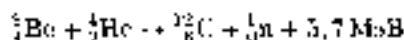
В результате этой реакции из атмосферного азота каждую секунду образуется приблизительно 25 000 атомов  $^{14}\text{C}$  на один квадратный метр поверхности Земли. В областях, постоянно контактирующих с атмосферным  $\text{CO}_2$  (в частности, в живых организмах), соотношение  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  остается постоянным ввиду непрерывно протекающего изотопного обмена. Для объектов, утративших контакт с биосферой, это равновесие прекращается, и содержание  $^{14}\text{C}$  начинает непрерывно уменьшаться. Таким образом, имея исходное ( $N_0$ ) и текущее ( $N$ )

значения отношения  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ , а также период полураспада  $^{14}\text{C}$ , можно, в соответствии с уравнением (3.121), оценить возраст объекта.

### Нейтронно-активационный анализ

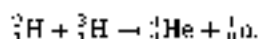
Для активации образца чаще всего используют поток нейтронов. Основным источником нейтронов служит *ядерный реактор*. Наряду с этим можно использовать и некоторые радионуклиды, а также ускорители заряженных частиц.

Из радионуклидов применяют обычно трансураниевые элементы, например, калифорний-252 с периодом полураспада 2,6 года. Можно применять и смесь  $\alpha$ -излучателя (плутоний, америций) с бериллием. При облучении бериллия  $\alpha$ -частицами происходит ядерная реакция



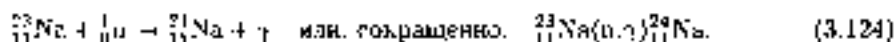
с выделением нейтрона.

В ускорителях образование нейтронов может происходить в результате многих ядерных реакций, например, между ускоренными янами дейтерия и ядрами трития, адсорбированных на титане:



Пройдя через такие материалы, как вода (обычная или тяжелая) или парафин, быстрые нейтроны ( $\epsilon$  энергией в несколько МэВ) вследствие упругого рассеяния замедляются до энергий порядка 0,04эВ. Такие нейтроны, называемые *тепловыми*, главным образом и используют в активационном анализе. Однако для активации легких элементов — N, O, F, Si — необходимы как раз быстрые ( $\epsilon$  энергиями до 14 МэВ) нейтроны, получаемые непосредственно в ускорителях.

Период полураспада нейтрона составляет около 12,5 мин. Продуктами распада нейтрона являются протон и электрон. Отсутствию у нейтрона электрического заряда обличают при проникновении в высокозарядное атомное ядро. В результате *защелки мейттона* масса ядра увеличивается 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 толщины пиннока нейтронов  $\Phi$ , сечения ядра  $\sigma$  и так называемого *коэффициента замедления*  $S$ . Таким образом, с учетом соотношения (3.123) скорость счета облученного образца составляет

$$R = N\Phi\sigma\delta S. \quad (3.125)$$

Анализруемую 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  $sr$ ) определяется только числом активированных ядер  $N$ . Поэтому

массы определяемого элемента в анализируемой пробе равна

$$m_x = \frac{R_x}{R_{x,m}} \cdot m_{\text{проб}}. \quad (3.126)$$

При помощи нейтронно-активационного анализа можно определять 69 элементов, включая изотопные смеси. Препараты образующая лежат в диапазоне от 200 пико для герма до  $5 \cdot 10^{-6}$  мкг для европия. Они зависят как от характеристик конкретной ядерной реакции, так и от возможностей детектирования излучений. Относительная погрешность результата анализа обычно составляет порядка 10%, в отдельных случаях - порядка 1%.

Пробоподготовка перед облучением может сводиться лишь к запаковке пробы в образцы сравнения и капсулы - из тефлона, полиэтилена или кварца. После облучения может потребоваться разделение компонентов с помощью экстракции, осаждения или хроматографии.

Серьезными недостатками активационных методов анализа являются необходимость использования весьма дорогостоящего оборудования и работы с радиоактивными материалами. Следует применять все необходимые средства защиты от излучения и строго соблюдать все требования техники безопасности. При работе с долгоживущими радионуклидами дополнительным недостатком является большая длительность регистрации сигнала из-за малых скоростей счета.

Активационный анализ широко используют в кристаллицистике для определения ультрамалых содержаний элементов, например, в образцах воды, образцах бумаги. Определение сверхмалых содержаний элементов бывает необходимо и при решении вопросов 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  $m_0$  равна  $R_0$ , а масса определяемого компонента в пробе равна  $m_x$ . После смешения пробы с метки масса компонента составит  $m_0 + m_x$ , а скорость счета - по-прежнему  $R_0$ . Легко видеть, что если для части пробы, содержащей массу компонента  $m_x$ , измеренная скорость счета составляет  $R_M$ , то

$$m_x = \frac{R_0}{R_M} \cdot m_0 = m_0. \quad (3.127)$$

При использовании метода изотопного разбавления во многих случаях вместо выделения определяемого компонента не требуется. Этим методом можно определять смеси 30 элементов, а также органические и биогенные вещества в малых количествах - инсулин, пептиды, витамин В<sub>12</sub> (в последнем случае удобно использовать изотопную метку <sup>14</sup>C). Метод изотопного разбавления во многих случаях успешно конкурирует с активационным.

Важнейшее достоинство метода изотопного разбавления - возможность определения отдельных химических форм элемента. Например, для определения хро-

матов в смеси с  $\text{Cr}^{3+}$  в пробу вводят меченый ион  $^{51}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и отделяют хроматы от  $\text{Cr}^{3+}$  осаждаемым в виде  $\text{BaCrO}_4$  в щелочнощелочной 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. Bonman, *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. Bück, *IR-Spektroskopie - eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 1990.  
 H.H. Perkampus, *UV-VIS Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer, Berlin, 1986.  
 D.A. Burns, E.W. Ciurzak, *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. Hesse, H. Meier, B. Zerb, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 4. Auflage, 1991.  
 H. Erieholm, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.  
 E. Schröder, *Massenspektrometrie, Begriffe und Definitionen*, Springer, Berlin, 1991.

### *Разделы 3.6. Ядерно-физические методы*

- H. Naumer, 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 количества вещества является одним из важнейших приемов аналитической химии. Все электрохимические измерения проводятся с использованием электрохимической ячейки — раствора, в который погружены на известной мере два электрода. На электродах происходит 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 количественную точку определяют электрохимическими способами.

Другой вид классификации электрохимических методов (число которых очень велико) основан на том, протекает ли в ходе анализа через ячейку электрический ток или нет. Потенциометрические методы основаны на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока. Как и любые другие электрохимические методы, они делятся на прямые (например, pH-метрия) и косвенные (потенциометрические титрования). Если же через ячейку протекает электрический ток (протекание процесса электролиза), то для химического анализа можно использовать зависимость силы тока от напряжения. Соответствующие методы называются вольтамперометрическими (в частном случае, при использовании ртутного капельного электрода — *вольтамперографическими*). Методы, основанные на измерении напряжения при постоянной силе тока, называются вольтамперметрическими, а на измерении силы тока при постоянном напряжении — амперо-вольтамперметрическими. В любом варианте вольтамперметрический анализ проводят в условиях, когда степень электрохимического превращения определяемого вещества вследствие электролиза пренебрежимо мала. Однако электролиз можно проводить и до полного превращения определяемого вещества. На этом основаны методы *амперограмметриии* и *кулонометрии*. В амперограмметрии для определения содержания вещества применяют количественные продукты электролиза, а в кулонометрии — измерение количества электричества, затраченного на электролиз. Электро-равновесные 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 электролиз подвергают автоматическому регулированию, продукт электрохимического превращения количественно служит реагентом для определения и вещества.

## 4.1. Основы электрохимических процессов

### Электроды и электрохимическая ячейка

Все электрохимические равновесия описываются на приравненных по степени и гетерогенных системах с участием частиц — носителей заряда. Особый интерес в электрохимии электрохимического равновесия как электрические потенциалы фаз, так и химические потенциалы участников процесса в разных фазах различаются.

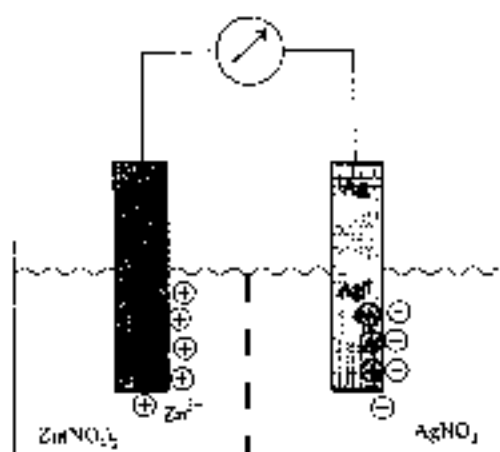


Рис. 4.1. Цинк-серебряная электрохимическая ячейка.

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 обеспечить возможность протекания тока без смешения растворов. В каждый из растворов погружен электрод, изготовленный из соответствующего металла (серебра, цинка). Схематическое устройство такой ячейки изображено на рис. 4.1.

На границах раздела фаз металл-раствор протекают следующие процессы:



Между соответствующими ионами в фазах металла и раствора устанавливается равновесие. Каждая из двух систем, включающих металл и раствор соответствующего иона, называется полуэлементом. Каждый полуэлемент включает в себя две фазы, одна из которых характеризуется электрической, а другая — ионной проводимостью.

На границе раздела фаз полуэлемента происходит электрохимическая реакция с участием компонентов обеих фаз, в результате которой 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  $|/|$  (или  $\equiv$ ), а электролитический контакт двух жидких фаз — символом  $||/||$  (или  $\equiv||$ ). Таким образом, схему рассмотренной ячейки можно представить в следующем виде:



Суммарная электрохимическая реакция, протекающая в ячейке, складывается из двух процессов, происходящих в каждом из полужелонентов:



Направление самопроизвольного протекания этого процесса в стандартных условиях можно определить по величине стандартных электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов соответствующих электрохимических пар (для пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $E^\circ = 0,81 \text{ В}$ , для  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$   $E^\circ = -0,76 \text{ В}$ ).

На каждой из границ раздела фаз  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  и  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  образуется двойной электрический слой. Обусловленная им разность потенциалов называется гальвани-потенциалом. Величину гальвани-потенциала одного отдельного электрода измерить невозможно. Можно измерить только разность двух гальвани-потенциалов, т. е. общее напряжение на электродах ячейки. При отсутствии тока эта разность потенциалов называется равновесной ( $E_{\text{eq}}$ ). Она равна электродвижущей силе (ЭДС), создаваемой ячейкой. Связь между ЭДС и активностями ионов в обоих полужелонентах I и II описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{eq}} = E(\text{I}) - E(\text{II}), \quad (4.4)$$

$$E_{\text{eq}} = E^\circ(\text{I}) - E^\circ(\text{II}) + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{\text{M(I)}} - \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{\text{M(II)}}, \quad (4.5)$$

где  $a$  — активности соответствующих ионов в растворах,

$z$  — стехиометрические коэффициенты для ионов  $z_1$ ,  $F$ ,  $R$ ,  $E$  и  $E^\circ$  имеют тот же смысл, что и в уравнении Нернста (2.125).

При этом все индексы I относятся к правому, а II — к левому полужелоненту.

Величина гальвани- (или, в общем случае, электродного) потенциала одного отдельно взятого электрода (называемого индикаторным), представляется бы для аналитической химии несомненным интересом. Но, поскольку его измерить невозможно, измерения производят 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 ( $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ) и погруженный в водный раствор с активностью ионов  $\text{H}^+$ , равной 1 моль/л. В соответствии с международным соглашением потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль.

$$E^\circ(\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2) = 0,00 \text{ В}. \quad (4.6)$$

Все табличные значения стандартных электродных потенциалов измерены относительно стандартного водородного электрода. Однако практическое применение стандартного водородного электрода имеет ряд существенных неудобств. Поэтому на практике в качестве электродов сравнения обычно используют другие электроды — например, кадмиевый или хлоридсеребряный электроды. Их электродные потенциалы  $E(\text{В})$  постоянны и точно известны. Поэтому при необходимости из величины потенциала  $E_{\text{к}}$ , измеренной относительно электрода сравнения, можно всегда рассчитать соответствующую величину потенциала ( $E$ )



относительно стандартного водородного электрода как

$$E = E_0 + E'(D). \quad (4.7)$$

Рассмотрим классификацию электродов в соответствии с характером протекающих на них электрохимических процессов и их конструктивными особенностями.

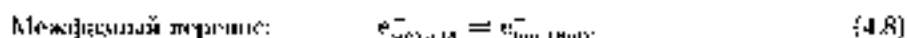
### Классификация электродов

Электроды, на которых протекают окислительно-восстановительные процессы, называются металллическими. 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 платиновый проводник, погруженный в раствор соответствующего состава, например, содержащего ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

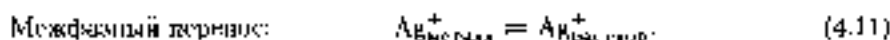
В этом случае суммарная электродная реакция состоит из процессов переноса электронов из металла в раствор и последующего переноса электрона в растворе.



Подобный электрод в принципе возможно себе представить применительно и к другим окислительно-восстановительным системам:  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ ,  $Pb^{4+}/Pb^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $H^+/Cr^{3+}$ ,  $MnO_2$ ,  $H^+/Mn^{2+}$  (две последние системы являются pH-зависимыми).

#### Активные электроды

Роль активных электродов — перенос ионов через границу раздела фаз. Например, для серебряного электрода, погруженного в раствор  $Ag^+$ , имеют место следующие процессы:



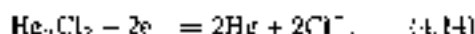
Такие электроды, состоящие из металла, погруженного в раствор собственных ионов, называются электродами первого рода. Например, в ячейке, изображенной на рис. 4.1, имеются два электрода первого рода —  $Ag/Ag^+$  и  $Zn/Zn^{2+}$ .

**Электроды второго рода** — это системы, в которых происходит перенос 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 кадмевый электроды. Они имеют большое практическое значение, поскольку повсеместно используются в качестве электродов сравнения.

В качестве примера рассмотрим принцип работы кадмевый-хлоридного электрода. Кадмевый электрод состоит из ртути, покрытой слоем кадмиевой ( $Hg_2Cl_2$ ) и погруженной в раствор  $KCl$ . Два электрода сравнения, как правило, используются: насыщенный раствор  $KCl$ . Схематически 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 кадмевый-хлоридного электрода определяется следующей электродной реакцией:



Для вывода уравнения, описывающего равновесный потенциал кадмевый-хлоридного электрода, необходимо принять во внимание как собственно ионноэлектродную стадию, так и равновесие осадок-раствор с участием хлорида ртути (II). Поскольку в потенциальноравновесной стадии участвуют ионы  $Hg_2^{2+}$ , то

$$E = E^0(Hg_2^{2+}/Hg) + \frac{RT}{2F} \ln |Hg_2^{2+}| \quad (4.15)$$

Для равновесия осадок-раствор



произведение растворимости равно

$$K_1 = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 10^{-17,96} = 1 \cdot 10^{-18} \quad (4.17)$$

Выразим концентрацию ионов  $Hg_2^{2+}$  из (4.17) и подставим ее в уравнение (4.15), получим уравнение Нернста в виде

$$E = E^0(Hg_2^{2+}/Hg) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_1}{[Cl^-]^2} \quad (4.18)$$

Таким образом, потенциал кадмевый-хлоридного электрода зависит от концентраций хлорид-ионов.

В насыщенном растворе  $KCl$  (рис. 4.2) концентрация ионов  $Cl^-$  составляет 2,83 моль/л. После подстановки всех численных величин в уравнение (4.18) находим потенциал насыщенного кадмевый-хлоридного электрода:

$$E = 0,799 + \frac{0,0592}{2} (-17,96 - 2 \lg 2,83) = 0,242В \quad (4.19)$$

Насыщенный хлоридсеребряный электрод устроен аналогично. Его потенциал равен 0,197В. В общем случае для электрода второго рода на основе малорастворимого соединения



Рис. 4.2. Устройство насыщенного кадмевый-хлоридного электрода.

вторичного электрода  $MCl_n$  можно записать:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg A^+ - \frac{0,059}{n} \lg [Cl^-]^n = E_{\text{пол}} - 0,059 \lg [Cl^-]. \quad (4.20)$$

Подобным же образом действуют электроды второго рода, основанные на образовании растворимых комплексов. Например, комплексов с ЭДТА. Для измерений концентрации аниона ЭДТА  $Y^{4-}$  можно использовать ртутный электрод в присутствии некоторого количества устойчивого комплекса  $Hg^{2+}$  с ЭДТА. Потенциал ртутного электрода в этом случае будет равен

$$E = E^0(Hg^{2+}/Hg) + \frac{RT}{2F} \ln [Hg^{2+}]. \quad (4.21)$$

Равновесие комплексообразования



характеризуется константой устойчивости

$$\beta = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]}. \quad (4.23)$$

Подставив (4.23) в (4.21), получим:

$$E = E^0(Hg^{2+}/Hg) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\beta[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}. \quad (4.24)$$

При этом суммарное уравнение процесса, протекающего на электроде, можно представить в виде



Ввиду высокой устойчивости комплекса  $Hg^{2+}$  с ЭДТА возможно измерять концентрации ионов  $Y^{4-}$  в широком диапазоне даже в присутствии небольших концентраций  $HgY^{2-}$ . Считая эту концентрацию величиной постоянной, можно переписать уравнение (4.24) в виде

$$E = E_{\text{пол}} - \frac{0,059}{2} \lg [Y^{4-}], \quad (4.26)$$

где постоянный член равен

$$E_{\text{пол}} = E^0(Hg^{2+}/Hg) - \frac{0,059}{2} \lg \frac{\beta}{[HgY^{2-}]}. \quad (4.27)$$

Электрод второго рода оппозитного типа можно использовать, например, для определения конечной точки при комплексометрическом титровании с ЭДТА.

## 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.

Каждой из них соответствует определенная микроскопическая модель. В электрохимическом анализе часто применяют перемешиваемые растворы для ускорения переноса ионов вследствие конвекции.

**Миграция** — это движение заряженных частиц под действием электростатического поля. Зависимость скорости движения ионов от напряженности электростатического поля может искажаться результатами анализа, поэтому миграцию 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, оказывается невелика. В водных растворах в качестве инертных электролитов можно использовать растворы  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  или  $\text{KCl}$  в концентрациях 0,1 М или выше. В органических растворителях инертными электролитами могут служить нацело диссоциированные соли, образованные крупными органическими катионами, например, тетрабутиламмоний (рис. 2.26).

**Диффузия** — это процесс переноса вещества под действием разности химических потенциалов. Теоретической основой этого явления является в курсе физической химии. Основные законы, описывающие процесс диффузии, называются законами Фика. В разделе 4.4 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 (катионы: электролиты; многие соли в твердом или расплавленном состоянии), либо ионы могут образовываться в результате растворения электролита вследствие электролитической диссоциации (полезные электролиты: кислоты, органические основания).

В общем случае ионидание в растворе электролита КА, состоящего (реально или потенциально) из катиона  $\text{K}^+$  и аниона  $\text{A}^-$  характеризуется равновесием



с константой диссоциации

$$K_c = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} \quad (4.29)$$

Электрохимическое сопротивление раствора электролита ( $\Omega\text{m}$ ) можно выразить из закона Ома

$$R = \frac{U}{I} \quad (4.30)$$

где  $U$  — напряжение (разность потенциалов), В;  $I$  — сила тока (А).

Величина сопротивления зависит от геометрических параметров проводника: она прямо пропорциональна его длине  $l$  и обратно пропорциональна площади поперечного сечения  $A$ . Величина

$$\rho = \frac{A \cdot R}{l} \quad (\Omega\text{-см}) \quad (4.31)$$

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	$< 10^{-6}$
НСl, 20% раствор	0,76
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30% раствор	0,76
NaCl, 25% раствор	0,21
CaCl <sub>2</sub> , 25% раствор	0,18

Электропроводность растворов электролитов зависит от их концентрации. Поэтому в электрохимии используют такие величины, как мольная  $\lambda_m$  и эквивалентная  $\lambda$  электропроводность (размерности  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{гм}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ):

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (4.33)$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{eq}}} \quad (4.34)$$

Эквивалентная концентрация  $c_{\text{eq}}$  выражается как

$$c_{\text{eq}} = z_+ \nu_+ c = |z_-| \nu_- c = z_+ c,$$

- где  $z_+$ ,  $z_-$  — заряд катиона (аниона),  
 $\nu_+$ ,  $\nu_-$  — стехиометрические коэффициенты,  
 $z_i$  — электрохимическая валентность,  
 $c$  — концентрация вещества в растворе (моль/л).

Мольная и эквивалентная электропроводность определяется величинами подвижностей 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 ионя 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:

$$F_e = z_+ e E \quad (4.36)$$

При движении иона возникает сила вязкого трения, величину которой для сферических частиц можно выразить при помощи закона Стокса:

$$F_R = 6\pi\eta r v, \quad (4.37)$$

где  $r$  — радиус частицы (см),

$\eta$  — 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.

$$v = \frac{F_e e r}{6\pi\eta r} \quad (4.38)$$

Характеристикой движения ионов в электрическом поле, не зависящей от напряженности, является подвижность  $u$ :

$$u = \frac{v}{E} = \frac{z_+ e r}{6\pi\eta} \quad (4.39)$$

Для электролита произвольного состава электропроводность его раствора связана с подвижностями, составляющих его ионов следующим образом:

$$\kappa = eF(z_+ u_+ c + z_- |u_- c) = z_+ e F(u_+ + u_-) \quad (4.40)$$

Подставляя выражение (4.40) в (4.34), получаем связь между эквивалентной электропроводностью  $\lambda$  и подвижностями ионов:

$$\lambda = \frac{\kappa}{z_+ e} = F(u_+ + u_-) \quad (4.41)$$

В соответствии с предложением Колрауша произведения  $F u_+$  и  $F u_-$  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 настолько 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 ( $1-15 \text{ моль/л}$ ) начинает падать. Это явление связано с образованием межкристаллических 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).

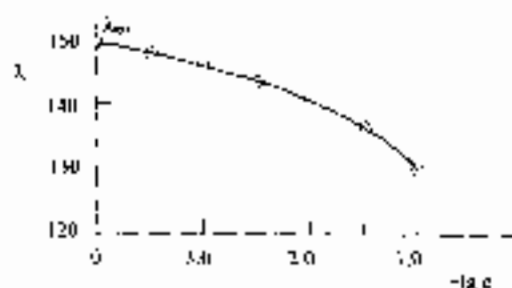


Рис. 4.4. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов сильного электролита (КС) от концентрации.

При бесконечном разбавлении межионные взаимодействия отсутствуют, и подвижности ионов достигают максимальных значений. На рис. 4.4 показано значение эквивалентной электропроводности раствора КСl при бесконечном разбавлении.

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. Эквивалентная электропроводность некоторых ионов при бесконечном разбавлении (18°C).

Катион	$\lambda_{\infty, c}$ $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{экв.}^{-1}$	Анион	$\lambda_{\infty, a}$ $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{экв.}^{-1}$
H <sup>+</sup>	349,8	ОН <sup>-</sup>	197,6
Li <sup>+</sup>	38,7	F <sup>-</sup>	55,0
Na <sup>+</sup>	50,1	Cl <sup>-</sup>	76,3
K <sup>+</sup>	73,5	Br <sup>-</sup>	78,3
Ag <sup>+</sup>	61,9	I <sup>-</sup>	76,8
Mg <sup>2+</sup>	53,5	СНО <sub>2</sub> <sup>-</sup>	67,3
Ca <sup>2+</sup>	59,5	СН <sub>3</sub> СОО <sup>-</sup>	49,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5

Как видно из табл. 4.2, ионы H<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> характеризуются электропроводностью во много раз превышающей электропроводность других ионов. Это объясняется особым, так называемым «стафетным» механизмом переноса заряда этими ионами в водных растворах, заключающимся в серии последовательных актов разрыва и образования водородных связей.

Зависимость эквивалентной электропроводности сильных электролитов от концентрации (рис. 4.4) в области до 0,01 М хорошо описывается законом Коульрауца («законом квадратного корня»):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - k\sqrt{c}, \quad (4.43)$$

Величина константы  $k$  для каждого электролита имеет свое значение.

Для слабых электролитов с изменением концентрации изменяется степень диссоциации. В сильно разбавленных растворах слабые электролиты диссоциируют полностью. С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается.

К слабым электролитам относятся, в частности, органические кислоты и основания, а также некоторые соли —  $\text{FeF}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ .

Для разбавленных растворов слабых электролитов межионные взаимодействия пренебрежимо малы. Отличие электропроводности от предельной (при бесконечном разбавлении) связано в этом случае лишь с неполной диссоциацией. Поэтому степень диссоциации  $\alpha$  равна

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (4.44)$$

Она представляет собой отношение концентрации катиона или аниона электролита к его общей концентрации:

$$\alpha = \frac{[\text{K}^+]}{c} = \frac{[\text{A}^-]}{c}. \quad (4.45)$$

Для слабых электролитов в очень разбавленных растворах между эквивалентной электропроводностью и концентрацией наблюдается приближенная линейная зависимость:

$$\lambda = \lambda_{\infty} + k'c. \quad (4.46)$$

При более высоких концентрациях степень диссоциации слабых электролитов существенно меньше единицы. Удельную электропроводность можно рассчитать (см. уравнения (4.40)–(4.41)) как

$$\kappa = \alpha z_+ c (\lambda_{+ \infty} + \lambda_{- \infty}). \quad (4.47)$$

## 4.2. Кондуктометрия

Метод кондуктометрии основан на измерении *электропроводности* анализируемого раствора. На рис. 4.5 схематически представлены устройство ячейки для точного измерения электропроводности растворов. Эту ячейку выкладывают в качестве одного плеча в комбинационный электрическую схему измерения сопротивления (мостик Уитстона).

Рис. 4.5. Ячейка для измерения электропроводности. Электроды изготовлены из платины, серебра или нержавеющей стали.





Из измерений величины сопротивления ячейки  $R$  можно, в соответствии с уравнениями (4.31) и (4.32), рассчитать удельную электропроводимость:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = GC, \quad (4.48)$$

где  $G = 1/R$  — электропроводность раствора электролита ( $\text{Ом}^{-1}$ );  
 $C$  — молярная ячейка ( $\text{см}^{-1}$ ).

Постоянную ячейки  $C$  находят экспериментальным путем с помощью градуировки. Для этого обычно используют растворы КСl, удельная электропроводность которых при различных концентрациях является постоянной величиной (табл. 4.3).

**Таблица 4.3.** Удельная электропроводность растворов КСl при 18°C.

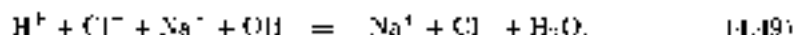
Концентрация, моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,1	1,0
$\kappa$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,11910 \cdot 10^{-2}$	$0,8922 \cdot 10^{-1}$

Чтобы исключить влияние электродов и полупроводящих электродов, к электродам прикладывают переменное напряжение. Следует учитывать, что коэффициент ионизации в этом случае имеет наряду с численной также реактивную и индуктивную составляющую, и сокращать их.

**Метод прямой кондуктометрии** широко используется для контроля протекания химических процессов, например, при производстве бумаги (раздел 7.3). Это также распространённый способ детектирования в жидкостной хроматографии (раздел 5.3). Поскольку электропроводность является универсальным свойством ионов, измерение электропроводности позволяет детектировать любые ионы, выходящие из хроматографической колонки. Наличие аномалию проводимости растворов используют в классической ионной хроматографии (раздел 5.3.2).

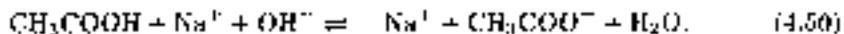
Измерение электропроводности газов при высоких температурах используют для детектирования в газовой хроматографии (раздел 5.2) и в элементном анализе органических веществ (раздел 7.1).

**При кондуктометрическом титровании** (кислотно-основном, осадительном) измерение электропроводности служит для индикации конечной точки титрования. Рассмотрим сначала титрование сильной кислоты (НСl) сильным основанием (NaOH).



Кривая кондуктометрического титрования представляет собой зависимость измеренной электропроводности раствора  $G$  от степени осадительности  $\tau$  (рис. 4.6). Сначала в ходе титрования очень подвижные ионы  $\text{H}^+$  замещаются на менее подвижные ионы  $\text{Na}^+$ , в результате чего электропроводность раствора уменьшается. После точки эквивалентности электропроводность начинает возрастать ввиду того, что в растворе остаются дополнительные ионы, в том числе  $\text{OH}^-$ , обладающие очень высокой подвижностью. В точке эквивалентности наблюдается очень резкое изменение электропроводности.

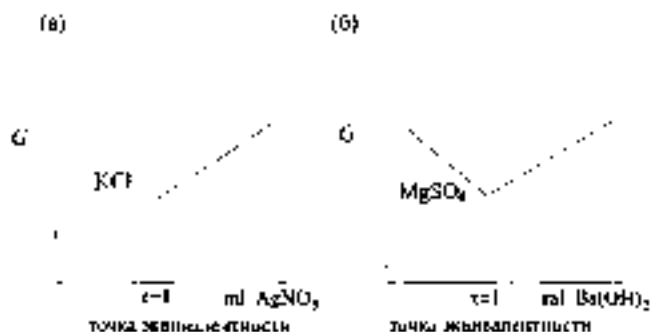
Совсем иным будет ход кривой при титровании слабой кислоты (например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).



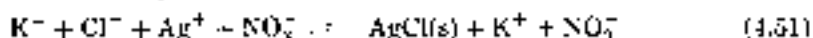
В начальной точке эквивалентности определяется лишь концентрацией свободных ионов  $\text{H}^+$  и ацетат-ионов, образовавшихся в результате диссоциации уксусной кислоты. Ввиду незначительной диссоциации электропроводность ниже, чем для раствора  $\text{HCl}$  той же концентрации. При добавлении  $\text{NaOH}$  электропроводность сначала становится еще ниже ввиду замещения ионов  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Na}^+$ , обладающие меньшей электропроводностью. Однако, поскольку замещение  $\text{H}^+$  на  $\text{Na}^+$  связано также с увеличением степени диссоциации, вскоре электропроводность начинает возрастать. После точки эквивалентности рост электропроводности становится более резким ввиду появления свободных ионов  $\text{OH}^-$ . В целом ход кривой намного более плавный, а излом в точке эквивалентности выражен куда менее резко, чем при титровании  $\text{HCl}$ .

В качестве примеров осадительного титрования с кондуктометрической индикацией на рис. 4.7 (а) приведены кривые титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра, а на рис. 4.7 (б) — сульфат-ионов (в растворе  $\text{MgSO}_4$ ) раствором гидроксидов бария.

Рис. 4.7. Кривые осадительного титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра (а) и сульфат-ионов раствором гидроксидов бария (б) с кондуктометрической индикацией.



При титровании хлорид-ионов до точки эквивалентности электропроводность раствора почти не изменяется, поскольку происходит замещение ионов  $\text{Cl}^-$  на  $\text{NO}_3^-$ , эквивалентные электропроводности которых близки (см. табл. 4.2).



После точки эквивалентности электропроводность возрастает ввиду увеличения в растворе концентраций ионносодержащего пара — ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ .

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 гидроксид магния выпадают в осадок. После точки эквивалентности электропроводность начинает возрастать за счет 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 насыщаемым индикаторным электродом, а другой — электродом сравнения (обычно используют насыщенный каломельный или хлоридсеребряный электрод).

Работаемый общий принцип потенциометрического анализа на примере определения ионы  $Ag^+$  при помощи серебряного индикаторного электрода. Устройство стандартной дуплексной ячейки показано на рис. 4.8.

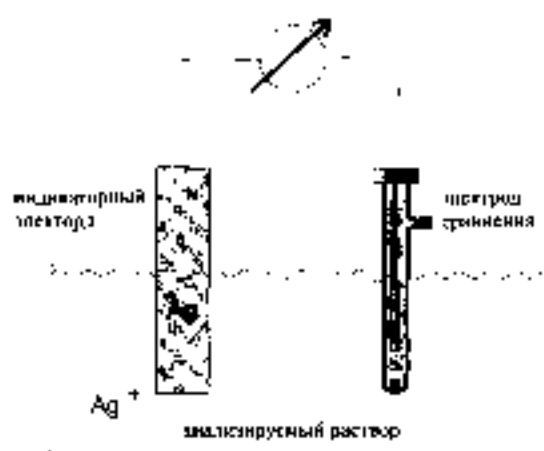


Рис. 4.8. Ячейка для потенциометрического определения  $Ag^+$  с помощью серебряного электрода (электрод сравнения — насыщенный каломельный). Напряжение измеряют вольтметром при отсутствии тока

Измеренное вольтметром напряжение на электродах ячейки в соответствии с уравнением Нернста в общем случае равно

$$E_{cv} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

В данном случае активность восстановленной формы (металлическое серебро) постоянна и может быть принята равной единице, поэтому

$$E_{cv} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Ag^+} \quad (4.53)$$

При комнатной температуре ( $25^\circ C$ ) значение предэкспоненциального коэффициента в уравнении Нернста в данном случае (перенос одного электрона) рав-

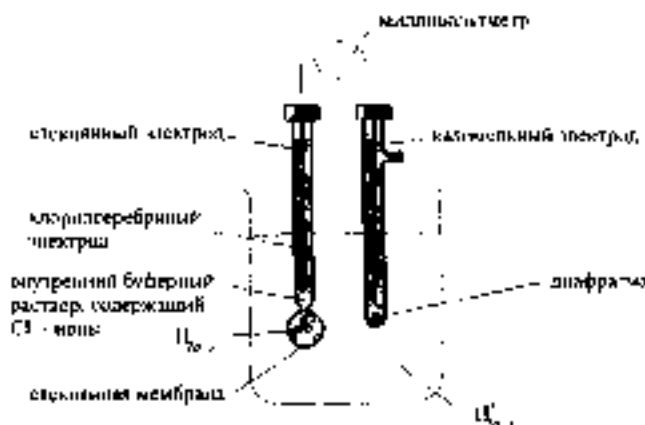
но 59,16 мВ. При переносе двух или трех электронов оно равно, соответственно, 29,5 и 19,7 мВ. Однако случай переноса трех электронов в потенциометрическом анализе практически не встречается.

## 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 толстого стекла и обычно называется стеклянной мембраной. Однако это не мембрана в обычном смысле слова, поскольку она непроницаема для компонентов раствора.

Рис. 4.9. Потенциометрическое измерение pH 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 приближалась к такому обмену, ее следует предварительно вымочить в известном 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

$$E = E_{const} + \frac{RT}{F} \ln a. \quad (4.55)$$

Подставляя численные значения параметров и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, при 25 °C имеем:

$$E(25^\circ C) = E_{const} - 59,16 \text{ pH (мВ)}. \quad (4.56)$$

Величина  $E_{\text{полн}}$  зависит от значения pH внутренней полости раствора, а также от потенциала *используемого* 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* градуировки:

$$E(25^\circ\text{C}) = E_{\text{полн}} - k \cdot 59,16 \text{ pH (мВ)}. \quad (4.57)$$

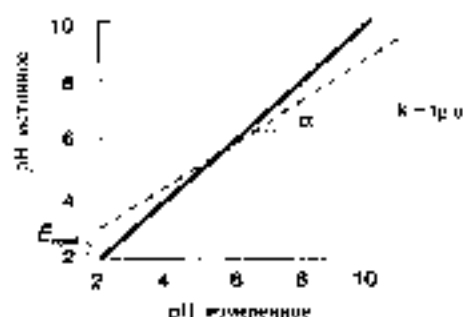


Рис. 4.10. Поправка стеклянного электрода по двум стандартным буферным растворам с pH = 4,01 (фосфатный) и 6,86 (фосфатный)

Для нахождения постоянного члена  $E_{\text{полн}}$  и коэффициента пропорциональности  $k$  (уравнения (4.56), (4.57)) измеряют значения pH стандартных буферных растворов (см. табл. 2.5) с известными значениями pH и сравнивают полученные значения с теоретическими (рис. 4.10). При наличии расхождений между ними прибор контролируют таким образом подстраивают. Необходимо измерять, по крайней мере для стандартных растворов, по крайней мере два значения измеряемых значений pH. Часто градуировку производят по нейтральному фосфатному буферу (pH = 6,86), а второй буфер выбирают в кислой или щелочной области в зависимости от требуемого диапазона pH.

Стеклянные электроды позволяют с высокой точностью измерять значения pH от 1 до 10. На краях этого диапазона pH наклон градуировочной зависимости несколько ниже теоретического. При pH < 1 возникает *кислотная погрешность*, величина которой зависит от сорта стекла, использованного для изготовления мембраны. При pH > 10 электрод становится чувствительным к ионам щелочных металлов, вследствие чего возникает *щелочная погрешность*. Существуют сорта стекла (в частности, на основе  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ), для которых рабочий диапазон pH 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 разработать на их основе электроды для определения этих ионов.

### Ионселективные электроды (ИСЭ)

Специальный электрод для измерения pH является примером широкого класса электродов, называемых ионселективными. Многие ионселективные электроды, применяемые для определения различных ионов, устроены по принципу ионселективного стеклянного. Существуют и другие типы ИСЭ и, в частности, электроды с *краснощелочечной* 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 потенциалов ИСЭ от состава раствора обусловлена равновесиями ионного обмена, комплексобразования, распределения и равновесиями окислительно-восстановительных процессов.

Ионно-селективные 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, поддерживая 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 также являются определение индивидуальных химических форм вещества, например, отдельных степеней окисления или свободных ионов металла в присутствии их комплексов.

Наряду с терминем «ионно-селективные электроды» иногда используют термин «ион-селективные электроды». Этим термином, однако, следует пользоваться с осторожностью и не надо 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 ионно-селективных электродов мы начнем с электродов со стеклосбразными (акристаллическими) мембранами. Они наиболее похожи на стеклянный электрод для определения pH, рассмотренный ранее.

#### *Электроды со стеклосбразными мембранами*

На возможность создания таких электродов, а именно, электродов для определения ионов калия и кальция на основе специальных сортов стекла, мы уже указывали ранее. Повышение селективности стекла к ионам щелочных металлов по отношению к ионам водорода можно достигать, вводя в состав стекла более 1% оксидов алюминия или бора — элементов, у которых координационное число выше, чем степень окисления. При этом в структуре стекла возникают избыточные отрицательные заряды, обеспечивающие возможность обмена с катионами с положительным окислительным зарядом к радиусу. С помощью подобных электродов можно определять целый ряд ионов:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ . Стекло, выходящее особенно высокою селективностью к ионам натрия, содержит 27%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Среди электродов рассматриваемого типа, которые выпускаются серийно, наиболее распространены электроды, селективные к ионам кальция, 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  $\text{LaF}_3$ . Чаще, однако, мембраны изготавливают из порошков, уплотненных преобладающим или единственным

**Электроды с монокристаллическими мембранами.** На основе мембраны из монокристалла  $\text{LaF}_3$  можно создать электрод, обладающий высокой селективностью к фторид-ионам. Устройство такого электрода (а также многих других ИСЭ) похоже на устройство стеклянного электрода для определения pH.

Вместо стеклянного шарика этот электрод имеет мембрану, заключенную в корпус из химически устойчивого материала — пластмасы или тефлона (рис. 4.11).

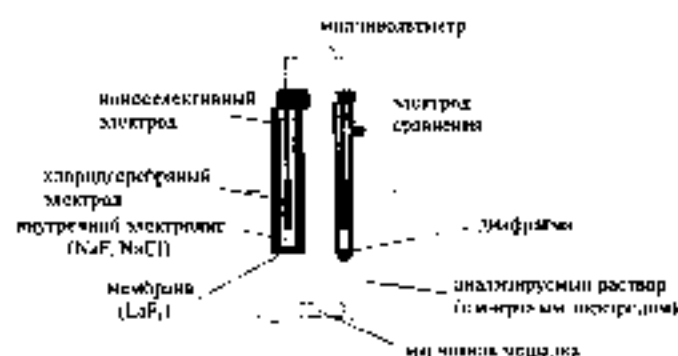


Рис. 4.11. Схема потенциометрической ячейки с ионоселективной мембраной для определения фторидов.

Ионоселективная 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  $CaF_2$ . Внутренний раствор содержит определяемый ион (фторид). Кроме того, он насыщен хлорид-ионами, поскольку в качестве внутреннего электрода сравнения использует 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:

$$E(LaF_2, F^-, 25^\circ C) = E_{const} - 59,16 \lg a_1 = E_{const} + 59,16 pF \quad (4.59)$$

где  $pF = -\lg a_F$ .

Поскольку здесь потенциал определяет анион, второе слагаемое в уравнении Нернста имеет знак «минус» в отличие от аналогичного уравнения (4.56) для стеклянного электрода, чувствительного к катионам ( $H^+$ ).

Селективность электрода на основе  $LaF_3$  чрезвычайно велика. Мешающие влияния других ионов заметно сказываются главным образом в щелочных средах (конкуренция между ионами  $F^-$  и  $OH^-$ ). При  $pH < 5$  чувствительность электрода снижается ввиду образования гидроксилированных 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 потенциал электрода в анализируемом растворе весьма мал. Для



обеспечения постоянства ионной силы (а также величины  $\rho H$ ) 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 освобождения ионов  $F^-$  из прочных фторидных комплексов  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . 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 полукристаллическими мембранами.** Электроды этого типа мы рассмотрим на примере электродов с мембраной на основе  $Ag_2S$ . Сульфид серебра обладает ионной проводимостью, обусловленной наличием ионов  $Ag^+$ . Кроме того, он является весьма малорастворимым соединением ( $K_L(Ag_2S) \sim \sim 10^{-51}$  моль $^{-1}$ ·г $^{-2}$ ). 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 смесей 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 к  $X^-$ . При этом такой чувствительности в том, что в соответствии с уравнением Нернста о равновесии



активность ионов серебра на поверхности мембраны аддитивно связана с активностью иона  $X^-$ . Потенциал такого электрода определяется выражением

$$\begin{aligned} E &= E_{снл} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = \\ &= E_{снл} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_L(AgX)}{a_X} = E'_{снл} - \frac{RT}{F} \ln a_X. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Все виды тип ИС(С) представляют 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 мембранных электродов вместо сульфида серебра можно использовать другие материалы. В частности, проф. Пунтор разработал ряд полукристаллических мембранных электродов на основе гидридов, в которых сульфидсеребряно-полукристаллический сплав — основной компонент мембраны.

### Электроды с жидкими мембранами

Электроды, основу мембраны которых составляет несмешивающаяся с водой жидкость, называются электродами с жидкими мембранами. Первые электроды с жидкими мембранами изготавливались с использованием жидких ионообменных



ков (см. раздел 2.6), удерживаемых в порах полимерной пленки. Типичная конструкция электрода с жидкой мембраной показана на рис. 4.12. Корпус электрода (например, титановый) состоит из двух concentрических отсеков, раствор жидкого ионообменника в органическом растворителе находится во внешнем из них. Ионообменник под действием капиллярных сил притягивает к порам мембраны, изготовленной из гидрофобного ионообменного материала. Мембрана закрывает торец электрода.



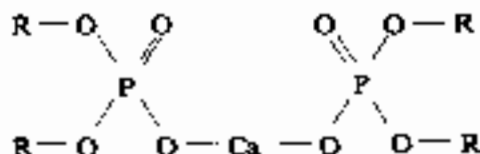
Рис. 4.12. Устройство ИСЭ с жидкой мембраной для определения ионов  $M^{2+}$ .

В состав жидкой мембраны для определения ионов металлов (например,  $M^{2+}$ ) входит левоителю — жидкий ионообменник или кокффор (обозначаемое  $I^-$ ), взаимодействующее с определяемыми ионами согласно уравнению гетерогенной реакции



где черта над символом означает органическую фазу.

Классический представитель этого типа ИСЭ с жидкими мембранами — кальций-селективный электрод на основе алифатических диэфиров фосфорной кислоты:



При использовании нейтральных растворителей, например, диэтилфенилфосфоната, электрод селективен к ионам кальция. Если же в качестве растворителя использовать деканол, то электрод становится чувствительным ко всем ионам шестивалентных 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:

$$E = E_{const} + \frac{59,16}{2} \lg a_{Ca^{2+}} = E_{const} - \frac{59,16}{2} \mu Ca \text{ (мВ)}. \quad (4.64)$$



Поскольку в равновесии участвует двухзарядный ион, коэффициент чувствительности выше, чем в случае однозарядных ионов.

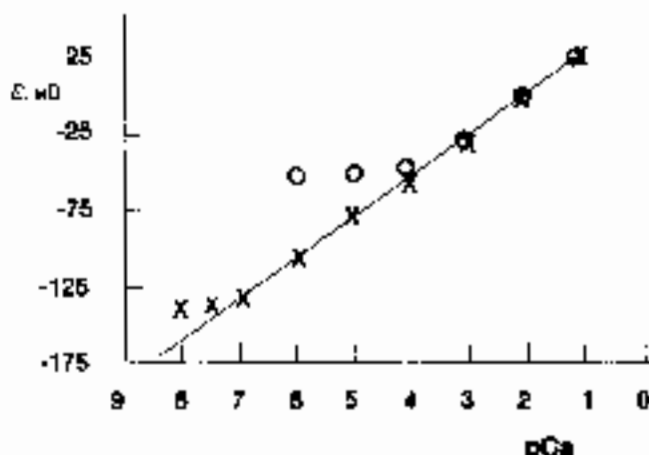
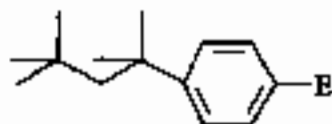


Рис. 4.13. Градуировочные зависимости для  $\text{Ca}^{2+}$ -селективного электрода. Фоновый электролит — 0.1 М KCl, pH = 7,6 (трис-буфер). Кружочки — данные, полученные в отсутствие, крестики — в присутствии ионного буфера. Ионный буфер состоит из ЭГТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты), ООДТА (оксоэтилтриаминдиаминтетрауксусной кислоты) и ИТА (изотриаминтетрауксусной кислоты).

На рис. 4.13 изображена градуировочная зависимость для кальций-селективного электрода на основе диэфира фосфорной кислоты. Остаток молекулы сложного эфира в данном случае представляет собой *n*-(1,1,3,3-тетраметилбуттил)фенил



Для чистых водных растворов рабочий диапазон электрода простирается приблизительно от  $10^{-6}$  до  $0.1 \text{ M Ca}^{2+}$ . При использовании ионных буферных растворов этот диапазон может быть расширен до значений порядка  $10^{-8} \text{ M}$ . Причиной этого явления состоит в том, что предел обнаружения ИСЭ данного типа лимитируется главным образом диссоциацией комплекса иона металла с ионофором. Вследствие этого в незабуферованном растворе концентрация ионов кальция на поверхности мембраны достаточно велика, и определение концентраций ниже  $10^{-5} \text{ M}$  невозможно. Использование же ионных буферов литавдов (индивидуальных либо смесей), образующих с ионом металла устойчивые комплексы — снижает концентрацию иона металла на поверхности мембраны, и предел обнаружения понижается.

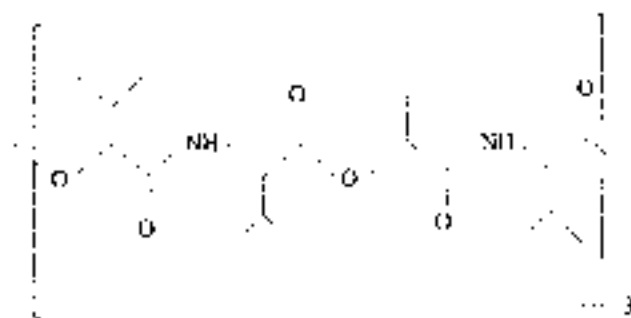
Определению ультрамалых ( $10^{-8} \text{ M}$  и ниже) концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  препятствуют также их потери за счет адсорбции на стенках сосуда в соответствии с примесями. Ионные буферы позволяют предотвратить и эти процессы.

Определение весьма низких концентраций кальция имеет большое значение для медицинской диагностики. В биологических жидкостях организма человека концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  может достигать  $10^{-6}$  М и ниже. Такие жидкости содержат аминокислоты и белки, играющие роль ионных буферов.

Дальнейшее свое развитие ИСЭ раскрываемого тела (называемые «электродами с жидкими мембранами») получили в результате разработки техники полимеризации 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 замельченным ПВХ и пластификатором (например, себакилатом), 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 пористых электродов. Техника работы с электродами на основе жидких мембран такая же, как и с ИСЭ других типов.

В качестве ионофоров для ИСЭ с мембранами из ПВХ были исследованы тысячи различных веществ. Многие из них синтезированы и запатентованы проф. Симонам из Высшей технической школы (ETH, Цюрих). Особенно большое значение имеют ионофоры для определения жана, содержащегося в циркулирующей крови.

Так, для определения иона  $\text{K}^+$  с очень высокой селективностью используют жидкие ионофоры — валлиномицин и каликстин. Молекула антибиотика валлиномицина, применяемого для этой цели чаще всего, имеет внутреннюю полость. В области этой полости электронная плотность весьма высока, а ее размер почти идеально подходит для селективного связывания иона калия. Несмотря на то, что молекула валлиномицина незарядка, она удерживает ионы  $\text{K}^+$  очень прочно за счет ион-дипольных взаимодействий с атомами кислорода. Циклическая молекула валлиномицина состоит из трех фрагментов следующего состава.



Исключительно высокая селективность валлиномицинового электрода к ионам калия по отношению к ионам натрия обусловлена его широкое практическое использование во многих областях клинического анализа (см. табл. 4.4).

Подробно валлиномицину построены молекулы ряда других нейтральных ионофоров для определения ионов металлов. Примеры синтетических ионофоров — полимерных простых эфиров — приведены на рис. 4.14.

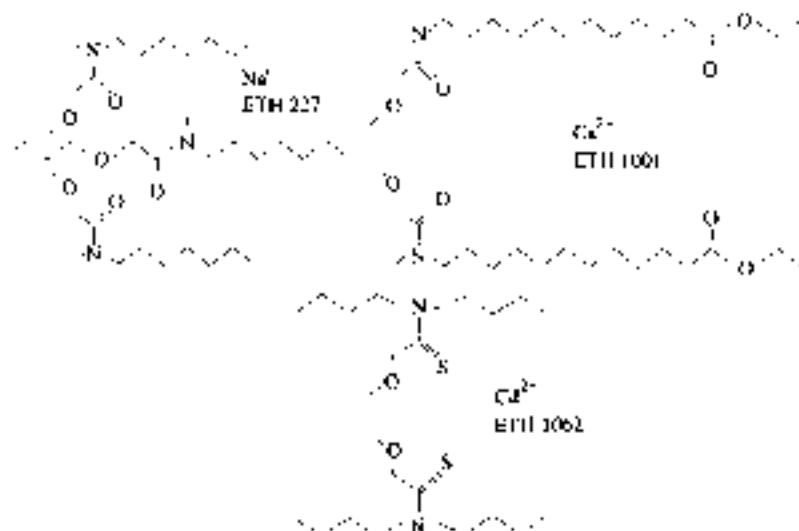


Рис. 4.14. Нейтральные полиэфир-короны для определения ионов натрия, кальция и калия.

Анионселективные жидкие мембраны можно создавать на основе неполярных заряженных жидких анионообменников. Так, в китрат-селективных электродах используют мембрану, содержащую нитробензолонный раствор катионного комплекса Fe(III) с 1,10-фенантролином  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$  (см. рис. 2.25) в форме нонного ассоциата с перхлорат-ионами. Аналогично можно создавать электроды, селективные к другим анионам - в том числе таким, которые трудно определить иными методами ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ).

#### Селективность комплексных 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:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln \left[ a_1 + K_{12}^{pot} a_2^{z_1/z_2} \right] \quad (4.65)$$

где  $a_1$  — активность определяемого иона с зарядом  $z_1$ .

$a_2$  — активность постороннего иона с зарядом  $z_2$ .

$K_{12}^{pot}$  — потенциалометрический коэффициент селективности

В общем случае, при наличии  $m$  мешающих ионов

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln \left[ a_1 + \sum_{j=1}^m K_{1j}^{pot} a_j^{z_1/z_j} \right] \quad (4.66)$$

Коэффициент селективности показывает, при каком соотношении концентраций определяемого и постороннего иона последний начинает оказывать меша-

иногда великим. 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  $1 \cdot 10^{-5}$ , 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 иона с мембраной. Это могут быть константы равновесий комплексообразования, осадок-раствор или экстракционных равновесий (глава 2). Например, для фторид-селективного электрода коэффициент селективности определяется величинами приведенной растворимости (см. уравнение (4.58)).

Самый простой экспериментальный способ определения коэффициентов селективности состоит в измерении потенциалов электрода для двух растворов, содержащих отдельно определяемый и посторонний ион с равными активностями. Как следует из уравнения Никольского, эти потенциалы ( $E_1$  и  $E_2$  соответственно) равны

$$E_1 = E_{\text{const}} + \frac{59,16}{z_1} \lg a_1 \quad (\text{мВ}), \quad (4.67)$$

$$E_2 = E_{\text{const}} + \frac{59,16}{z_2} \lg K_{12}^{\text{pot}} a_2 \quad (\text{мВ}). \quad (4.68)$$

Поскольку по условию эксперимента  $a_1 = a_2$ , то

$$E_2 - E_1 = \frac{59,16}{z_1} \lg K_{12}^{\text{pot}}, \quad (4.69)$$

и

$$\lg K_{12}^{\text{pot}} = \frac{z_1(E_2 - E_1)}{59,16}. \quad (4.70)$$

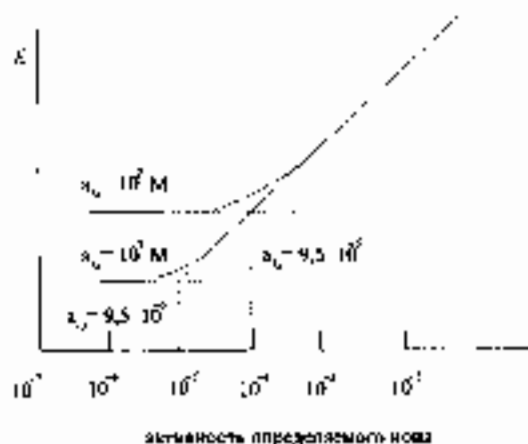
Однако с помощью такого метода невозможно учесть эффекты, обусловленные взаимным влиянием ионов. Поэтому предпочтительнее другой способ определения коэффициентов селективности, основанный на исследовании растворов, содержащих смеси определяемого и постороннего ионов.

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 пересечения двух участков градуировочной зависимости — горизонтального и наклонного — равной

$$a_1 = K_{12}^{\text{pot}} a_2^{z_1/z_2}, \quad (4.71)$$

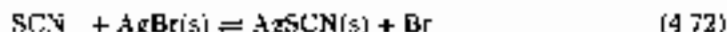
можно, зная истинную величину  $a_2$ , рассчитать коэффициент селективности. Аналогично рассчитываются коэффициенты селективности и в случае, если концентрация определяемого иона поддерживает постоянный, а изменяют концентрацию определяемого иона.

Рис. 4.15. Определение коэффициента селективности ИСЭ по уравнению (4.71) из градуировочных зависимостей, построенных в присутствии посторонних ионов. В данном случае коэффициент селективности равен  $9,5 \cdot 10^{-3}$ .



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 посторонних 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 аллюри из величин соответствующих произведений растворимости  $T_{xy}$ , в частности, роданид-ионы мешают определению бромидов с ИСЭ на основе  $AgBr/Ag_2S$  ввиду наличия равновесия



Образование твердых роданида и бромидов серебра начинается тогда, когда произведение активностей соответствующих ионов достигает величины соответствующего произведения растворимости. Согласно общей теории, изложенной в разделе 2.3,

$$\frac{1}{K_{ij}^{pot}} = \frac{a_{SCN^-}}{a_{Br^-}} = \frac{K_L(AgSCN)}{K_L(AgBr)} = \frac{7 \cdot 10^{-12}}{5,25 \cdot 10^{-13}} \approx 2. \quad (4.73)$$

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 изученная величина является грубо оценочной.

#### Применение универсальных электродов

В табл. 4.4 приведены примеры серийно выпускаемых универсальных электродов и их коэффициенты селективности по отношению к наиболее важным мешающим ионам.

Как видно из табл. 4.4, многие электроды характеризуются чрезвычайно широким рабочим диапазоном концентраций — от практически насыщенных рас-

творов до значений порядка  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  М (в присутствии подходящих катионных или анионных буферов). Этим определяются широкие и разнообразные возможности практического применения ИСЭ.

Таблица 4.4. Сериями выпускаемые ионселективные электроды

Определяемый ион	Тип мембраны	Рабочий диапазон концентраций, М	Коэффициенты селективности (отношение ион <sup>+</sup> )
$\text{Cl}^-$	твердая	$5 \cdot 10^{-5}$ – $10^2$	$20 (\text{Br}^-)$ , $1,3 (\text{I}^-)$ , $40 (\text{CN}^-)$
$\text{Br}^-$	твердая	$5 \cdot 10^{-4}$ – $10^0$	$20 (\text{Cl}^-)$ , $6 \cdot 10^{-2} (\text{I}^-)$ , $25 (\text{CN}^-)$
$\text{I}^-$	твердая	$5 \cdot 10^{-4}$ – $10^1$	$0,5 \cdot 10^{-2} (\text{Br}^-)$ , $6 \cdot 10^{-2} (\text{Cl}^-)$ , $5 \cdot 10^{-2} (\text{CN}^-)$ , $\text{S}^{2-}$
$\text{Ca}^{2+}$	железяк	$5 \cdot 10^{-7}$ – $10^0$	$6 \cdot 10^{-2} (\text{Sr}^{2+})$ , $4 \cdot 10^{-2} (\text{Co}^{2+})$ , $5 \cdot 10^{-2} (\text{Ni}^{2+})$
$\text{Cu}^{2+}$	твердая	$10^{-6}$ – $10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2} (\text{Pb}^{2+})$ , $3 \cdot 10^{-2} (\text{Cd}^{2+})$
$\text{F}^-$	твердая	$10^{-6}$ – $10^{-1}$	$0,1 (\text{OH}^-)$
$\text{NO}_3^-$	железяк	$7 \cdot 10^{-6}$ – $10^0$	$1 \cdot 10^{-2} (\text{ClO}_3^-)$ , $5 \cdot 10^{-6} (\text{Cl}^-)$ , $5 \cdot 10^{-5} (\text{ClO}_2^-)$ , $2 \cdot 10^{-2} (\text{UO}_2^{2+})$ , $3 \cdot 10^{-2} (\text{Cl}^-)$ , $0,6 (\text{F}^-)$
$\text{K}^+$	железяк	$10^{-6}$ – $10^0$	$2 \cdot 10^{-2} (\text{Na}^+)$ , $3 \cdot 10^{-6} (\text{Cs}^+)$ , $0 \cdot 10^{-2}$ $(\text{NH}_4^+)$ , $\text{Li}^+$ , $1 \cdot 10^{-2} (\text{H}^+)$ , $2,0 (\text{Li}^+)$
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (жесткость воды)	железяк	$6 \cdot 10^{-4}$ – $10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1} (\text{Ba}^{2+})$ , $4 \cdot 10^{-1} (\text{Sr}^{2+})$ , $5 \cdot 10^{-1} (\text{Ba}^{2+})$ , $3 \cdot 10^{-2} (\text{Na}^+)$ , $0,1 (\text{K}^+)$

Ионселективные электроды используют для определения ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$  в питьевой воде, жесткости промышленных вод, токсичных ионов  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  в сточных водах. В медицине методики потенциометрического определения  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  в биологических жидкостях являются стандартными.

Ионселективные электроды используют и в потенциометрическом титровании, например, свинцово-селективный электрод при титровании ртутным определении сульфидов (см. следующий раздел).

Простота конструкции, дешевизна, надежность и эксплуатация в комбинации с миниатюризацией ионселективных электродов обусловила их широкое использование в качестве химических сенсоров (см. раздел 7.2).

## Потенциометрическое титрование

Наряду с прямой потенциометрией, имеющей в настоящее время огромное значение в химическом анализе, важную роль играет также потенциометрическое титрование. Эта роль обусловлена двумя основными причинами:

— для всех определяемых ионов существуют подходящие ионселективные электроды;

- точность прямого потенциометрического измерения потенциала велика, поскольку переменной величиной служит логарифм концентрации, а не сама концентрация.

Небольшая погрешности в определении логарифма концентраций могут привести к значительным погрешностям в величине концентрации. Рассмотрим следующий пример. Пусть абсолютная погрешность измерения потенциала составляет  $\pm 1$  мВ, а величина электродов, учитывающих поправочным коэффициентом, равно единице (в этом случае при изменении концентрации в 10 раз потенциал изменяется на 59,16 мВ). По равенству к определению концентрации можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta \lg c = \frac{\Delta E}{59,16} \quad (4.74)$$

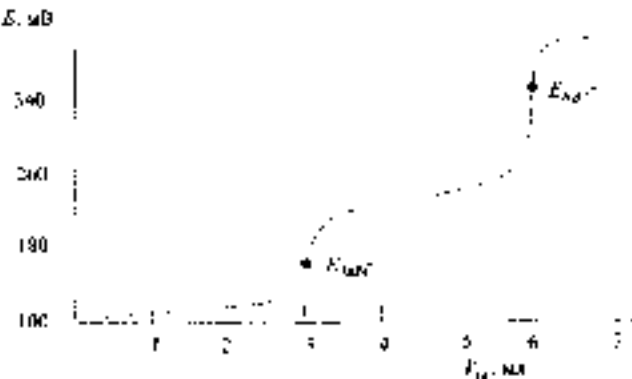
$$\frac{\Delta c}{c} = 2,303 \Delta \lg c = \frac{2,303 \cdot 1}{59,16} \approx 0,04 \quad (4.75)$$

Таким образом, абсолютная погрешность измерения потенциала всего в 1 мВ приводит к относительным погрешностям определения концентрации в 4%.

Метод потенциометрического титрования намного точнее. В ходе титрования концентрация определяемого иона убывает точки эквивалентности изменяется на несколько порядков. Это приводит к появлению на кривой титрования значительного скачка потенциала, положение которого позволяет с высокой точностью определить эквивалентный объем титранта.

В качестве примера рассмотрим потенциометрическое титрование смеси ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$  раствором  $\text{AgNO}_3$  с использованием  $\text{Ag}^+$ -селективного электрода. Соответствующая кривая титрования изображена на рис. 4.16.

Рис. 4.16. Кривая титрования 100 мл раствора, содержащего  $3 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{Br}^-$  и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{Cl}^-$  раствором  $0,01$  м  $\text{AgNO}_3$ .



Как и 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 определяемого иона убывает слишком быстро, и потенциал электрода часто нестабилен. Поэтому при титровании слишком разбавленных ( $< 10^{-5}$  М) растворов обычно возникает трудность. Для определения точки эквивалентности часто используют не исходную кривую:



титрования, и на первую или вторую производную. Для кривой первой производной точка эквивалентности соответствует положению максимума, а второй производной — точка пересечения оси абсцисс (рис. 4.17).

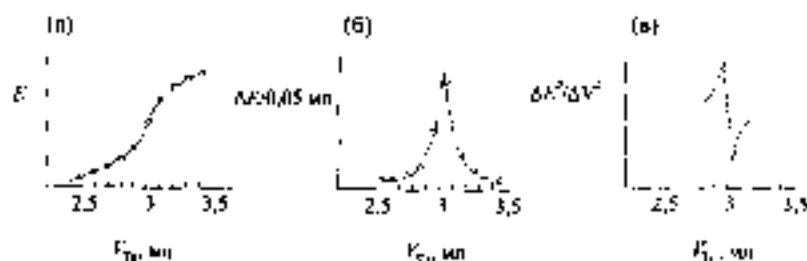


Рис. 4.17. Нахождение точки эквивалентности по исходной кривой потенциометрического титрования (а), ее первой (б) и второй (в) производной

Потенциометрическую индикацию можно использовать не только в окислительно-восстановительных, но и в кислотно-основных (стеклянный электрод для измерения рН), комплексометрическом (металл селективные электроды — например,  $\text{Cu}^{2+}$ -селективный) и окислительно-восстановительном (металлические, в частности инертные электроды) титровании. Используемый для индикации электрод должен быть чувствителен либо к определяемому иону, либо к иону-титранту.

## 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 *вольтамперометрическими*. Рассмотрим сначала теоретические основы электрохимических процессов, протекающих при прохождении электрического тока через электрохимическую ячейку.

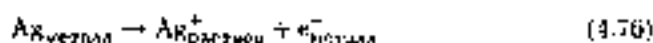
### Электрохимические процессы

#### Анодный и катодный ток

В разделе 2.5 мы познакомились с явлениями окисления и восстановления. 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:

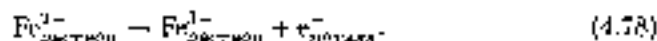
- перехода электрохимически заряженных частиц из фазы металла в фазу раствора; так, процесс



включает переход иона серебра



перехода отрицательно заряженных частиц из фазы раствора в фазу металла:



**Катодное восстановление** может происходить в форме:

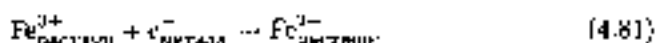
перехода положительно заряженных частиц из фазы раствора в фазу металла:



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 каждой электроде в той или иной степени всегда происходят две взаимно обратные электрохимические полуреакции, катодных и анодных, например:



В состоянии равновесия скорости этих полуреакций, характеризуемые плотностями анодного  $j_+$  и катодного  $j_-$  токов, равны. Соответственно, суммарная плотность тока  $j$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) 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 вызывает явление перенапряжения.
- в) Ввиду протекания электролиза концентрации веществ вблизи электрода могут отличаться от равновесных.

Последнее явление лежит в основе вольтамперметрического метода анализа. Изменение напряжения ячейки вследствие кинетических затруднений протекающих 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  $E_{(0)}$

$$P = E_{(I)} - E_{(0)}. \quad (4.56)$$

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  $E_0$ .

Разность между потенциалом электрода при протекании тока и равновесным потенциалом называется *перенапряжением*  $\eta$ :

$$\eta = E_{(I)} - E_{(0)}. \quad (4.57)$$

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 обуславливает 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 облекается 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  $i_d$  ( $A \cdot m^{-2}$ ). Последняя связана с концентрациями частиц в толще раствора ( $c$ ) и вблизи поверхности электрода ( $c_0$ )

в соответствии с первым законом Фарадея:

$$j_1 = -zFD \frac{c - c_0}{\delta}, \quad (4.88)$$

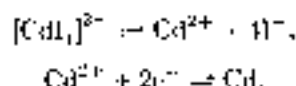
где  $D$  — коэффициент диффузии частиц,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

$F$  — постоянная Фарадея,  $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

$\delta$  — толщина диффузионного слоя,  $\text{м}$ .

$z$  — число переносимых электронов.

**Химическая поляризация.** На величину потенциала электрода могут влиять сопутствующие химические реакции, например, комплексообразование или окисление молекулы гидрированного соединения. Так, при ионном обмене ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии гидридного иона происходит изменение потенциала вследствие реакции комплексообразования:



Не все виды поляризации в перемешивании следует рассматривать как неслучайные, нежелательные явления. Ведь только благодаря поляризации электродов осуществляется наиболее распространенный вольтамперометрический метод анализа!

### Поляризуемые и неполяризуемые электроды

*Поляризация электрода означает, что электрод, несмотря на приложенное напряжение, не проводит электрический ток.*

Все электроды поляризуемы лишь в некоторой ограниченной области потенциалов. 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 почти 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 — кадмиевый и хлоридсеребряный. Их потенциалы постоянны и равны, соответственно,  $0,242$  и  $0,197$  В независимо от силы тока и цепи.

### Построение вольтамперных кривых

Метод вольтампериметрии основан на изучении зависимости силы тока от напряжения между электродами, выражаемых вольтамперными кривыми. Для их регистрации индифферентной растворителем ячейку, состоящую из рабочего электрода (ртутный, углеродный, платиновый, кадмиевый) и электрода сравнения (кадмиевый или хлоридсеребряный). Анализиремый раствор должен содержать инертный фоновый электродит. 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, рабочий область которого находится главным образом при отрицательных потенциалах.

При наложении напряжения  $U$  на электроды 1 и 2 справедливо соотношение

$$U = |E_1 - E_2| + IR_1. \quad (4.80)$$

Таким образом, наложение напряжения в общем случае приводит к изменению потенциалов электродов  $E_1$  и  $E_2$  и омическому падению напряжения вследствие сопротивления ячейки  $R_1$ .

Рассмотрим сначала случай, когда оба электрода являются неполяризуемыми. Это возможно, например, когда рабочий электрод является медным (электрод сравнения всегда неполяризуемый). При этом потенциалы электродов не изменяются, и сила тока будет непосредственно связана с напряжением на электродах в силу закона Ома:

$$I = \frac{1}{R_1} U. \quad (4.93)$$

Вольтамперная кривая в этом случае будет представлять собой прямую линейную зависимость. Такие вольтамперные кривые не представляют интереса для химического анализа.

Кривая 2 рис. 4.18 отвечает случаю *поляризуемого* рабочего электрода — в данном случае ртутного каплющего. Несмотря на прилагаемое напряжение, в области потенциалов от +0,2 до -2 В через ячейку практически не протекает ток. Причина состоит в кинетической затрудненности электрохимической реакции разряда ионов водорода на ртутном электроде, вследствие чего возникает перенапряжение (см. уравнение (4.80)).

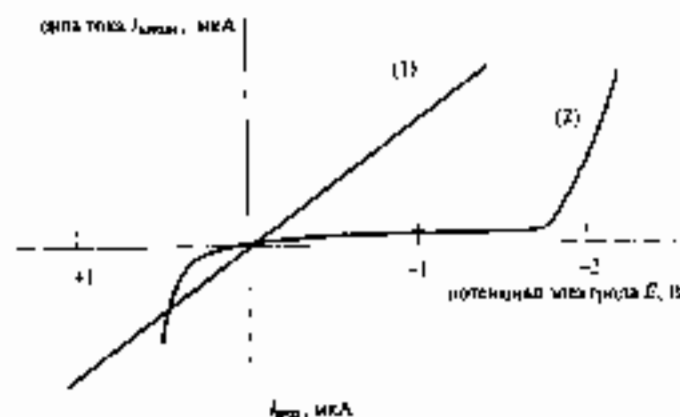


Рис. 4.18. Вольтамперные характеристики неполяризуемого медного (1) и поляризуемого ртутного каплющего (2) рабочего электрода в анодной и катодной областях.

Катодный ток в области отрицательных потенциалов обусловлен возросшим влиянием находящегося в растворе ионов водорода.



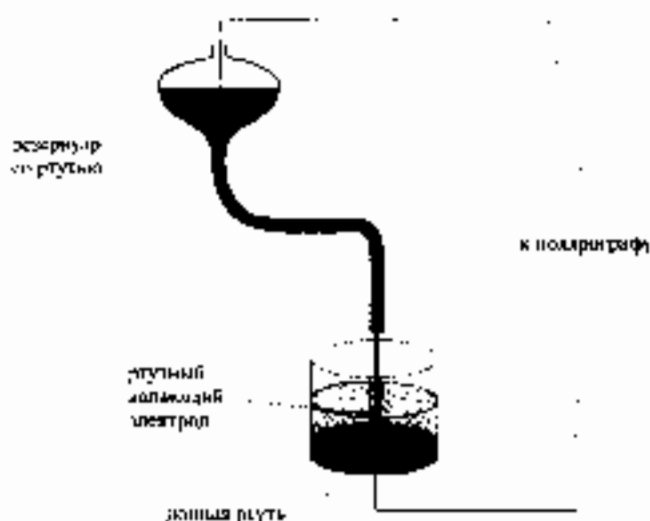
В положительной области потенциалов анодный ток вызван растворением ртути вследствие ее электрохимической окисления.

Область поляризуемости большинства твердых электродов, например, платинового или углеродного, составляет от  $-1$  до  $-1$  В. Твердые электроды характеризуются меньшим переповерхностным потенциалом по отношению к ионам водорода, но большей устойчивостью к окислению. Поэтому для работы в анодной области потенциалов они более пригодны, чем ртутный электрод.

## Полярография

Традиционный вольтамперометрический метод, в котором в качестве рабочего электрода используется ртутный капляющий, 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 слиток донной ртути, при работе в хлоридных средах вследствие частичного анодного окисления ртути и образования на ее поверхности слоя каломели он работает как электрод второго рода. В настоящее время, однако, чаще применяются обычные электроды сравнения — каломельный или хлоридсеребряный.

Рис. 4.19. Схема полярографической ячейки. Электродом сравнения служит слиток ртути, образующийся в хлоридных растворах на своей поверхности слой каломели



Вместо окисления иона кадмия, например,  $Cd^{2+}$ , на ртутном электроде происходит реакция



Кадмий, восстанавливаясь до металла, образует амальгаму.

Процесс восстановления отражается на полярограмме в виде ступени, называемой пиками (рис. 4.20). Она содержит в себе как качественную, так и количественную информацию о восстанавливаемой ионе. Кривая 2 рис. 4.20, приведенная для сравнения, соответствует кривой 2 рис. 4.18 и представляет собой полярограмму раствора фоновых электролитов.

### Качественный полярографический анализ

Информация о природе восстанавливаемого иона несет положение полярографической волны на оси потенциалов. Согласно уравнению Нернста, равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы равен

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (4.93)$$

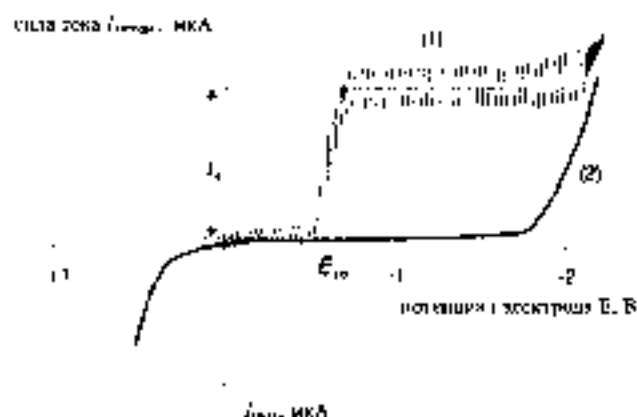


Рис. 4.20. Полярограмма восстановления ионов кадмия на фоне 1M раствора KCl (1) и раствора равной фоновой концентрации (2).

В области плато на полярографической 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 значении 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 электродов сравнения с потенциалом  $E(V)$  измеренное значение потенциала полувысоты равно

$$E_{1/2} = E^0 + E(V). \quad (4.96)$$

Однако на практике эти равенства соблюдаются далеко не всегда. Отличие потенциала полувысоты от стандартного электродного потенциала может быть вызвано двумя основными причинами, среди которых важнее следующие.

- Кинетическая задержка, обусловленная замедленным или сложным механизмом протекания реакции разряда 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 существующих химических реакций таких, как ретрохимическое комплексообразование или кислотно-основной диссоциации.

Таким образом, значения потенциалов полуволн необходимо рассмотреть применительно к конкретным условиям эксперимента. В табл. 4.5 приведены примеры экспериментальных величин потенциалов полуволн для различных соединений ионовых электродов (КС, аммиачный буфер). Вы можете самостоятельно сравнить их со значениями стандартных потенциалов, пользуясь данными табл. П.7 приложения.

**Таблица 4.5.** Потенциалы полуволн графических электродов в 1 М растворах КС и аммиачного буфера (измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода)

Ион	Потенциал полуволны $E_{1/2}$ , В	
	1 М КС	1 М NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl
As(III)	0,06	1,81
Cd <sup>2+</sup>	-0,64	-0,76
Co <sup>2+</sup>	-1,37	-1,25
Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	-0,17	-0,19; -0,25
Fe <sup>2+</sup>	-1,26	-1,43
Mn <sup>2+</sup>	-1,54	-1,58
Ni <sup>2+</sup>	-1,02	-1,06
Pb <sup>2+</sup>	-0,40	-0,46
Sb <sup>2+</sup>	-0,42	-0,71
Tl <sup>+</sup>	0,46	0,45
Zn <sup>2+</sup>	-0,98	-1,31

### Количественный полярографический анализ

Информация 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 Ильяковского:

$$I = 0,627zF D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c - c_0), \quad (4.97)$$

- где  $D$  — коэффициент диффузии иона, см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>,  
 $m$  — скорость вращения ротора из цилиндра, мин<sup>-1</sup>,  
 $t$  — период вращения ротора, с,  
 $c$  — концентрация иона в растворе, моль·л<sup>-1</sup>,  
 $c_0$  — концентрация иона в приэлектродном слое, моль·л<sup>-1</sup>,  
 $z$  — число электронов в электродной реакции,  
 $F$  — постоянная Фарадея, Кл·моль<sup>-1</sup>.



В области потенциала, соответствующей предельному диффузионному току, можно принять  $i_d = 0$ . В этом случае при постоянных условиях эксперимента уравнение Ильковича можно записать в виде

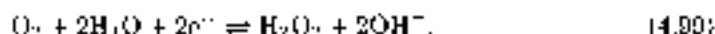
$$I_d = k c, \quad (4.95)$$

где константа  $k$  объединяет все постоянные члены уравнения (4.97). Ее можно найти путем градуировки.

Таким образом, предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации определяемого иона. Для того, чтобы ток был диффузионным, необходимо наличие в растворе *формы* электролита.

### Полярографические волны кислорода

Проведению полярографического анализа препятствует электрохимическое восстановление растворенного в воде кислорода. Оно происходит в две стадии. Восстановление молекулярного кислорода до пероксида водорода начнется при  $-0,1$  В:



Дальнейшее восстановление (до воды или гидроксид-ионов, в зависимости от кислотности среды) протекает при  $-1$  В:

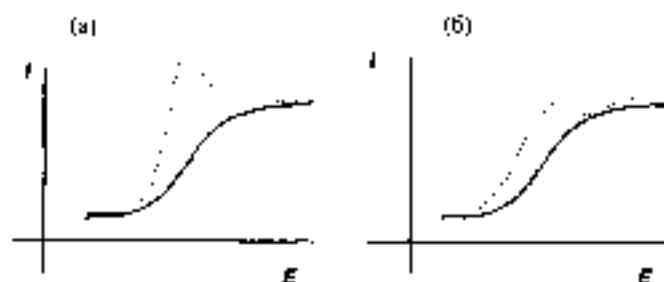


Для удаления кислорода анализируемый раствор предварительно продувают инертным газом — азотом или аргоном. Из щелочных растворов кислород можно удалить химическим путем — добавлением сульфита натрия (если при этом не произойдет побочных реакций, мешающих дальнейшему определению).

По своей форме полярографические волны кислорода, особенно второй, сильно искажены в результате взаимодействия различных кинетических эффектов, упомянутых выше.

Отметим, что полярограммы могут быть искажены не только ввиду наличия растворенного кислорода, но и в силу других причин. Важнейшее 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 желина.

Рис. 4.21. Полярографические максимумы первого (а) и второго (б) рода (искусственные волны). Для сравнения с обычными линиями показаны соответствующие полярографические волны в отсутствие максимумов



Полярограммы искажаются также из-за одновременного каталитического вытеснения и связанного с этим вытеснения термодрифтующего выделения водорода в ртутном электроде. Они могут быть выделены только некоторыми металлами, в частности молибденом и ванадием. Катализаторские токи проявляются в виде волн, предшествующих току ряда фоновых электролитов в области  $-1,5 - -2,0$  В.

### Практическое применение

Помимо ионов, перечисленных в табл. 4.3, полярографическим методом можно определить следующие ионы:  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cl^{3-}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Se(IV)$ ,  $Sn(IV)$ ,  $Te(IV)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $U(VI)$ ,  $V(V)$  и  $Zr(IV)$ . Большинство из элементов, определяемых при помощи поляростерии, растворимы в ртути и образует амальгамы. Особенно хорошо растворимы в ртути Bi, Cd, In, Pb, Pt и Zn.

Среди органических поляростерических методов определяют  $HgO_2$ ,  $CO_2$ ,  $IO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $AsO_3$ ,  $MnO_2^2$ ,  $SeO_2^2$ ,  $TeO_2^2$ ,  $VO_2^2$  и  $WO_2^2$ . Возможно и определение органических веществ, способных восстанавливаться на ртутном каталитическом электроде в пределах его рабочей области потенциалов. К ним относятся соединения, содержащие структурные фрагменты R-NO<sub>2</sub>, R-NO, R-N=N, R-COOH, R-C≡N и R-C≡C.

Ввиду ограниченной растворимости многих органических веществ в воде их поляростерическое определение часто приходится проводить в неводных или смешанных средах. На органических растворителях 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, перхлоратни или оксидов (см. рис. 2.26).

Селективность поляростерического анализа определяется возможностью раздельной регистрации двух поляростерических волн, т. е. разности потенциалов вытеснения. В классической поляростерии она должна быть не меньше 200 мВ. Существующие комплексы мешают определению, если они восстанавливаются в той же области потенциалов, что и определяемые вещества.

### Достоинства и недостатки классической поляростерии

Исключительно длительное перенапряжение 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  $+0,2$  В. Это обусловлено возникновением анодных токов вследствие окисления ртути:



Чувствительность поляростерического анализа определяется величиной остаточного тока, вызванного главным образом вытеснением ртутной капли с образованием двойного электрического слоя. 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 положительного фарадеев-

связи тока, обусловленного электролизом или окислением определяемого вещества, наоборот, возрастает в течение жизни капли (рис. 4.22). Современная аппаратура позволяет измерять ток в конце жизни капли, где относительные фарадеевский и емкостной токи наибольшее.

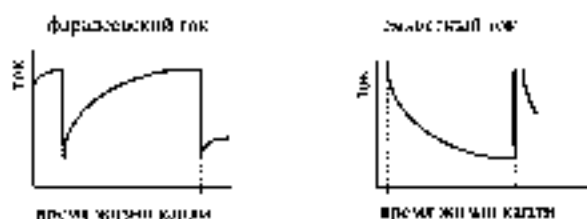


Рис. 4.22. Зависимость фарадеевского и емкостного токов на ртутных каплях от времени.

Преимущества ртутного капляного электрода по сравнению с твердыми электродами является *коэффициенте приближения инертности*. Пределы обнаружения большинства ионов в методе классической полярографии составляют  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  М.

### Применение вращающихся твердых электродов

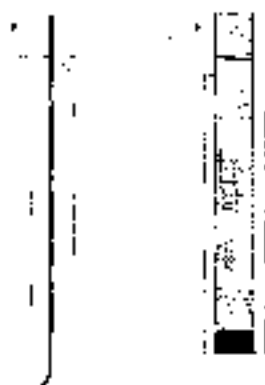


Рис. 4.23. Вращающиеся платиновый и стеклоуглеродный диски электроды.

Важное достоинство твердых электродов таких, как платиновые, золотой или угольные (стеклоуглеродный, листовые) их поляризуемость 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 вольтамперограммы по своей форме принципиально не отличаются от кинетических полярограмм.

Для твердых вращающихся электродов зависимость между предельным диффузионным током и концентрацией электроактивного вещества выглядит аналогично уравнению Ильковича (4.97) и называется уравнением Левини:

$$I_d = 0,629 \nu F A D^{1/2} \omega^{1/2} c \nu^{-1/6} \quad (4.103)$$

где  $A$  — площадь поверхности электрода,  $cm^2$ ,  $\omega$  —

### Разновидности вольтамперометрических методов

Один из недостатков классической постоянноточковой полярографии — недостаточная подвижность характеристик, обусловленная емкостными токами. Уменьшить соотношение фарадеевского и емкостного токов можно, увеличив на электроде перемещение или пульсирующее напряжение. Современными методами выделяются переменноточковой и импульсной полярографией.

## 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 различие в величинах фарадеевского и емкостного токов наблюдается в конце жизни капли (рис. 4.22). Это обстоятельство можно использовать для повышения чувствительности полярографического анализа.

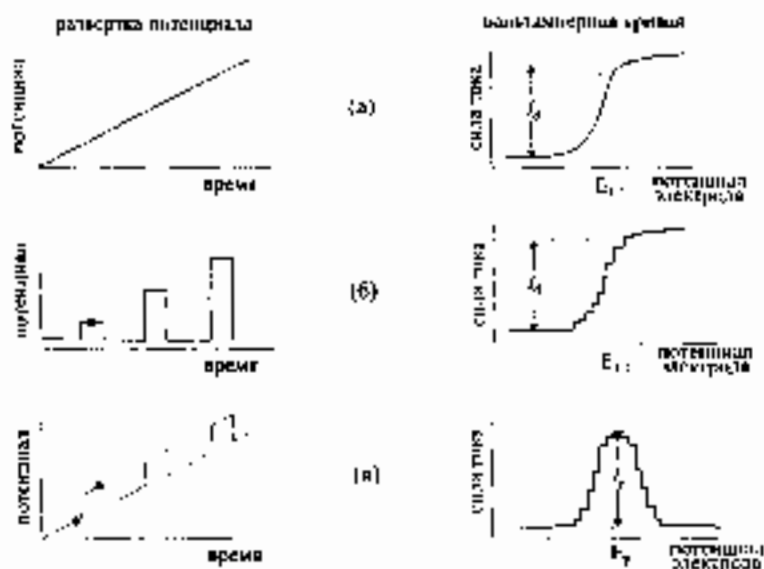


Рис. 4.24. Изменение потенциала во времени и амплитудные кривые для классической (а), нормальной импульсной (б) и дифференциальной импульсной (в) полярографии.

### Нормальная прямоугольная импульсная полярография

Самым простым способом, основанным на измерении тока в конце жизни капли, является нормальная импульсная полярография. В этом методе на электрод катодом подаются импульсы постоянного напряжения прямоугольной формы, возмещающие 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  $50 \text{ мс}$ . Ток измеряют непосредственно перед отрывом капли. Временю между подачей импульса и измерением вполне достаточно, чтобы емкостный ток снизился до весьма малых величин. Фарадеевский ток при этом также убывает, но значительно медленнее. В результате пределы обнаружения по сравнению с классическим способом ретристрации снижаются примерно в 10 раз — до  $10^{-6} \text{ М}$ .

Полярограмма, полученная методом нормальной импульсной полярографии, имеет такой же вид, что и классическая, однако содержит небольшие ступеньки, обусловленные прерывистым способом регистрации сигнала (рис. 4.24).

### Дифференциальная импульсная полярография

Для более низких пределов обнаружения, до  $10^{-8}$  М, можно достичь в дифференциальной импульсной полярографии. Здесь на линейно изменяющемся напряжении налагают 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 значений тока как функцию потенциала электрода. В этом случае полярограмма состоит не из ступеней-пики, а из пиков (рис. 4.24). Положение максимума пика  $E_p$  почти совпадает с потенциальным скачком, но несколько смещено отрицательную сторону (за величину напряжения импульса). Сила тока в максимуме пика  $I_p$  пропорциональна концентрации определяемого вещества.

*В методе дифференциальной импульсной полярографии концентрацию фоновое электролита обычно выбирают небольшой, порядка  $10^{-3}$  М. В этом случае величина остаточного фарадеевского тока, обусловленная разрядом иллюссей, мала, 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 электроредукции анализируемого раствора и последующим вольтамперометрическим анализом концентрации. В этом методе используют стационарные электроды.

#### Вольтамперометрия на стационарных электродах

Стационарным электродом может служить висшая 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 каплящего электрода, здесь она в ходе анализа не обновляется.

При работе со стационарными электродами при электроредукции в ходе электрохимической реакции объединятся определяемыми ионами. Поэтому ток сначала увеличивается до максимума и затем медленно убывает. Характерные сигналы вольтамперограммы — узкий потенциал пика  $E_p$  и сила тока  $I_p$  в максимуме пика.

Для обратимых окислительно-восстановительных систем потенциалы пика и полувысоты 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 смещен в анодную, а при катодной — в катодную область и

сравнению с потенциалом полуволны. Сила тока  $I_p$  прямо пропорциональна концентрации электроактивного компонента в сочетании с уравнением Реддеса-Шевчика:

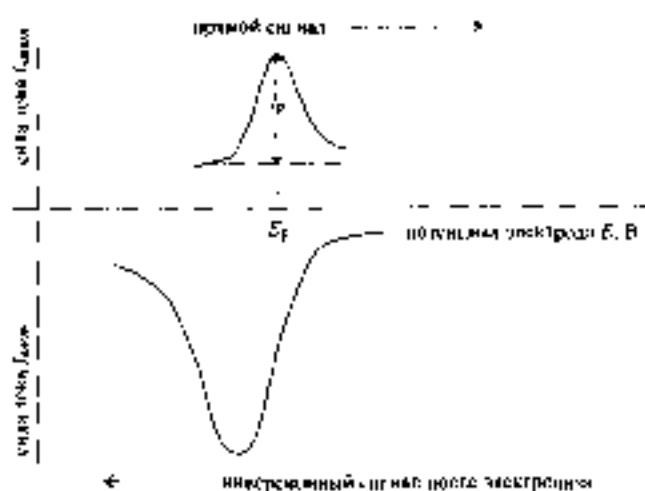
$$I_p = kAD^{1/2}v^{1/2}n^{1/2}c, \quad (4.105)$$

где  $k$  — коэффициент Реддеса-Шевчика ( $2,69 \cdot 10^5$  при  $25^\circ\text{C}$ ),

$A$  — площадь поверхности электрода,  $\text{cm}^2$ ,

$v$  — скорость изменения потенциала,  $\text{В/с}$ .

Рис. 4.26. Подтангенсные кривые на стандартных электродах: прямой и инверсионный (при анодной развертке потенциала после электролитной аналит)



Как видно из этого уравнения, на высоту пика оказывает непосредственное влияние скорость развертки потенциала. В полнорегистровой вольтамперометрии скорости развертки от менее чем 0,01 до 50 В/с. В классической полнорегистровой обычно используют малые скорости развертки, обеспечивающие адекватную поляризацию электродов и позволяющие анализировать даже необратимые окислительно-восстановительные системы. Чем менее обратима электрохимическая система, тем более поляризуем и низкими облучается пик. При больших скоростях развертки потенциала пик необратимой системы может исчезнуть совсем.

#### Инверсионный вольтамперометрический анализ

В ходе инверсионного вольтамперометрического анализа определяемые ионы (например,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) сначала концентрируются на электроде, proceeds электролитом раствора при постоянном отрицательном значении потенциала ( $-1,3 \text{ В}$  и ниже) в течение фиксируемого 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 определять очень малые содержания  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$  в микрограммовых,  $\text{Zn}$  в нанограммовых количествах. К сожалению, метод инверсионной вольтамперометрии не для всех элементов дает одинаковой выигрыш в чувствительности. Наименьшие пределы обнаружения наблюдаются для тех металлов, которые образуют амальгамы.

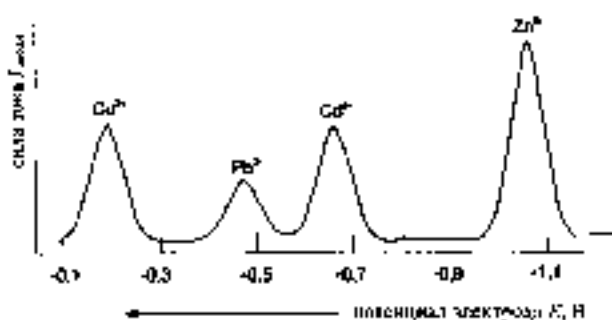


Рис. 4.26. Одновременное определение четырех ионов металлов в воде методом инверсионной вольтамперометрии. Потенциал при сканировании в конце титрования  $-1,3$  В, фоновый электролит — ацетиловый-нитратный буфер. После завершения титрования осуществляется развертка по потенциалу и запись амплитуд, при этом происходит последовательное анодное восстановление металлов.

Чем выше степень концентрирования, тем больше величина пиков при данной развертке. Пределы обнаружения можно дополнительно снизить, если после концентрирования регистрировать сигнал, используя описанные выше принципы наиболее чувствительных пьетрографических 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 попеременно сменяют 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 диаминов.

Для обратимых окислительно-восстановительных реакций, в соответствии с уравнением (4.104), разность потенциалов катодного и анодного пиков составляет

$$E_{K1} - E_{A2} = \frac{59,16}{z} \quad (\text{мВ}) \quad (4.106)$$

При этом высота пика пропорциональна квадрату скорости развертки, и величина  $I_p/\sqrt{v}$  не зависит от  $v$ .

Повышение дисперсности пиков на циклических вольтамперограммах позволяет идентифицировать промежуточные комплексы и выдвигать предположения о процессах деформации, диссоциации и других деталях механизма электродной реакции.

### Амперометрия и вольтаметрия

Очевидно, что для определения одного-единственного компонента в случае селективной электрохимической реакции нет необходимости регистрировать все амперометрические сигналы; достаточно лишь выбрать подходящее ана-

чении потенциала рабочего электрода и измерить в этих условиях силу тока. Значение потенциала при этом должно находиться в области предельности диффузионного тока определяемого компонента (рис. 4.28).

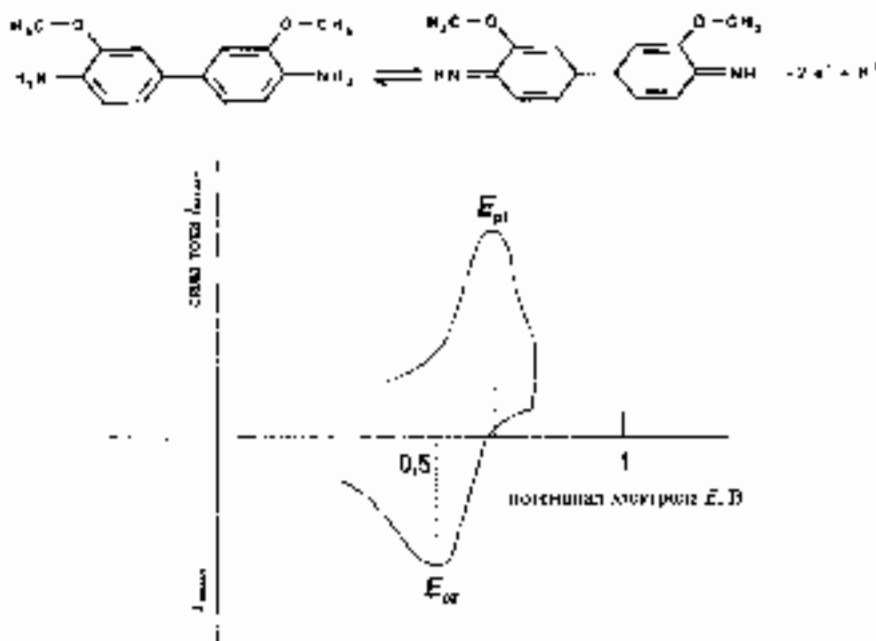


Рис. 4.27. Циклическая вольтамперометрия соединения (фиг. — 0,1 М раствор в толуолсульфонатной кислоте в ДМСО) на стеклоуглеродном электроде при скановании скоростью 0,04 В/с.

Такой метод анализа называется амперометрией. Подобно другим электрохимическим методам, различают прямую амперометрию и амперометрические титрования.

### Прямая амперометрия

Важное практическое значение прямой амперометрии — ее использование в электрических 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 газопроводящую мембрану

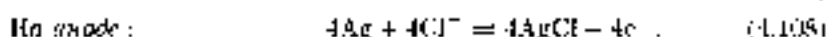


Рис. 4.28. Амперометрия — измерение силы тока при постоянной амперометрической потенциале электрода. Сигноидальные кривые — концентрации предельного вещества  $c_1 > c_2 > c_3$ .

или, реже, водородопроводящей мембраной. Кислород из окружающего пространства диффундирует внутрь датчика в раствор через газопроводящую мембрану



В воде вначале протекают следующие окислительно-восстановительные реакции.



Для градуировки датчика Кларка измеряют с его помощью величину 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.

вспомогательный  
электрод  
(катода)

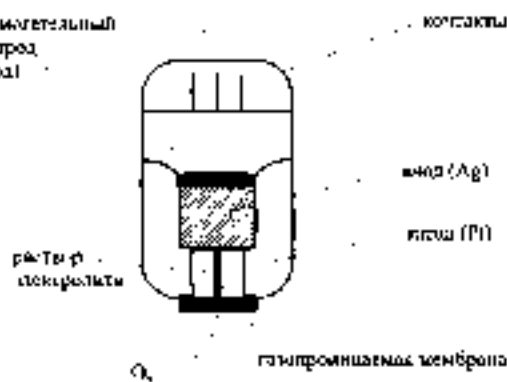
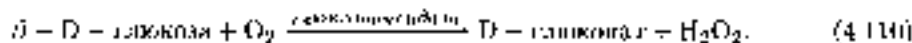


Рис. 4.28 Кислородный датчик Кларка

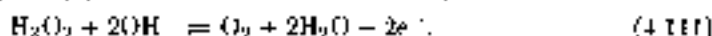
Амперометрические кислородные датчики применяют во множестве приборов, в том числе портативных, предназначенных для работы в полевых условиях. Датчики Кларка применяют в медицинских исследованиях для определения кислорода в крови (в виде миниатюрных измерительных камер) и непосредственно в тканях организма (в виде игловидных зондов). Их можно использовать при повышенных давлениях (например, глубоко под водой) и температурах.

Тот же самый принцип положен в основу ферментативных датчиков. В них между мембраной и рабочим электродом помещают раствор фермента или материала (чаще всего, желатин), содержащий иммобилизованный фермент. Полупроницаемая мембрана, контактирующая со слоем фермента, одновременно и предотвращает его контакт с отрицательным выделением, и обеспечивает проникновение в слой фермента молекул субстрата (рис. 4.30).

Одним из самых важных применений таких датчиков — определение глюкозы для диагностики диабета при помощи фермента глюкозооксидазы:



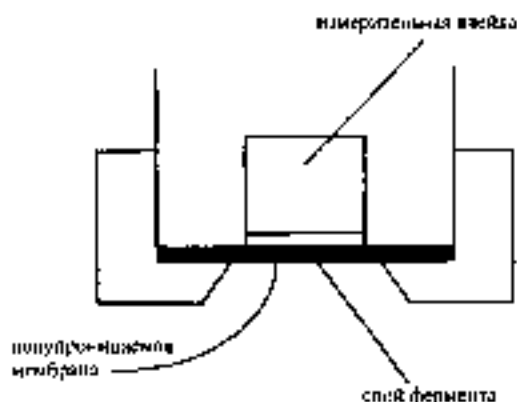
При этом амперометрическим методом можно контролировать как образование пероксида водорода (путем его анодного окисления):



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 ацетата целлюлозы снова проницаем лишь для малых молекул таких, как пероксид водорода.

Методы, используемые ферментативных 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, потребление 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 подателем* или *электродом*. В ходе титрования контролируют ток, обусловленный определяемым веществом, титрантом или продуктом реакции, при постоянном значении потенциала рабочего электрода, находящимся в области потенциала предельного диффузионного тока.

В качестве примера рассмотрим поддельное титрование ионов  $Pb^{2+}$  ионтиром 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 (только 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 концентрация уменьшается, и ток падает. После точки эквивалентности

ток обусловлен как восстановлением  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$ , так и окислением цинка по мере добавления титранта катодный ток начинает возрастать. В точке эквивалентности ( $\tau = 1$ ) на кривой титрования наблюдается резкий скачок (на практике он бывает выражен слабее, чем на рис. 4.31).

#### б) Потенциал равен 0 В.

При этом потенциале ионы  $\text{Pb}^{2+}$  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  $-1\text{ В}$  (рис. 4.31).

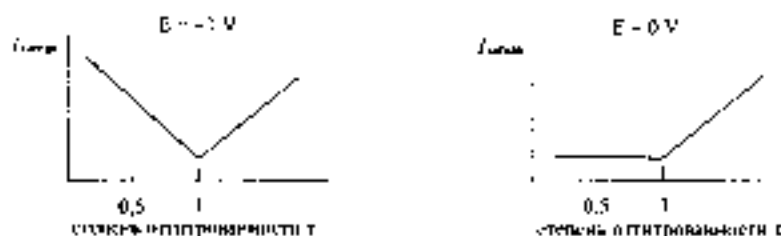


Рис. 4.31. Кривые амперометрического титрования  $\text{Pb}^{2+}$  хромат-ионами при потенциалах рабочего электрода  $-1\text{ В}$  и  $0\text{ В}$

По сравнению с прямой амперометрией амперометрическое титрование, как и любой титриметрический метод, характеризуется более высокой точностью. Однако метод амперометрического титрования более трудоемок. Наиболее широко применяются на практике методики амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами.

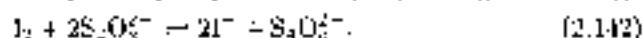
#### Биамперометрическое титрование

Этот вид амперометрического титрования основан на использовании двух поляризуемых электродов — обычно платиновых, на которые подается небольшая разность потенциалов —  $10\text{--}500\text{ мВ}$ . В этом случае протекание 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 несимметричным.

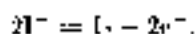
Возможные зависимости для кривых  $i$  двумя поляризуемыми электродами приведены на рис. 4.32. В этом случае играет роль лишь разность потенциалов между двумя электродами. Значение потенциалов каждого из электродов в отдельности не имеет непосредственного влияния на кривые сравнения.

В зависимости от степени обратимости электродных реакций можно получить кривые титрования различной формы.

- а) Титрование катионного обратимого окислительно-восстановительной пары комплексом выраженной пары, например, иода титруемым (рис. 4.33 (а)):



До точки эквивалентности через ячейку протекает ток обусловленный процессом



Ток возрастает вплоть до величины степенной отщепляемости, равной  $0,5$ , при которой оба компонента пара  $\text{I}_2/\text{I}^-$  находятся в одинаковых концентрациях. Затем ток начинает убывать вплоть до точки эквивалентности. После точки эквивалентности вследствие того, что пара  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  является необратимой, наблюдается поляризация электродов, и ток прекращается.

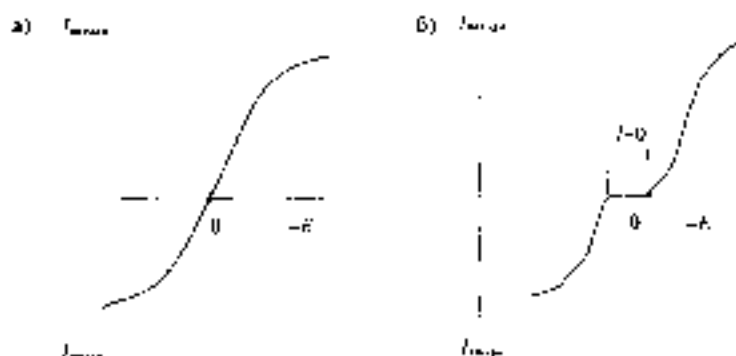
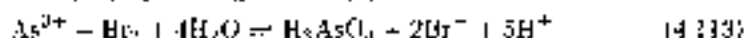


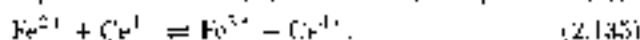
Рис. 4.33. Вольтамперные зависимости для ячейки с двумя одинаковыми инертными электродами в случае обратимой реакции без перенасыщения (а) и необратимой реакции с перенасыщением (б)

- б) Титрование компонента необратимой пары компонентом обратимой пары, например, ионы  $\text{As}(\text{III})$  бромом (рис. 4.33 (б)).



До точки эквивалентности электроды поляризованы, поскольку окислительно-восстановительная система  $\text{As}(\text{V})/\text{As}(\text{III})$  необратима. Через ячейку не протекает ток. После точки эквивалентности ток возрастает, поскольку в растворе появляется обратимая окислительно-восстановительная система  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ .

- в) Определяемое вещество в титрант образует обратимую окислительно-восстановительную пару: титрование ионов  $\text{Fe}(\text{II})$  ионами  $\text{Ce}(\text{IV})$  (рис. 4.33 (в)).



Здесь поляризация электродов не наблюдается на на каком-либо титровании. До точки эквивалентности ход кривой такой же, как на рис. 4.33 (а), после точки эквивалентности — как на рис. 4.33 (б).

Поскольку в биамперметрическом титровании не используются электрод сравнения, этот метод особенно удобен для титрования в неводных растворах. Практически важным примером такого титрования может служить определение ионов по Карлу Фишеру.

В основе титрования по Фишеру лежит окисление диоксида серы в метанольном растворе, которое протекает только в присутствии воды:

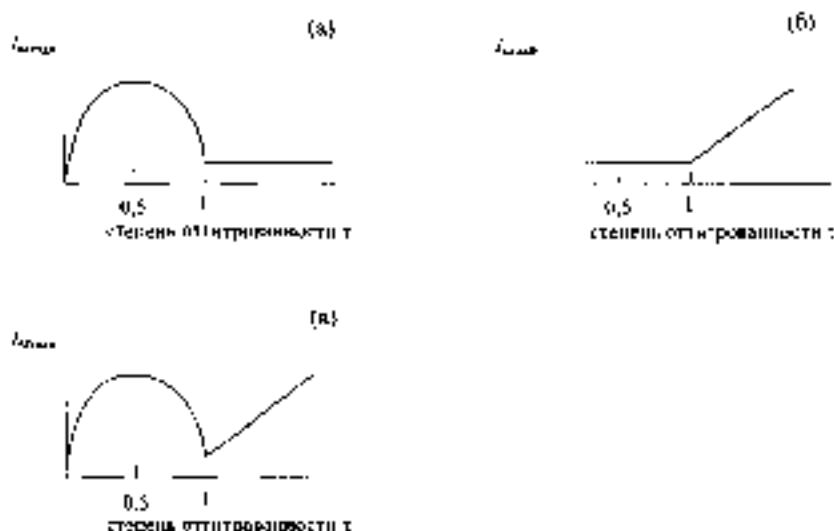
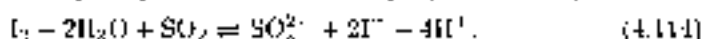
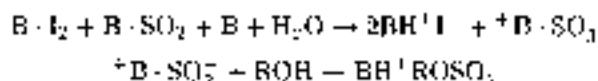


Рис. 4.33 Кривые биперометрического титрования водородом сульфитов: (а)  $As(III)$  и (б) и (в) ионов  $Fe(II)$  ионы  $Cr(IV)$  (к).

Для того, чтобы эта реакция протекала количественно, выделяющиеся ионы водорода необходимо связать пиридином или каким-нибудь другим, менее токсичным, основанием, например, диэтанламином или салцилатом натрия. Реактив Фишера состоит из смеси двух растворов – вода в тщательно обезвоженном метаноле и диоксида серы в пиридине. Кривая биперометрического 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) являются активными участками в титровании по Фишеру, связывая образующиеся в результате реакции ионы в ионные ассоциаты в органическом растворе:*



#### Вольтамперметрическое титрование

В ходе титрования можно поддерживать постоянной силу тока, и измерять напряжение поляризации. Такой вид индикации называется вольтамперметрическим титрованием или гальваностатическим потенциометрическим титрованием. Как и амперометрическое титрование, оно может осуществляться с одним или двумя поляризуемыми электродами. Сила тока, пропускаемого через раствор, может

составлять от 0,1 до 4 мА. В зависимости от обратимости участвующих в реакции окислительно-восстановительных пар тем могут включаться кривые титрования различной формы.

## 4.5. Кулонометрия: применение закона Фарадея в анализе

Наверное, самым простым электрохимическим методом является электрогравиметрия, основанная на полном электрохимическом превращении определяемого вещества и взвешивании продукта реакции. Для этого можно, например, выделить путем электролиза определяемый ион ( $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ) 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 электродвижения 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 вещества – продукты электролиза – относятся как их электрохимические эквиваленты массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{z_1}}{M_{z_2}}. \quad (4.116)$$

Выражение объединенного закона Фарадея, пишываемого в общей форме заряд и массу продукта электролиза, имеет вид:

$$Q = It = \frac{m}{M} z F. \quad (4.117)$$

$F$  – постоянная Фарадея, равная

$$\begin{aligned} N_A \cdot e &= 6,022317 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,602118 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = \\ &= 96484,6 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Необходимое условие для получения правильных результатов анализа — полнота электрохимического превращения определяемого вещества. Среди кулонометрических методов различают потенциостатические и гальваностатические

### Потенциостатическая кулонометрия — кулонометрический анализ при постоянном потенциале

В этом методе электролиз проводят при постоянном потенциале рабочего электрода. Электрохимическая ячейка обычно включает три электрода – рабочий (например, в виде платиновой спиральки), вспомогательный и электрод сравнения

Во избежание нежелательных химических реакций вспомогательный электрод отделяют диффузионной мембраной от рабочего электрода (рис. 4.34).



Рис. 4.34. Электрохимическая ячейка для потенциометрического анализа с диффузионной мембраной

Зависимость силы тока от времени электролиза при постоянном потенциале выражается экспоненциальной функцией (рис. 4.35 (а))

$$I = I_0 e^{-Kt}, \quad (4.118)$$

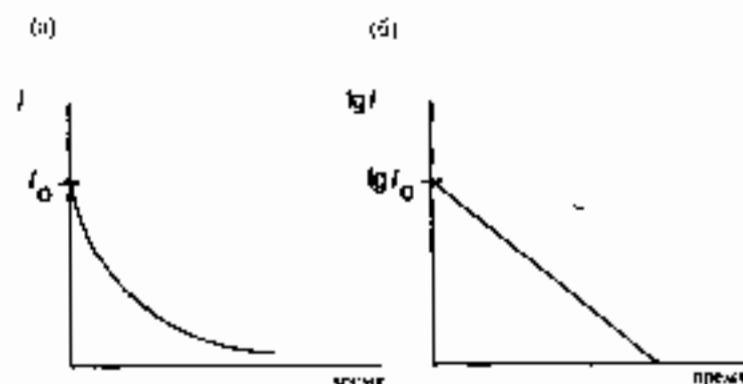


Рис. 4.35. Зависимость силы тока от времени в потенциостатической кулометрии в обычных (а) и логарифмических (б) координатах

Константа  $K$  зависит от коэффициента диффузии электроактивной ищущей  $D$ , объема раствора  $V$ , толщины диффузионного слоя  $\delta$  и площади поверхности электрода  $A$ :

$$K = \frac{D A}{\delta V}. \quad (4.119)$$

Для определения объема количества электричества необходимо प्रतिставить зависимость силы тока от времени. Обычно эту зависимость प्रतिставляют в логарифмических координатах, в которых она превращается в прямую линию. Из угла наклона этой прямой

$$\lg I = \lg I_0 - 2,303 K t. \quad (4.120)$$

можно найти константу  $K$  и начальную силу тока  $I_0$  и вычислить количество электричества путем интегрирования:

$$Q = \int_0^{\infty} I dt = \int_0^{\infty} I_0 e^{-Kt} dt = \left[ -\frac{I_0}{K} e^{-Kt} \right]_0^{\infty} = \frac{I_0}{K} \quad (4.121)$$

Электроды можно проводить как на катоде, так и на аноде.

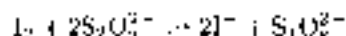
При помощи *жидкофазных реакций* можно определять многие ионы металлов:  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cr(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и другие — путем их восстановления до металла или до низших степеней окисления ( $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$  и др.).

*Анодные реакции на твердых электродах* (платина, на поверхности на основе углерода) можно использовать для определения галогенид-ионов и  $\text{SCN}^-$ , а также  $\text{As(III)}$  (окисление до  $\text{As(V)}$ ),  $\text{Cr(II)}$  (окисление до  $\text{Cr(III)}$ ) 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 незаменимо при анализе органических веществ титрантом таких, как  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ag(I)}$  или  $\text{Ti(III)}$ . Очень удобно титровать  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ , тиосульфат- и сульфид-ионы электрохимически генерированным иодом (на аноде из  $\text{I}^-$ ). Само титрование протекает по уже известной (уравнение (2.142)) реакции:



Индикация конечной точки титрования можно осуществлять биальбумин-эритрозиновым методом; в этом случае получается кристалл титрования, изображенный на рис. 4.33 (б).

При анализе объектов окружающей среды кулонометрическое титрование применяют для определения содержания экстрагируемых галогенов. Титрантом служат ионы  $\text{Ag}^+$ , генерируемые электрохимически на серебряном аноде. Конечную точку титрования определяют амперометрическим или потенциометрическим методом.

Для катодного анализа титрования можно генерировать электрохимически ионы водорода и гидроксид.

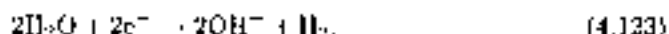
*Метод водорода* для титрования оксидант генерируют на платиновом аноде по реакции:



На катоде при этом образуется гидроксид-ион, поэтому при титровании образования их в анализе приравне гидроксид-ион необходимо использовать в аналитическую диаграмму. Реакция катодной генерации *гидроксида калия* для титрования ам-



содит соответствовать уравнению



Кулонометрическое кислотно-основное титрование применяют для определения кислорода в стали. В ходе пробоподготовки содержащийся в стали кислород превращается в диоксид углерода и оттитровывают его водный раствор как кислоту.

## 4.6. Литература

- G. Henze, R. Neef, *Elektrochemische Analytik*, Springer, Berlin/Heidelberg, 1986.
- F. Ochino, *Ionenselektive Elektroden. CHEMFETs-ISPETs-pH-FETs*, 2. Auflage, Hüchig, Heidelberg, 1991.
- M.R. Smyth, J.G. Vos, *Analytical Voltammetry*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- J. Wang, *Electroanalytical Techniques in clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, New York, VCH Publishers, 1988.

## ГЛАВА 5

# ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И РОДСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ

### 5.1. Основы процесса хроматографического разделения

В разделе 2.5, посвященном теоретическим основам равновесий распределения и ионного обмена, мы уже обсуждали возможность использования различных методов для разделения веществ. Выяснилось, что эффективного разделения близких по свойствам веществ можно достичь только с помощью многократно повторяемых процессов разделения. Одним из таких приемов — многоступенчатый процесс Крюйла — удобен лишь для препаративных разделений.

В химическом анализе эффективным многоступенчатого разделения можно достичь с помощью метода хроматографии. По имеющимся оценкам, в настоящее время порядка 60% всех выполняемых в мире анализов проводятся с применением хроматографии.

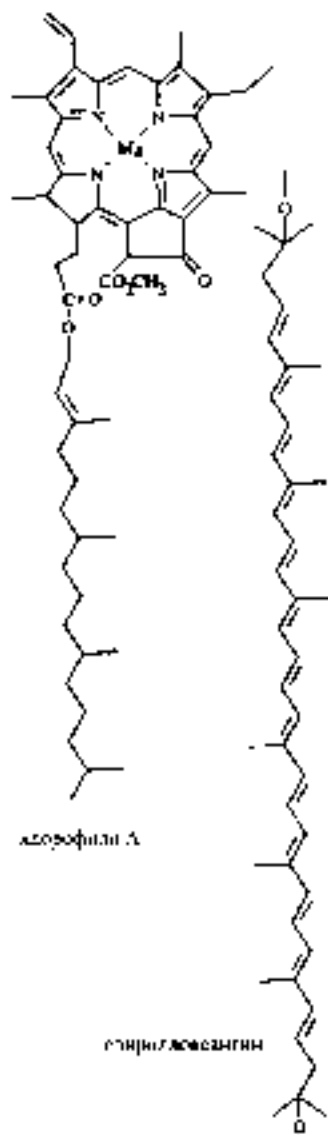
Метод колоночной хроматографии был предложен в 1906г. русским ботаником Михаилом Цветом. Испытуя колонку, заполненную тонкодисперсным порошком карбоната кальция, и петролейный эфир, он сумел разделить окрашенные компоненты (хлорофилл и каротиноиды спиртылоксантина) экстракта листьев растений. При этом он наблюдал на колонке окрашенные зоны компонентов и поэтому назвал метод *хроматографией* (дословно «цветописие» — от греческих слов «хрома» — цвет и «графос» — пишу).

#### Общий обзор

В основе хроматографии лежит процесс распределения разделяемых компонентов между двумя несмешивающимися фазами. Пробу вводят в подвижную фазу, которой может быть жидкость, газ или сверхкритический флюид. Подвижная фаза движется относительно неподвижной фазы, находящейся на колонке или в пленке тонкого слоя. Различия в силе взаимодействия компонентов пробы с неподвижной фазой приводит к тому, что при достаточно большом времени движения компоненты разделяются.

В зависимости от способа регистрации различают внутренние и внешние хроматограммы. При внутреннем способе регистрации компоненты анализируемой смеси за одно и то же время проходят различные расстояния. По окончании процесса разделения все они находятся внутри разделяющего устройства и так детектируются. Этот способ регистрации характерен для плоскоклетчатой хроматографии — бумажной, тонкослойной (раздел 5.3.4). Здесь неподвижная фаза

имеет форму тонкого слоя, вдоль которого подвижная фаза перемещается под действием капиллярных или гравитационных сил.



В отличие хроматографов регистрируемых в колоночной хроматографии — газовой, жидкой или флюидной. Здесь все компоненты проходят одно и то же расстояние и регистрируются на выходе из колонки. Ввиду различности средства компонентов пробы к неподвижной фазе их времена выкола оказываются различными.

В табл. 5.1 приведена классификация методов количественной хроматографии в соответствии с природой подвижной и неподвижной фаз. Хроматографические методы можно классифицировать и с точки зрения механизма разделения веществ. Два самых важных из них — *распределительный* и *адсорбционный*. Адсорбционный хроматография основана на непосредственном взаимодействии молекул вещества с поверхностью неподвижной фазы (газотвердофазная жидкотно-твердофазная хроматография, табл. 5.1). В распределительной хроматографии подвижной фазой служит жидкость, взаимодействующая на твердом носителе (газо-жидкостная, жидкотно-жидкостная хроматография).

Жидкостную хроматографию можно осуществлять как в колоночном, так и в плоскостном вариантах. Оба они основаны на одних и тех же физико-химических принципах. Газовая хроматография осуществляется только в колоночном варианте.

Мы рассмотрим теоретические основы хроматографических методов главным образом применительно к *колоночной хроматографии*.

## Получение хроматограмм

В химическом анализе преобладающим способом получения хроматограмм является *автоматический*<sup>1</sup>.

В *автоматической хроматографии* пробу, растворенную в подвижной фазе, помещают на вершину колонки. Затем через колонку протаскивают подвижную фазу до тех пор, пока все компоненты

пробы не выйдут из колонки и не будут зарегистрированы на выходе из нее. На

<sup>1</sup> Помимо автоматического, существуют также *флуидный* и *манометрический* способы. При *флуидном* способе разную пробу непрерывно подает в колонку выходящий из пробки, где находится колонка, поток газа. Этот способ используют главным образом как способ очистки, например удаления жесткости воды или обезжелезивания растворителей.

рис. 5.1 схематически показывает процесс адсорбтивной хроматографии на примере разделения смеси двух веществ А и В.

Таблица 5.1. Классификация методов газожидкостной хроматографии с точки зрения природы подвижной и неподвижной фаз.

Неподвижная фаза	Подвижная фаза		
	газовая	жидкая	ионная
Газовая	ГГХ (газо-газо-адсорбтивная хроматография)	СЖХ (газо-жидкостная хроматография)	ЖГХ (газо-ионная хроматография)
Жидкая	ТЖХ (газо-жидкостная адсорбтивная хроматография)	ЖЖХ (жидкостно-жидкостная хроматография)	

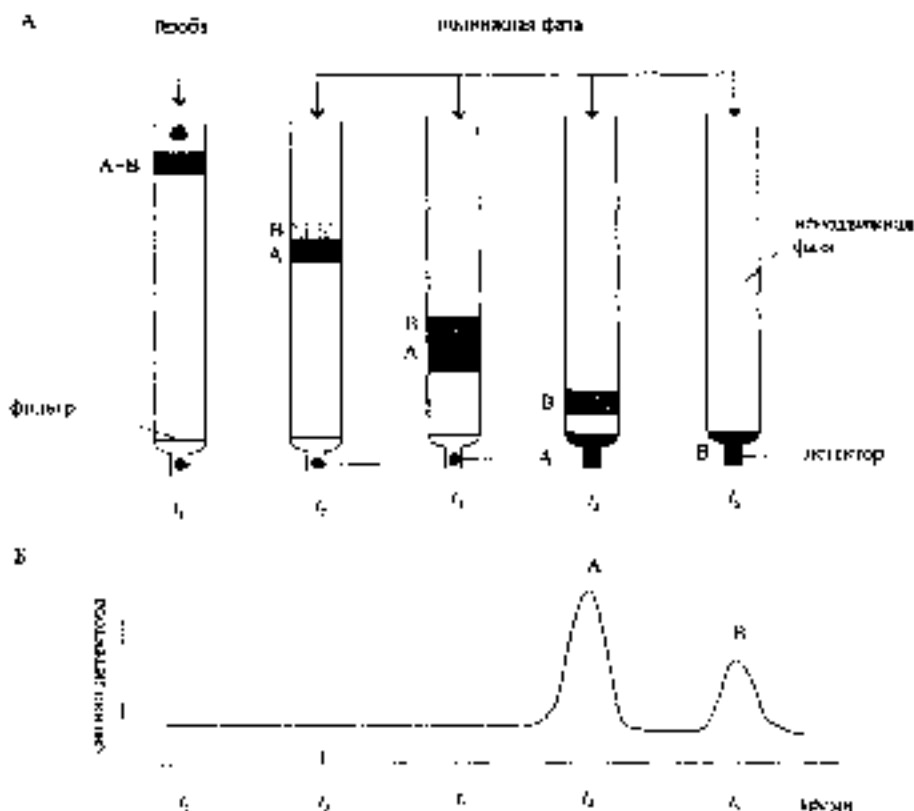


Рис. 5.1. Разделение двух веществ А и В при помощи адсорбтивной хроматографии. А - формирование газожидкостной хроматограммы на неподвижной фазе. Б - показания хроматограммы, регистрируемые детектором.

В ходе хроматографического процесса компоненты пробы непрерывно распределяются между все порциями в порциях порциями неподвижной и подвижной

ной фазы (называемой также элюентом). Средняя скорость движения вещества вдоль колонки определяется силой его взаимодействия с неподвижной фазой. Чем сильнее вещество взаимодействует с неподвижной фазой, тем медленнее оно движется, тем большее время оно находится в колонке. В идеальном случае по истечении некоторого времени вещества полностью разделяются и могут быть надежно зарегистрированы на выходе из колонки.

Зависимость сигнала детектора от времени называется хроматограммой. Если следить за изменением зон веществ внутри колонки, то в ходе процесса можно наблюдать два эффекта (рис. 5.1). Расстояние между зонами компонентов непрерывно увеличивается. В то же время сами эти зоны непрерывно ужимаются, что снижает эффект разделения. Таким образом, улучшить разделение компонентов можно за счет двух факторов:

- увеличения разницы в скоростях движения зон;
- уменьшения ширины зон (хроматографических линий).

Численные величины, характеризующие то же другое явление, будут рассмотрены в следующих разделах.

## Хроматографические параметры

Начнем с величин, характеризующих скорость движения веществ в ходе хроматографического процесса. Фундаментальной величиной, характеризующей относительное сродство вещества к подвижной (индекс  $M$ ) и неподвижной (индекс  $S$ ) фазам, является коэффициент распределения (уравнение (2-143)). Он равен отношению равновесных концентраций вещества в неподвижной  $c_s$  и подвижной  $c_m$  фазах:

$$K = \frac{c_s}{c_m} \quad (5.1)$$

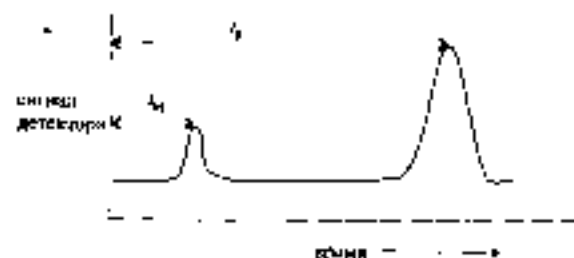


Рис. 5.2. Элюционная хроматограмма двухкомпонентной системы. Первый пик с временем удерживания  $t_M$  соответствует неподвижному компоненту.

Это число нельзя считать коэффициентом из хроматограммы. Нетипичной хроматографической величиной, показывающей относительное сродство вещества к неподвижной и подвижной фазам, является время удерживания ( $t_R$ ), т. е. время выхода вещества из колонки. Именно оно отмечено по оси абсцисс рис. 5.2. Вернемся к этому рисунку. Первый пик, характеризующийся временем удерживания  $t_M$ , принадлежит веществу, которое вообще не удерживается неподвижной фазой. В этом случае его время удерживания представляет собой чистое время нахождения в подвижной фазе (откуда индекс  $M$ ) в ходе

хроматографического процесса. Фактически это время, которое затрачивает молекула подвижной фазы на прохождение всего пути вдоль колонки. Оно часто называется мертвым временем. Если быть точнее, то мертвое время — это время от момента ввода неудадерживаемого компонента до момента его детектирования.

Через времена удерживания можно выразить среднюю скорость движения разделяемого компонента  $\bar{v}$  и скорость движения молекул подвижной фазы  $v$ :

$$v = \frac{L}{t_R} \quad (5.2)$$

$$\bar{v} = \frac{L}{t_M} \quad (5.3)$$

где  $L$  — длина колонки.

Время удерживания непосредственно связано с коэффициентами распределения. Неудерживаемый компонент все время находится только в подвижной фазе. Вещства, взаимодействующие с неподвижной фазой, проводят в подвижной фазе только часть времени. Эта часть равна отношению массы вещества в подвижной фазе к общей массе вещества в колонке. Таким образом,

$$\bar{v} = v \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_S V_S} = v \frac{1}{1 + \frac{c_S V_S}{c_M V_M}} \quad (5.4)$$

(массы вещества представлены как произведения концентраций на объемы соответствующих фаз).

Разность между общим временем удерживания и мертвым временем называется исправленным временем удерживания:

$$t'_{R1} = t_R - t_M$$

Подставляя в соотношение (5.4) выражение коэффициента распределения  $K'$ , получаем следующую зависимость средней скорости движения вещества от его коэффициента распределения:

$$\bar{v} = v \frac{1}{1 + K' \frac{V_S}{V_M}} \quad (5.5)$$

Отношение объемов фаз  $\beta = V_M/V_S$  называется фазовым отношением. С его помощью можно выразить важнейшую характеристику удерживания вещества при заданных условиях эксперимента — коэффициент емкости  $k'$ :

$$k' = K' \frac{V_S}{V_M} \quad \text{или} \quad k' = \frac{K'}{\beta} \quad (5.6)$$

Подставив выражение (5.6) в (5.5), получим соотношение

$$\bar{v} = v \frac{1}{1 + k'} \quad (5.7)$$

В свою очередь, подставив это выражение в соотношения (5.2) и (5.3) и сократив на  $L$ , получим:

$$\frac{1}{t_R} = \frac{1}{t_M} \frac{1}{1 + k'} \quad (5.8)$$

Таким образом, коэффициент емкости непосредственно связан с исправленным временем удерживания:

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{V_R}{V_M}. \quad (5.9)$$

Величину коэффициента емкости можно легко рассчитать из хроматографических данных по времени удерживания компонента и мертвому времени (рис. 5.2). Оптимальными для практических целей диапазон коэффициентов емкости находится между 1 и 5. При слишком малых значениях  $k'$  компоненты слишком быстро вымываются из колонки и потому плохо разделяются. Слишком большие значения коэффициентов емкости означают большую длительность хроматографического разделения.

Общей характеристикой степени разделения двух веществ (разд. 2.6) служит коэффициент разделения, представляющий собой отношение их коэффициентов распределения (уравнение (2.155)). В хроматографии коэффициент разделения называется коэффициентом селективности и обозначается  $\alpha$ . Для двух веществ А и В

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A}. \quad (5.10)$$

Легко видеть (уравнение (5.6)), что коэффициент селективности равен отношению двух коэффициентов емкости:

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A}. \quad (5.11)$$

Коэффициенты емкости и селективности используют для расчета величин, которые характеризуют степень разделения двух хроматографических пиков. Они будут рассмотрены далее.

*Из экспериментальных хроматографических данных можно рассчитать коэффициент селективности как отношение исправленных времен удерживания:*

$$\alpha = \frac{(t'_R)_B}{(t'_R)_A} = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M}.$$

## Теория хроматографии: описание эффективности колонки

Теперь рассмотрим второй из отмеченных эффектов — *дисперсия пиков* в ходе хроматографического процесса. Ширина хроматографического пика непосредственно характеризует эффективность колонки, т. е. ее разделяющую способность. Связь между шириной пика и эффективностью колонки описывает классическая теория хроматографии.

### Классическая теория хроматографии

Классическая теория хроматографии трактует хроматографический процесс как серию последовательных однократных актов разделения (см. разд. 2.6). Создатели этой теории Мартин и Синдж (Нобелевская премия 1952 г.) внесли по-

клетки вышележающей теоретической тарелки (ВЭТ) и число теоретических тарелок. Под теоретической тарелкой понимается условный участок колонки, в пределах которого устанавливается равновесие между подвижной и неподвижной фазами. Движение вещества вдоль колонки можно представить как последовательный переход с одной теоретической тарелки на другую.

Число теоретических тарелок  $N$  равно отношению длины колонки к высоте эквивалентной теоретической тарелки  $H$ :

$$N = \frac{L}{H}. \quad (5.12)$$

Высота эквивалентная теоретической тарелке  $H$ , непосредственно связана с дисперсией пика в колонке  $\sigma^2$ , выраженной в единицах длины ( $\sigma_L^2$ ) или времени ( $\sigma_t^2$ ):

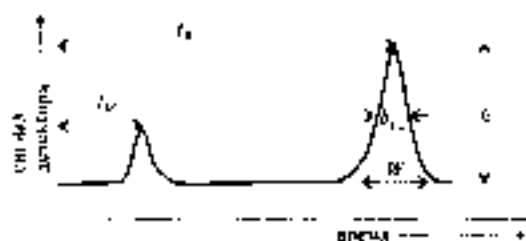
$$H = \frac{\sigma_L^2}{L}, \quad \text{или} \quad (5.13)$$

$$H = \frac{\sigma_t^2 L}{t_R^2}. \quad (5.14)$$

При прочих равных условиях  $H$  имеет размерность длины. Чем меньше ВЭТ, тем выше эффективность колонки, тем лучше разрешение пиков может быть достигнуто.

Число теоретических тарелок можно легко рассчитать непосредственно из хроматограммы. Для этого сначала пик (имеющий обычно форму, близкую к гауссовой дробой) аппроксимируют треугольником, продолжая его боковые стороны до пересечения с базисной линией и измеряют ширину пика у основания  $w$  (рис. 5.3).

Рис. 5.3. Оценка стандартного отклонения пика  $\sigma$ , по его ширине у основания  $w$  ( $w = 4\sigma$ ) как по ширине  $b_{1/2}$  на половине пика  $b$ .



Можно показать, что для пика гауссовой формы справедливо приближенное равенство  $w = 4\sigma$ . Подставив его в выражение (5.11), получим,

$$H = \frac{w^2 L}{16\sigma_t^2}. \quad (5.15)$$

Отсюда число теоретических тарелок равно

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w} \right)^2. \quad (5.16)$$

Таким образом, эту величину можно рассчитать непосредственно из хроматограммы, измерив время удерживания  $t_R$  и ширину пика у основания  $w$ . Более



точные результаты часто дает другой способ расчета — с использованием ширины пика на половине его высоты  $b_{1/2}$ :

$$N = 5.54 \left( \frac{t_R}{b_{1/2}} \right)^2. \quad (5.17)$$

Важно, эквивалентная теоретическая тарелка, в числе теоретических тарелок — обобщенные характеристики эффективности хроматографического разделения. В то же время важно, что классическая теория тарелок есть лишь приближенная модель явлений, реально происходящих в колонке. На самом деле хроматографический процесс является не периодическим, а непрерывным, а соотношение равновесия между фазами, как правило, не диссоциатив. Для сравнения эффективности различных колонок следует рассчитывать ВЭТТ в как можно более близких экспериментальных условиях — по крайней мере, с использованием пиков *одного и того же* вещества.

### Кинетическая теория хроматографии

Уширение хроматографических линий обусловлено кинетическими явлениями, в частности, ограниченной скоростью проницаемости мембраны и кинетикой. Величина уширения зависит от скорости движения подвижной фазы.

Рассмотрим экспериментальные зависимости ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы  $\dot{v}$  (см/с). Типичные зависимости для жидкостной и газовой хроматографии приведены на рис. 5.4. В табл. 5.2 приведены важнейшие величины, влияющие на эффективность колонки.

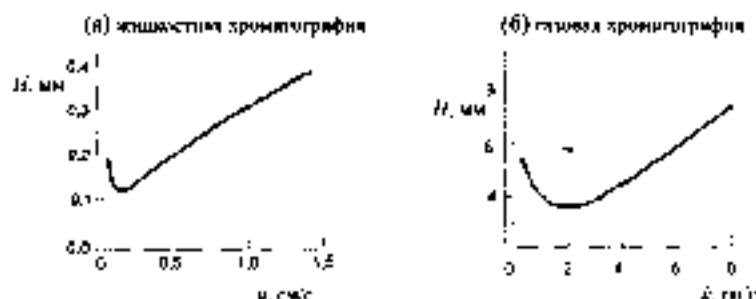


Рис. 5.4. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке  $H$  от линейной скорости подвижной фазы  $\dot{v}$  для жидкостной (а) и газовой (б) хроматографии

Как видно из рис. 5.4, в обоих случаях рассматриваемая зависимость имеет вид кривой с минимумом. При этом для жидкостной хроматографии минимум лежит при значительно меньших скоростях подвижной фазы, чем для газовой. Столь малые скорости в реальных хроматографических разделениях обычно вообще не используются. Основные ВЭТТ в жидкостной хроматографии также значительно меньше, чем в газовой. Однако в жидкостной хроматографии обычно применяют значительно более короткие колонки (не более 25–50 см из-за ограничений, вызванных необходимостью работы при высоких давлениях), чем в газовой (до 50 м), поэтому числа теоретических тарелок в обоих методах оказываются сопоставимыми.

Таблица 5.2. Особенности влияния, связанные со скоростью колонки.

Величина	Обозначение	Размерность
Линейная скорость потока	$\bar{u}$	$\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$
Коэффициент диффузии в подвижной фазе	$D_M$	$\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Коэффициент диффузии в неподвижной фазе	$D_S$	$\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Радиус частиц наполнителя колонки	$r_p$	$\text{см}$
Толщина слоя неподвижной жидкой фазы	$d_f$	$\text{см}$
Характерное время десорбции компонента	$t_d$	$\text{с}$
Внутренний диаметр колонки	$d_c$	$\text{см}$

Для математического описания зависимости  $H$  от  $\bar{u}$  были предложено много различных моделей. Самая простая из них, первоначально разработана для описания технологических процессов и впоследствии примененная к хроматографии, описывается уравнением Ван Деемтера.

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u}. \quad (5.18)$$

В уравнении Ван-Деемтера входят три константы:  $A$  — характеризующая вихревую диффузию,  $B$  — характеризующая молекулярную (продольную) диффузию, и  $C$  — характеризующая сопротивление массопереносу. Под *вихревой диффузией* понимается неравномерность движения отдельных порций жидкости в колонке вследствие неравномерности ее заполнения.

Более точная модель зависимости  $H$  от  $\bar{u}$  описывается уравнением

$$H = C_M \sqrt{\bar{u}} + \frac{B}{\bar{u}} + C_S \bar{u}. \quad (5.19)$$

Константы  $B$ ,  $C_M$  и  $C_S$  характеризуют, соответственно, молекулярную диффузию и сопротивление массопереносу в подвижной и неподвижной фазах. Вклад отдельных слагаемых в общую величину  $H$  более подробно рассмотрен в табл. 5.3 и приближенно изображен на рис. 5.5.

Уравнение (5.19), как и уравнение Ван Деемтера (5.18), описывает кривую с минимумом, соответствующим некоторой оптимальной скорости потока подвижной фазы. Слагаемое с коэффициентом  $B$  характеризует вклад молекулярной диффузии, т.е. диффузии отдельных частиц компонента от максимума его пика в направлении движения подвижной фазы и в противоположном направлении. Это единственное слагаемое, величина которого не зависит от радиуса частиц неподвижной фазы. Она пропорциональна коэффициенту диффузии молекул вещества в подвижной фазе и возрастает с увеличением его молярной массы. В жидкостной хроматографии

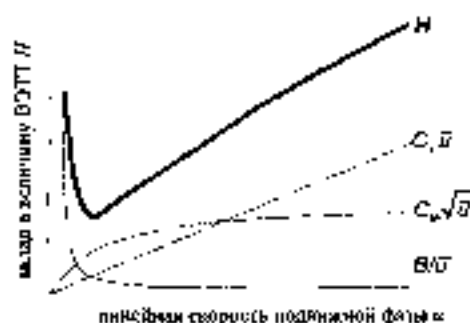


Рис. 5.5. Вклад членов, характеризующих диффузию  $B/\bar{u}$  и массоперенос  $C_M\sqrt{\bar{u}}$ ,  $C_S\bar{u}$ , в величину ПЭТТ  $H$ .

В жидкостной хроматографии

для реально существующих тем скоростей подвижной фазы это складское обычно пренебрежимо мало.

Таблица 5.3. Вклад отдельных кинетических факторов в величину размытия пика. Обозначения см. в табл. 5.2 и в приложении к данной таблице.

Фактор	Член в выражении (5.19)
Молекулярная диффузия	$\frac{B}{v} = \frac{2k_D D_M}{v}$
Массоперенос в жидкой неподвижной фазе	$C_1 \delta = \frac{qk_1^2 d_f^2}{(1+k')^2 v}$
Массоперенос в твердой неподвижной фазе	$C_2 \delta = \frac{2k_2 d_p^2}{(1+k')^2 v}$
Массоперенос в подвижной фазе	$C_3 v \delta = \frac{f(v d_f^2 d_p^2 v \delta)}{D_M}$

$k_D, q$  — константы,  $f$  — поправка функции.

С увеличением линейной скорости подвижной фазы влияние молекулярной диффузии уменьшается, а эффект массопереноса — увеличивается. Последнее обстоятельство объясняется тем, что для переноса вещества между фазой и установлением межфазочной равновесия необходимо определенное время. Чем выше скорость подвижной фазы, тем большее расстояние она пройдет за это время.

Член, описывающий процесс массопереноса в подвижной фазе  $C_3 v \delta$ , характеризует конвективную составляющую размытия пика. Он соответствует члену, описывающему вихревую диффузию в уравнении Ван-Деккера. Его величина обратно пропорциональна коэффициенту диффузии в подвижной фазе и связана с размером частиц неподвижной фазы и диаметром колонки, как следует из соответствующей формулы табл. 5.3.

Для складского  $C_3 \delta$ , характеризующего процесс массопереноса к неподвижной фазе в отсек, следует рассмотреть два случая: один для твердой, другой для иммобилизованной жидкой фазы.

Для жидкой неподвижной фазы преобладающим механизмом разделения является рив предметный. В этом случае размытие пиков увеличивается с увеличением толщины слоя иммобилизованной жидкости и уменьшением коэффициента диффузии в неподвижной фазе. Если же неподвижная фаза твердая, то скорость массопереноса определяется скоростью пролонгации и десорбции.

В идеале при хроматографическом разделении всегда стремится достичь высокой эффективности при малой пролонгательности пиками. Это достигается возможным, если зависимость  $H$  от линейной скорости потока выражается достаточно пологой кривой. В этом случае даже значительное увеличение скорости потока (и, тем самым, сокращение продолжительности анализа) не приводит к существенному увеличению ВЭТ и потере эффективности. Для уменьшения величины ВЭТ существуют следующие возможности:

- уменьшение размера частиц и толщины слоя иммобилизованной жидкой неподвижной фазы;

- увеличение однородности размеров частиц неподвижной фазы и упаковки колонки;
- уменьшение внутреннего диаметра колонки;
- использование неподвижных фаз с высокими коэффициентами диффузии и подвижных фаз с низкими коэффициентами диффузии. В газовой хроматографии коэффициенты диффузии в подвижной (газовой) фазе существенно уменьшаются с уменьшением температуры.

Некоторые коэффициенты диффузии для различных молекул различаются, причем увеличение пика зависит от молярной массы вещества. Для малых молекул размывание пиков, как правило, меньше.

### Фактор разрешения $R_S$ — мера степени разделения хроматографических пиков

Ранее мы рассмотрели величину коэффициента селективности (уравнение (5.11)) как меру селективности хроматографического разделения двух веществ. Однако коэффициент селективности характеризует только взаимное расположение двух хроматографических пиков (точнее, их максимумов). В то же время степень разделения зависит также от величины размывания пиков, т. е. эффективности колонки.

Обобщающим параметром, характеризующим степень разделения веществ с учетом как селективности, так и эффективности хроматографического процесса, служит **фактор разрешения** (сокращенно называемый просто «разрешением»)  $R_S$ . Для пиков двух веществ А и В он вычисляется как (см. рис. 5.6)

$$R_S = \frac{\Delta t}{(w_A + w_B)/2} = \frac{t_R^B - t_R^A}{w} \quad (5.20)$$

(последнее равенство — при условии, что  $w_A \approx w_B = w$ ).

Формулу (5.20) можно представить и в другом виде, с использованием величин коэффициентов емкости, коэффициента селективности и числа теоретических тарелок. Для этого сначала подставим в выражение (5.20) ширину пика у основания, выраженную через число теоретических тарелок из (5.11):

$$R_S = \frac{t_R^B - t_R^A}{t_R^B} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4} \quad (5.21)$$

Подставим в полученное выражение величину фактора емкости из (5.9):

$$R_S = \frac{k_R^B}{1 + k_R^B} \cdot \frac{k_A'}{1 + k_R^A} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4} \quad (5.22)$$

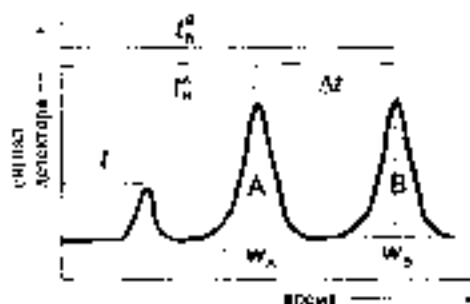


Рис. 5.6. Хроматограмма смеси веществ А и В. Разрешение пиков  $R_S$  может быть рассчитано из данных, приведенных на рисунке, по уравнению (5.20).

Наконец, с использованием коэффициента селективности (уравнение (5.11)) получаем следующую формулу расчета хроматографического разрешения:

$$R_S = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{k'_B}{1 + k'_B}. \quad (5.23)$$

Это соотношение часто используют в упрощенном виде в случаях, когда  $k'_A \cong \cong k'_B = k'$ . Тогда  $\alpha \approx 1$  и

$$R_S = \frac{\sqrt{N}}{4} (\alpha - 1) \frac{k'}{1 + k'}. \quad (5.24)$$

Из полученных соотношений можно рассчитать число теоретических тарелок, необходимых для обеспечения требуемого разрешения:

$$N = 16R_S^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{1 + k'_B}{k'_B} \right)^2. \quad (5.25)$$

На основе известной взаимосвязи между величинами  $R_S$ ,  $\alpha$ ,  $k'$  и  $N$  (или  $H$ ) можно оптимизировать процесс хроматографического разделения. Многие из упомянутых величин можно варьировать в известной мере независимо друг от друга. Для изменения значений  $\alpha$  и  $k'$  можно изменять температуру (в газовой хроматографии) или природу подвижной фазы (в жидкостной). И в том, и в другом методе для этой же цели можно изменить неподвижную фазу. Увеличить число теоретических тарелок можно путем увеличения длины колонки или уменьшения ВЭТТ  $H$ . Последняя величина, в свою очередь, зависит от скорости потока подвижной фазы, размера частиц неподвижной фазы, вязкости фаз и толщины пленки неподвижной фазы, если она жидкая (см. табл. 5.3).

Для пиков одинаковой высоты и симметричной формы достаточным обычно считается разрешение  $R_S = 1$  (называемое также 4 $\sigma$ -разрешением). Легко видеть, что для полного разделения пиков в случае, если они несимметричны или сильно различаются по высоте, требуется большее разрешение.

## Качественный хроматографический анализ

Методы хроматографии можно использовать как для качественного, так и для количественного анализа, а также для препаративного разделения. Особенности препаративной хроматографии будут рассмотрены лишь бегло.

Информацию о *природе вещества* несет положение его зоны в случае внутреннего способа регистрации хроматограмм и время удерживания в случае внешней регистрации. Воспроизводимость всех хроматографических характеристик удерживания вещества обычно значительно ниже, чем, например, величин длин волн в спектроскопических методах. Поэтому для надежной идентификации следует применять относительные характеристики удерживания, рассчитываемые с использованием внутреннего стандарта. Еще более достоверные результаты можно получить при сочетании хроматографического разделения со спектроскопическим детектированием. Например, в газовой хроматографии широко используются масс-спектрометрические, а в жидкостной — УФ-детекторы на основе диодной линейки.

При выполнении качественного хроматографического анализа следует иметь в виду, что максимальное число хроматографических пиков, разрешенных до

**ЗАО Амперсэнд**

компьютерная  
автоматизация  
хроматографии

# МУЛЬТИ ХРОМ



Программно-аппаратный комплекс **МультиХром:**

управление хроматографическим оборудованием;  
прием и обработка данных;  
оформление итоговых документов.

Используется как в лабораторных,  
так и заводских условиях  
для всех видов хроматографии:

газовой,  
ВЭЖХ,  
препаративной,  
эксклюзионной,  
тонкослойной, а также для  
капиллярного электрофореза

0001011010100100 0110 100010101010  
1101000100010101010001010001011001



000101101010010010110 10001010101010  
11010001000101010100010100010101001

Постоянное расширение номенклатуры  
управляемого оборудования.

Специализированные версии,  
адаптированные для задач заказчика.

Разделение пиков и идентификация компонентов  
по спектрам с помощью специальных алгоритмов  
обработки сигнала многоканальных детекторов.

Гибкая настройка процедур обработки  
хроматографической информации и  
оформления конечных документов.

телефоны: 8-499-196-18-57  
8-499-196-52-90  
8-916-675-25-92

эл. почта: [support@ampersand.ru](mailto:support@ampersand.ru)  
интернет: [www.ampersand.ru](http://www.ampersand.ru)

# ХРОМЛАБ

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР  
ФИРМЫ «МЕРК»



**Компания ХРОМЛАБ предоставляет полный спектр услуг по обучению персонала и оснащению лабораторий хроматографическими материалами и оборудованием:**



**Широчайший ассортимент продукции для всех видов хроматографии: от ТСХ до препаративной ВЭЖХ и флэш-хроматографии**



**Разработка методов разделения любой степени сложности**



**Консультирование, обучение персонала лабораторий**



**Организация тематических семинаров и тренинг курсов**



**MERCK**

**КОНТАКТЫ:**

Тел./факс: (495)6486032  
(812)4480745

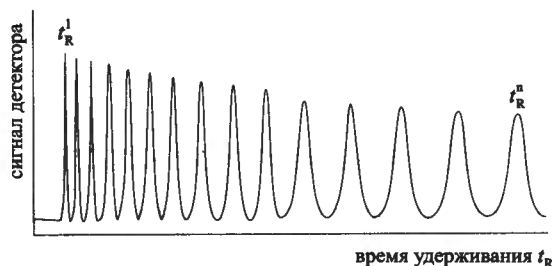
E-mail: [sales@chromlab.ru](mailto:sales@chromlab.ru)  
[WWW.CHROMLAB.RU](http://WWW.CHROMLAB.RU)

базовой линии, которые можно зарегистрировать при определенных условиях хроматографического процесса, ограничено (рис. 5.7). В элюативной хроматографии максимальное число разрешенных пиков  $n$  можно оценить по следующей формуле:

$$n = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4} \ln \frac{t_R^n}{t_R^1}, \quad (5.26)$$

где  $t_R^1$  и  $t_R^n$  — времена удерживания первого и последнего компонента, вымываемого из колонки.

Рис. 5.7. Иллюстрация понятия «максимальное число разрешенных пиков».



Если число компонентов, содержащихся в пробе, превышает максимальное число разрешенных пиков, то наложение двух или более пиков неизбежно. В табл. 5.4 приведены типичные максимальные числа разрешенных пиков для методов газовой, жидкостной и гель-фильтрационной хроматографии (см. также рис. 5.7).

Таблица 5.4. Типичные значения максимального числа разрешенных пиков для различных чисел теоретических тарелок в методах газовой, жидкостной и гель-хроматографии (согласно Гиддингсу).

Число теоретических тарелок $N$	Максимальное число пиков $n$		
	гель	газовая	жидкостная
100	3	11	7
400	5	21	13
1000	7	33	20
2500	11	51	31
10000	21	101	61

## Количественный хроматографический анализ

В колонной хроматографии информацию о *количестве* вещества содержит высота или площадь пика. В плоскостной хроматографии (при внутреннем способе регистрации) для определения содержания вещества можно, например, измерить интенсивность окраски зоны (пятна) компонента. Все хроматографические методы требуют градуировки с использованием образцов сравнения (стандартов). Применяют как внешние, так и внутренние стандарты.

При использовании *высот* пиков следует убедиться, что форма всех пиков определяемого компонента — как для анализируемой пробы, так и для образцов



сплошная – одна и та же. В противном случае высота пика не будет прямо пропорциональна концентрации. Все условия эксперимента (температуру колонки, скорость подвижной фазы, объем вводимой пробы и др.) следует строго контролировать. Следует также избегать работы с большими количествами вещества (перегрузка колонки).

При идентификации площадей пиков возможно изменение их формы (вследствие размывания или других причин) играет меньшую роль, и результаты, как правило, получаются более точными. Сейчас для измерения площадей пиков широко используют компьютерные методы численного интегрирования. Площадь пика можно оценить и вручную как произведение его высоты  $h$  на ширину на половине высоты  $b_{1/2}$  (рис. 5.3). В случае очень узких пиков точность вычисления площадей может значительно ухудшиться.

## 5.2. Газовая хроматография

В методе газовой хроматографии определяемые вещества (при необходимости) испаряют и пропускают через колонку при помощи газа, выполняющего подвижную фазу. Как правило, газ выступает только в роли переносчика вещества и никак с ним не взаимодействует. Поэтому в методе газовой хроматографии подвижную фазу называют обычно газом-носителем. Неподвижной фазой может служить твердое вещество, адсорбирующее разделяемые вещества. Этот вариант газовой хроматографии называется газо-твердофазной. Он используется главным образом для анализа атмосферного воздуха и будет вкратце рассмотрен в конце раздела. Преобладающим же вариантом газовой хроматографии является газожидкостная (сокращенно называемая просто «газовой»). Она широко используется для определения органических веществ. Основным механизмом разделения в газожидкостной хроматографии является распределение.

### Характеристики удерживания и коэффициенты распределения

В газовой хроматографии любой численный величина, характеризующая удерживание вещества, существенно зависит от условий эксперимента — в первую очередь температуры и давления. Обычно вместо времени удерживания используют *удерживаемые объемы*. Удерживаемый объем равен произведению времени удерживания на объемную (мл/мин) скорость потока газонесителя  $F$ . Для удерживаемого объема компонента смеси  $V_R$  и мертвого удерживаемого объема  $V_M$  можно записать:

$$V_{R1} = F \cdot t_{R1} \quad (5.27)$$

$$V_M = F \cdot t_M \quad (5.28)$$

Экспериментально величину  $V_M$  можно определять по времени удерживания неудерживаемого газа — воздуха или метана. Основным характеристическим удерживаемым объемом в газовой хроматографии служит *исправленный удерживаемый объем*  $V_R'$ :

$$V_R' = V_R - V_M \quad (5.29)$$



Величина направленного удерживаемого объема вещества связана с его коэффициентом распределения через объем неподвижной фазы:

$$V_N^* = KV_N, \quad (5.30)$$

Для того, чтобы обеспечить прохождение газ-носителя через колонку, на входе колонки необходимо создать избыточное давление. Таким образом, в колонке существует перепад давлений. Приду сжимаемости газа его объемная плотность вдоль колонки неодинакова: на входе она меньше, чем на выходе. Чтобы сделать измерения удерживаемых образцов независимыми от перепада давления, их следует умножить на коэффициент  $j$ , называемый коэффициентом Мартина.

$$V_N = j \cdot V_N^*, \quad (5.31)$$

Коэффициент Мартина вычисляется как

$$j = \frac{3 \left[ \left( \frac{p_0}{p_N} \right)^2 - 1 \right]}{2 \left[ \left( \frac{p_0}{p_N} \right)^3 - 1 \right]},$$

где  $p_0$ ,  $p_N$  — давления газ-носителя на входе и выходе колонки. Величина  $V_N$  называется *истинно удерживаемым объемом*.

На измерениях вязкости удерживаемого образца можно считать *удельный удерживаемый объем*  $V_N'$ :

$$V_N' = \frac{V_N}{M_N} \cdot \frac{273}{T}, \quad (5.32)$$

где  $M_N$  — масса неподвижной фазы (г), а  $T$  — температура колонки (К). Среди всех характеристик удерживания вещества удельный удерживаемый объем в наименьшей степени зависит от экспериментальных условий. Однако его определение достаточно трудоемко. На практике в качестве характеристик удерживания обычно используют направленные удерживаемые объемы — абсолютные или, что предпочтительнее, относительные.

## Процессы разделения в газовой фазе

Нам уже известны основные величины, характеризующие эффективность разделения в колонках — число теоретических тарелок  $N$  и высота, эквивалентная теоретической тарелке  $H$ . Особенность газовой хроматографии состоит в том, что на их значения сильно влияет продольная диффузия (связанное с коэффициентом  $B$  в уравнении (5.19)). Причиной тому несколько высокие величины коэффициента диффузии в газовой фазе — в  $10^4$  раз большие, чем в жидкой. Зависимость  $H$  от линейной скорости газ-носителя  $u$  выражена не только резко, а минимальные значения  $H$  касаются при довольно больших скоростях потока подвижной фазы.

Чтобы установить, пригодна ли данная колонка для разделения данных практической задачи, достаточно только знания характеристик эффективности. Необходима еще информация о свойствах разделяемых веществ в первую очередь их летучести и родстве к неподвижной фазе.

В соответствии с законом Рауля давление пара вещества над раствором при достаточно большом отъ насыщенного пара  $p^0$  и коэффициенту активности

в растворе  $\sigma$ . Исходя из этого, Херингтон охарактеризовал разделяющую способность неподвижной жидкой фазы по отношению к двум компонентам 1 и 2 как

$$k \frac{V_{12}}{V_1} = k_1 \frac{P_1^0}{P_2^0} + k_2 \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0}. \quad (5.33)$$

Для исправленных времён удерживания можно (приближённо) записать аналогичное выражение

$$\lg \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \lg \frac{P_1^0}{P_2^0} + \lg \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0} \quad \text{или} \quad \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0}. \quad (5.34)$$

Таким образом, возможность разделения компонентов определяется с одной стороны, их относительными летучестью (выраженными в виде отношения давлений их насыщенных паров, зависящих от температур), а с другой — их относительным средством к неподвижной фазе (отношение коэффициентов активности). Относительное средство неподвижной фазы к различным компонентам характеризует ее селективность. В настоящее время существует уже свыше 1000 различных неподвижных фаз для газовой хроматографии.

На различиях в давлении насыщенных паров принципиально разделяются близкие по химическим свойствам вещества, например члены одного гомологического ряда. Если же температуры кипения веществ близки, то их разделение возможно только на основе различного средства к ним неподвижной фазы. В этом случае возможно разделить даже компоненты азеотропных смесей, не разделяемые тропной перегонкой.

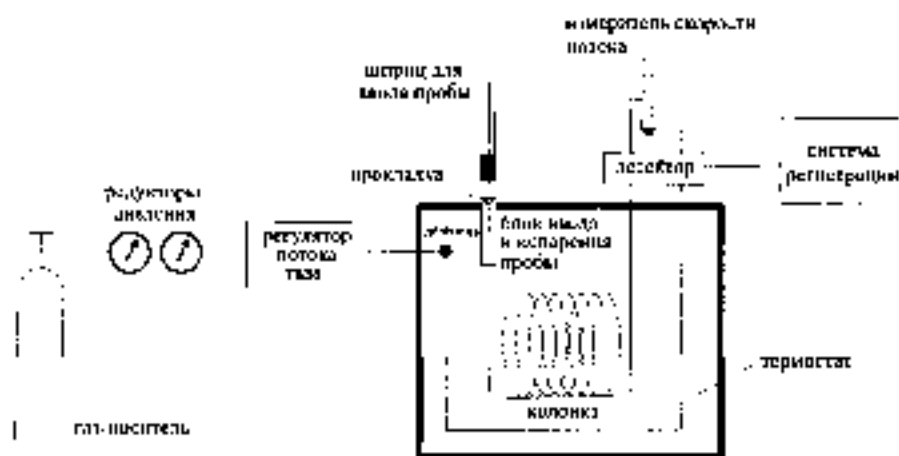


Рис. 5.8. Схема устройства газовой хроматографии.

## Устройство газовой хроматографии

Основные узлы газовой хроматографии схематически изображены на рис. 5.8. Различные модели газовой хроматографии могут отличаться друг от друга с точки зрения природы используемого газа-носителя, особенностей системы ввода пробы, применяемых колоннок и детекторов.

## Газы-носители

В качестве газы-носителей применяют химически инертные газы — гелий, аргон, азот, диоксид углерода или водород. Выбор газа-носителя во многом зависит от спектра детектирования. Газ-носитель должен быть тщательно обезвожен, для чего его обычно предварительно пропускают через молекулярные сита. Поток газа обеспечивается за счет избыточного давления в газовой баллоне, какие-либо специальные насосы не требуются. Для получения воспроизводимых результатов скорость потока газа следует поддерживать постоянной.

При работе с одной колонкой в изотермическом режиме достаточно поддерживать постоянным давление газа на входе при помощи двухступенчатого редуктора. При работе в режиме программируемой температуры или при перемещении колонки необходимо использовать дополнительные средства регулирования газовой линии в потоке, поскольку при этом сопротивление потоку в процессе работы изменяется. Для измерения скорости потока можно использовать ротаметр на входе в хроматограф или специальный измеритель скорости на выходе.

Обычно для набивных колонок скорость газа-носителя составляет от 25 до 150, а для капиллярных — 1–25 мл/мин.

## Блок ввода и испарения пробы

При анализе газообразных образцов пробу (объемом до 20 мкл) непосредственно вводят в поток газа-носителя. Жидкие и твердые пробы следует сначала испарить. Для этого служит специальный блок хроматографа, выполняемый испарителем. Через клапанчик, снабженный микроклапаном, протекает поток газа-носителя (см. рис. 5.8). От окружающей среды пространство на изолировано с помощью прокладок (обычно из силиконовой резины).

Пробу вводят через прокладку с помощью шприца. Эту операцию следует проводить как можно быстрее. Медленный ввод пробы приводит к значительному размыванию пиков и трудностям в интерпретации хроматограммы. Для набивных колонок объем жидкой пробы составляет от 0,5 до 20 мкл. Для капиллярных колонок объемы пробы существенно меньше (до 0,001 мкл). Для отбора столь малых объемов используют специальное устройство — делитель газовых потоков. Высоккачественная автоматизированная система ввода пробы обеспечивает воспроизводимость введения жидких объемов до 0,5%.

Температуру испарителя, как правило, задает на 5°С выше, чем температуру кипения наименее летучего компонента пробы.

## Колонки и термостаты

Корпусы колонок для газовой хроматографии изготавливают из нержавеющей стали, стекла или высококачественного шлифованного кварца; последний материал применяется все шире. Для предохранения кварцевых колонок от механических повреждений их покрывают снаружи слоем поливинилового материала. Для поддержания постоянной температуры колонок их помещают в термостат. Основными типами колонок являются набивные (насадочные) и капиллярные. Набивные колонки заполнены зернистым твердым материалом, поверхность которого покрыта тонким слоем жидкости — неподвижной фазы. Колонку закрывают

через шпричку. Внутренний диаметр капилярных колонок составляет 3–8 мм, длина — до 1–3 м. Капиллярные колонки внутри полые. Жидкую неподвижную фазу в этом случае наносят на внутреннюю стенку. Для этого через концы медленно пропускают с постоянной скоростью достаточно концентрированный раствор неподвижной фазы либо запихивают ее разбавленным раствором жидкой фазы, а затем испаряют растворитель в вакууме. Длина капиллярных колонок может составлять до 100 м, а внутренний диаметр — 0,15–1 мм.

Капилярные колонки небольшой длины могут иметь прямую или U-образную форму. Более длинные капилярные и капиллярные колонки свернуты в спираль с диаметром колец от 10 до 30 см.

Для удаления из колонок остатков растворителя (а также — в газотвердофазной хроматографии — для перевода твердой неподвижной фазы в активное состояние) через запечатанную концы колонику необходимо некоторое время пропускать газ-носитель при повышенной температуре.

### Детекторы

В качестве универсальных детекторов в газовой хроматографии используют детекторы теплопроводности (катарометры) и пламенно-ионизационные детекторы (ПИД). Для детектирования определенных веществ все чаще используют масс-спектрометрические детекторы. Системы детектирования в газовой хроматографии непрерывно совершенствуются с тем, чтобы обеспечить селективное детектирование или снизить пределы обнаружения веществ.

#### Детектор теплопроводности (катарометр)



100

Рис. 5.9. Устройство ячейки детектора теплопроводности

Детектирование по теплопроводности основано на том, что в присутствии определяемых веществ теплопроводность газ-носителя изменяется (как правило, уменьшается). Для газа и паровода наиболее подходящих для этого цели для детектирования газом-носителем теплопроводность в 6–10 раз выше, чем для большинства органических веществ. Для других газом-носителей эти различия существенно меньше. Теплопроводность измеряют при помощи термометра сопротивления — нагретой электрическим током металлической спирали, сопротивление которой зависит от температуры окружающей среды (рис. 5.9). Используют две одинаковые измерительные ячейки, включенные в компенсационную электрическую схему измерения сопротивления. Одна из ячеек постоянно омывается потоком чистого газ-носителя, другая — потоком газа на выходе из хроматографа. Сигнал детектора теплопроводности пропорционален концентрации вещества в потоке газ-носителя. Детекторы-катарометры неспецифичны (универсальны), они могут использоваться для детектирования как органических, так и неорганических веществ.

Как видно из табл. 5.5, чувствительность катарометров ниже, а диапазон линейности — уже, чем у большинства детекторов других типов. Ввиду недостатка

потной чувствительности и детекторы горючепроводности обычно не используются в сочетании с капиллярными колонками. Достоинством детекторов термодетектирования является то, что в результате детектирования компонентов пробы не разрушаются.

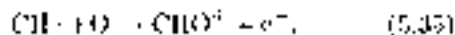
Таблица 5.6. Чувствительность детекторов и газовых хроматографов.

Тип детектора	Чувствительность детектора	Предел обнаружения	Длина капиллярной колонки
Атомарный пр-ный ДТД	углеводороды	$10^{-12}$ г/мл	$10^4$
	органические вещества	$10^{-12}$ г/мл	$10^4$
ДТД	содержание электроотрицательных атомов	$5 \cdot 10^{-11}$ г/мл	$5 \cdot 10^4$
Термоионный ДТД	Р-содержание	$10^{-9}$ г/мл	$10^4$
	К-содержание	$10^{-12}$ г/мл	
ИФД	Р-содержание	$3 \cdot 10^{-11}$ г/мл	$10^4$
	К-содержание	$2 \cdot 10^{-11}$ г/мл	

ИФД — ионно-фотометрический детектор, ДТД — детектор термодетектирования, К — калий, Р — ртуть, г/мл — грамма на миллилитр, г/см — грамма на сантиметр.

### Ионно-томографический детектор (ИИД)

В настоящее время это самый разпространенный тип детекторов. В основе работы таких детекторов лежит увеличение электропроводности водородного пламени, помещенного в электрическое поле, в присутствии органических веществ. Органические вещества, поступающие с потоком газа-носителя из колонки, попадают в водородное пламя и там сгорают. При этом образуются ионы и свободные электроны, например,



Увеличение концентрации ионов приводит к увеличению ионного тока, регистрируемого при помощи электрода коллектора (рис. 5.10).

Получено количественный детектор ионно-томографический способен детектировать любые вещества, содержащие C—C или C—H связи. К веществам, содержащим функциональные группы — карбонильные, спиртовые, аминные, а также атомы галогенов — он менее чувствителен. Игнорирует газы  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , оксиды азота, определять с его помощью нельзя.

Сигнал ИИД пропорционален массе вещества в единицу времени. Поэтому изменения скорости

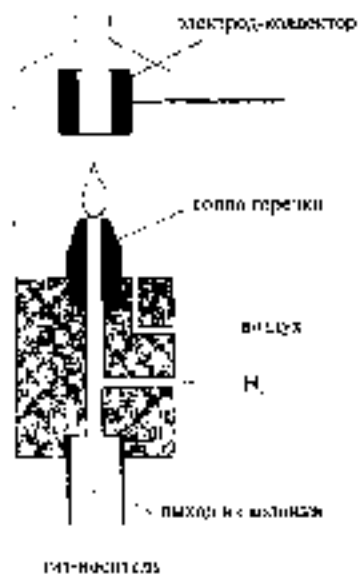


Рис. 5.10. Схема устройства ионно-томографического детектора.

потока подвижной фазы ма-

лю влияет на показания таких детекторов. Пламенно-ионизационные детекторы отличаются очень широкими пределами обнаружения и широким диапазоном линейности сигнала (табл. 5.5). В результате детектирования компоненты пробы полностью разрушаются.

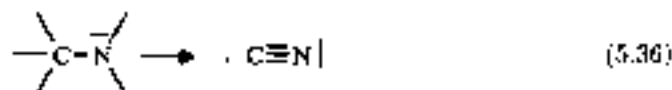
### Детектор электронного захвата (ДЭЗ)

Принцип действия детектора электронного захвата похож на принцип действия газоразрядного счетчика (разделы 3.2.3, 3.6). Газ, проходящий из кюветки в сборочную ячейку с двумя электродами непрерывно облучается потоком  $\beta$ -частиц, испускаемых изотопом  $^{60}\text{Ni}$  или тритием. При этом газ-носитель ионизируется. Вследствие этого в отсутствие определяемых веществ через ячейку протекает ток ионизационной смеси. Некоторые же органические вещества способны захватывать электроны с образованием стабильных анионов, вследствие чего электронный ток уменьшается. К таким веществам принадлежат те, которые имеют в своем составе электроотрицательные заместители: галогенпроизводные, хиноны, нитро соединения. Для них ДЭЗ является высокочувствительным селективным детектором. Он очень удобен, в частности, для определения хлорсодержащих пестицидов.

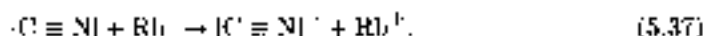
По отношению к большинству других органических соединений (алкоголи, спирты, углеводороды — детектор электронного захвата нечувствителен. Характеристики детекторов этого типа приведены в табл. 5.5.

### Специальные типы детекторов

**Термоионный детектор.** Термоионные детекторы высокоэффективны к азот- и фосфорсодержащим соединениям (табл. 5.5); по отношению к обоим этим элементам их чувствительность приблизительно в 10 000 раз выше, чем к углероду. По своему устройству термоионные детекторы очень похожи на пламенно-ионизационные. Отличие состоит в том, что горячая смесь в этом случае сильно обеднена водородом и не способна к самостоятельному сгоранию. Ячейка термоионного детектора содержит два электрода. Положительно заряженный электрод является электродом-коллектором. Отрицательно заряженный электрод представляет собой раскаленную платиновую проволочку, на которую помещена капля рубидийсодержащего стекла. Вокруг раскаленного стекла образуется слой плазмы, попадая в который N- и P-содержащие молекулы образуют радикалы:



Затем радикалы реагируют с окружающими их свободными атомами рубидия с образованием ионов:



Образующиеся катионы рубидия притягиваются отрицательно заряженным электродом и вновь оказываются в стекле, а цианид-анионы (или образующиеся из них в ходе последующих процессов свободные электроны) движутся к электроду-коллектору, создавая электрический ток. Аналогичные явления про-



вещества и с флуоресцирующими веществами. При этом образуются главным образом радикалы, изображенные на рис. 5.11

### Спектроскопические детекторы

**Пламенно-фотометрический детектор.** Это самый простой из спектроскопических детекторов и хроматографов. Он используется для селективного детектирования флуоридов и серы. Газ, выходящий из колонки, подается в водородно-воздушную пламя. В результате неполного сгорания фосфор- и серосодержащих веществ образуются радикалы, которые возбуждаются и испускают излучение. Для его регистрации используют ФЭУ. Фосфор детектируют при 526 нм, а серу — при 391 нм.



Рис. 5.11 Флуоресцирующие радикалы, образующиеся в процессе термического детектирования.

**Атомно-эмиссионный детектор** Принцип действия этого детектора тот же, что и пламенно-фотометрического. Однако в любом случае и в качестве источника атомизации используются не пламя, а резонансно-индуктивную плазму, обладающую значительно более высокой температурой. С его помощью можно селективно определять такие элементы, как N, P, S, C, Na, Hg, Br, Cl, H (и том числе отдельно — O), F, Si (см. раздел 3.2.2). Испускаемое излучение регистрирует при помощи фотометра с дифракционной решеткой в области 170–700 нм.

Точность атомно-эмиссионных детекторов невелика, относительная погрешность составляет от 2 до 20%. Однако их важным достоинством является возможность элементного анализа веществ непосредственно в ходе хроматографического процесса. Особенно высока чувствительность атомно-эмиссионных детекторов к таким элементам, как C, P и S. Диапазон линейности существенно уже, чем, например, для пламенно-ионизационных детекторов.

Возможность определения отдельных элементов особенно важна в случае анализа сложных смесей. Использование таких детекторов, например, позволяет селективно определить серулы в бензине при помощи линии испускания кислорода.

**Масс-спектрометрический детектор.** Непосредственное сочетание хроматографической колонки и масс-спектрометрического детектора возможно при использовании капиллярных колонок вместо малых скоростей потоков газа (обычно 1–25 мл/мин), применяемых в этом случае. При использовании подобных колонок поток газ-носителя следует предварительно разбавить при помощи специального устройства — сепаратора.

Особенности сочетания газохроматографического разделения с масс-спектрометрическим (а также ИК-) детектированием будут отдельно рассмотрены в разделе 5.5.

### Неподвижные фазы для газожидкостной хроматографии

Условием эффективного разделения является достаточно большое число теоретических тарелок колонки, высокая селективность неподвижной фазы и достаточная ее вязкость.



Перио́дически в газовой хроматографии используются так называемые *капиллярные колонки*, в которых неподвижная фаза находится в тонкой пленке на поверхности частиц носителя. Длина капиллярных колонок обычно не превышает 5 м. Максимально возможная длина капиллярной колонки — 20 м, после чего передвигание газ-носителя становится слишком долгим. Число теоретических тарелок для капиллярных колонок существенно меньше 10000.

Важным этапом увеличения эффективности в жидкостной хроматографии является создание микропористых *матриц* (1958 г. Голд). В капиллярных колонках неподвижная жидкая фаза находится на внутренней поверхности стенок, поэтому ток газа идет по центру. Капиллярные колонки могут иметь длину свыше 100 м, а число теоретических тарелок — 100000 и более. Кроме того, для капиллярных колонок особенно важны прочность и неподвижная фаза существенно больше, чем для набивных.

### Носители неподвижной фазы

Желательно, чтобы носитель неподвижной фазы состоял из маленьких, сферических, химически инертных, термически и механически устойчивых сферических частиц с удельной поверхностью  $0,5-4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Размер зерен носителя обычно составляет 140–250 мкм (60–100 меш, согласно американской номенклатуре).

Чаще всего в качестве материала для носителя используют микросферу — микрокапеллярную матрицу на 90% состоящую из аморфного кремнезема. Она представляет собой укрупненные остатки дренажных водородной. Обломки их имеют развитую систему пор, через которые водородная жидкость перемещается посредством молекулярной диффузии. Капиллярная микрокапеллярная структура, в отличие от идеальной, является разнородным материалом. В зависимости от удельной поверхности капиллярная матрица может содержать неподвижную фазу в количестве от 5 до 30% по массе.

В качестве носителей неподвижной фазы используют также синтетический кремнезем — силикагель (гл. раздел 5.3.1), пористые стеклообразные материалы и органические полимеры (табл. 5.6).

### Капиллярные колонки



Рис. 5.12. Типы колонок для газовой хроматографии.

Закрепление неподвижной жидкой фазы на внутренней поверхности капиллярных колонок можно осуществить двумя способами — в виде тонкой пленки непосредственно на стенках или в пористом твердом материале, выполняющем функцию носителя. Колонки первого типа изготавливают капиллярно-вакуумным методом (толстостенными (рис. 5.12). В качестве носителя для тонкостенных колонок чаще всего используют также кремнезем. По сравнению с тонкостенными тонкостенные колонки обладают большей емкостью, поскольку содержат больше жидкой фазы. Они

обладают большей емкостью, поскольку содержат больше жидкой фазы. Они

ко их эффективность ниже. По эффективности тонкослойные колонки занимают промежуточное положение между тонкозернистыми и набивными.

Корпуса капиллярных колонок изготавливают почти исключительно из плавленого кварца высокой чистоты, по возможности не содержащего примесей оксидов металлов. Некоторые характеристики колонок различных типов приведены в табл. 5.6.

### Деактивация поверхности колонок

Необработанный носитель или капиллярная колонка всегда содержит на своей поверхности некоторое количество остаточных силанольных групп (рис. 5.13), способных прочно адсорбировать молекулы полярных (например, спиртов) или ароматических соединений. Это приводит к сильному удержанию хроматографических пиков и появлению на них длинных «хвостов» вследствие замедленной десорбции.

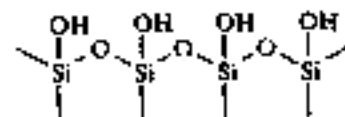
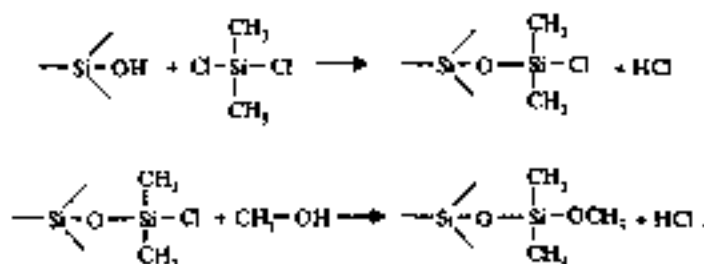


Рис. 5.13. Строение полностью гидроксильной поверхности силиката

Таблица 5.6. Характеристики основных типов колонок, используемых в газовой хроматографии

Характеристика	Набивные	Тонкозернистые	Тонкослойные
Длина, м	1-5	10-100	10-100
Внутренний диаметр, мм	2-4	0,1-0,75	~ 0,5
Эффективность, т.т./м	500-1000	1000-4000	600-1200
Масса пробы, мг	10-10 <sup>6</sup>	10-1000	10-1000
Перепад давлений	значительный	малый	малый

Для предотвращения этих нежелательных явлений остаточные силанольные группы дезактивируют, приводя к ним ди- или триметилсилильные радикалы. В результате поверхность становится гидрофобной. Пример такой дезактивации — обработка силиката хлорсиланом, а затем метанолом:



Активные центры, оставшиеся на поверхности после дезактивации, могут быть обусловлены только наличием примесей оксидов металлов. Кварцевые капиллярные колонки изготавливают из высокочистого кварца, поэтому на их поверхностях активных центров, как правило, не остается.

### Неподвижные жидкие фазы

Жидкости, используемые в газовой хроматографии в качестве неподвижных фаз, должны быть термически и химически устойчивыми. Они также должны быть труднорастворимыми во избежание потерь при хроматографировании. Желательно, чтобы температура кипения жидкой фазы была приблизительно на 100°C выше, чем рабочая температура колонки. Жидкая фаза должна быть достаточно селективной, т.е. характеризоваться значительным различием в коэффициентах распределения для разных веществ. При этом коэффициенты распределения не должны быть слишком большими или слишком маленькими, поскольку в противном случае времена удерживания будут или столь велики, что анализ станет чрезмерно продолжительным, или столь малы, что разделяемые вещества окажутся невозможным.

При выборе жидкой фазы следует руководствоваться общепринятым химическим правилом: *подобное растворяется в подобном*.

В соответствии с этим для разделения полярных веществ следует использовать полярные жидкие фазы. Они могут содержать функциональные группы —  $CN$ ,  $-C=O$ ,  $-OH$  или сложнэфирные и характеризуются выраженной селективностью по отношению к полярным веществам: спиртам, органическим кислотам, аминам. *Неполярные* фазы представляют собой углеводороды или галогеновые масла. Они подходят для разделения углеводородов, особенно насыщенных, и их гомогенприводных. Для разделения веществ при разных полярности простых эфиров, кетонов, альдегидов можно использовать соответствующим образом модифицированные фазы. В табл. 5.7 приведены основные классы веществ, используемых в качестве неподвижных фаз, указаны их полярности и рабочие диапазоны температур. Формулы некоторых представителей этих классов приведены на рис. 5.14.

Особый класс составляют полимерные привязные фазы. Их получают путем закрепления молекул неподвижной фазы на поверхности (частицы носителя или капиллярной колонки) посредством ковалентных связей, образующихся в результате химической реакции. Они характеризуются более высокой термической устойчивостью и не улетучиваются из колонок даже при экстремальных режимах работы.

Универсальным исходным веществом для создания жидких фаз является силикон. Вводя в состав его молекул те или иные заместители, можно получать разнообразие жидких фаз различной полярности, пригодные для разделения практически любых смесей веществ (см. табл. 5.7).

В то же время выбор неподвижной фазы для решения конкретной практической задачи осложняется наличием многообразных видов взаимодействий между молекулами неподвижной фазы и разделяемых веществ. Перечислим основные из таких типов взаимодействий:

- ♦ *неспецифические физикохимические взаимодействия*, характерные для неполярных молекул (алканы, бензол);
- ♦ *ориентационные взаимодействия* между молекулами, обладающими постоянными дипольными моментами (в частности, с образованием водородных связей);

- специфические взаимодействия между постоянным и подвижным фазами;
- химические взаимодействия с образованием комплексов с переменным зарядом, например, между ароматическими кольцами и ионами металлов.

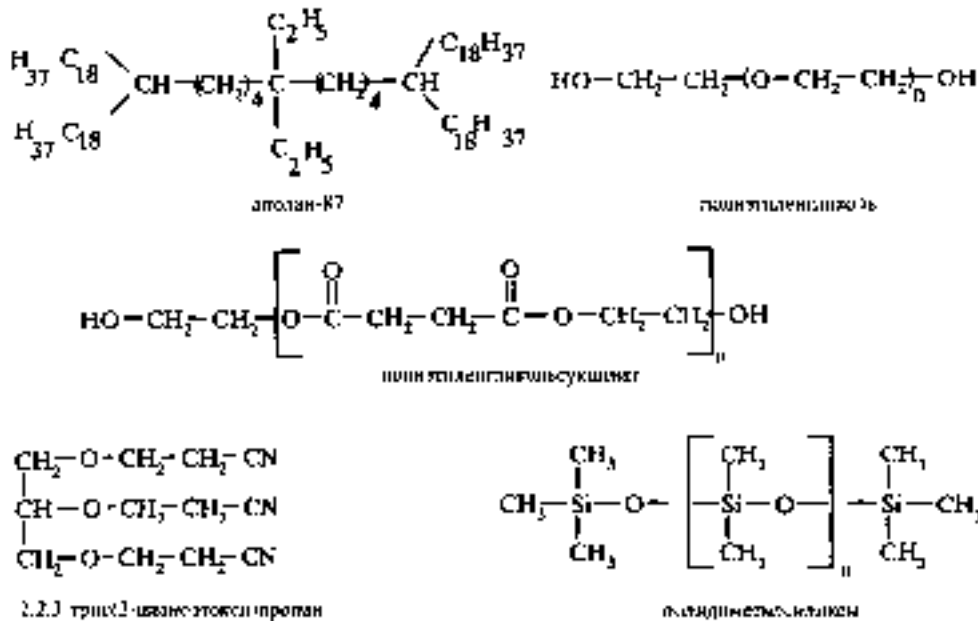


Рис. 5.14. Формулы некоторых веществ, используемых в качестве неподвижных жидких фаз (см. табл. 5.7)

**Таблица 5.7.** Подходящие жидкие фазы для газовой хроматографии (формулы некоторых видов приведены на рис. 5.14)

Класс веществ	Представитель	Рабочий диапазон температур	Полярность
Углеводороды	скалан	20-150	неполярный
	аэлаин 87	50-300	неполярный
Полисилоксаны	полидиметилсилоксан (карбоксил)	50-225	полярный
	Сложные эфиры	диэтилсебацинаты	100-200
	диэтилтартрат	20-125	средней полярности
Аминосодержащие соединения	1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропан	110-200	полярный
Силиконы	метилсилоксан (OV-1, S1-50)	200-300	n-полярный
	фенилсилоксан (OV-22)		средней полярности
	трифенилметилметилсилоксан (OV-178)		сильнополярный

Для количественного описания этих типов взаимодействий Поршайдер и Исоднес, Мак-Рейнольдс предложили использовать хроматографические данные, полученные для стандартного набора веществ (бензол, этиловый, бутиловый, изопропанол, пиридин). Иск же была предложена и алгоритм деления направленного выбора неподвижной фазы на основе этих данных. В его основе лежит система общих индексов удерживания и набор численных эквивалент аддитивных инкрементов для различных функциональных групп и других структурных фрагментов.

## Применение газожидкостной хроматографии

Газовую хроматографию можно признать исключительно для разделения. Это бывает необходимо для оценки чистоты веществ, а также приоритетного выделения отдельных компонентов из смеси. Однако хромато-аналитика интересна и первую очередь применению хроматографии в качестве метода качественного и количественного анализа.

### Качественный газохроматографический анализ

Качественную информацию о природе вещества несут в себе хроматографические характеристики удерживания, например интродуцируемый объем или время удерживания (см. раздел 4.1). Как и в других методах, для надежной идентификации необходимо сравнить характеристики неизвестного вещества и веществ предположительного состава (если таковые имеются в растворе/желе), полученные в одинаковых условиях.

Поскольку значения весьма существенны, поскольку вариации хроматографического удерживания очень сильно зависят от условий эксперимента. К таким условиям, в частности, относятся:

- температура колонки;
- скорость потока газа-носителя;
- природа газа-носителя;
- величина перепада давлений в колонке;
- природа и количество вето-подложки фазы;
- размеры колонки (длина и внутренний диаметр).

При необходимости возможно исключить влияние некоторых из этих факторов, если использовать значения удельных удерживаемых объемов (уравнение (5.32)). Однако определение этих параметров часто требует достаточно длительного и трудоемкого эксперимента. Поэтому вместо абсолютных обычно используют *относительные* характеристики удерживания. Кроме того, для идентификации очень удобно применить *спектрометрические* методы детектирования, которые сами по себе часто являются источником дополнительных информации о природе и составе вещества. Как правило, для этого используют масс-спектрометрию.

### Индекс удерживания Копача

Среди различных видов относительных характеристик удерживания наиболее распространена система индексов удерживания, предложенная Копачем в 1958 г. В основе этой системы лежит тот факт, что в хорошем качестве ряду нормальных

алкано зависимость между логарифмом исправленного времени удерживания и числом углеродных атомов можно с высокой точностью описать линейной функцией. Используя эту зависимость, можно приписать любому веществу некоторую величину, называемую индексом удерживания  $I$ , согласно следующему правилу.

*Индексом удерживания данного вещества называется число, в 100 раз превышающее число атомов углерода (возможно, нецелочисленное) гипотетического  $n$ -алкана, абсорбирующего тем же временем удерживания.*

Согласно этому определению, для любого  $n$ -алкана при любой температуре и на любой колонке индекс удерживания в 100 раз превышает число его атомов углерода. Так, индекс удерживания  $n$ -гексана в любых условиях по определению равен 600,  $n$ -октана — 800 и т. д.

Для расчета индекса удерживания исследуемое вещество поддается хроматографическому анализу в смеси, содержащей по крайней мере два нормальных алкана. При этом необходимо, чтобы время удерживания вещества находилось между временами удерживания алканов.

Пусть  $n$ -алканы содержат, соответственно,  $z$  и  $z+y$  атомов углерода. Обозначим их исправленные времена удерживания как  $t_{Rz}$  и  $t_{R(z+y)}$ . Исправленное время удерживания исследуемого вещества обозначим как  $t_R$ . Тогда индекс удерживания  $I$  вещества  $x$ , в соответствии с данным определением, равен

$$I = 100y \left( \frac{\lg t_{Rz} - \lg t_{Rz}}{\lg t_{R(z+y)} - \lg t_{Rz}} \right) + 100z. \quad (5.38)$$

Рис. 5.15. Газохроматографическое определение индекса удерживания Бензола.

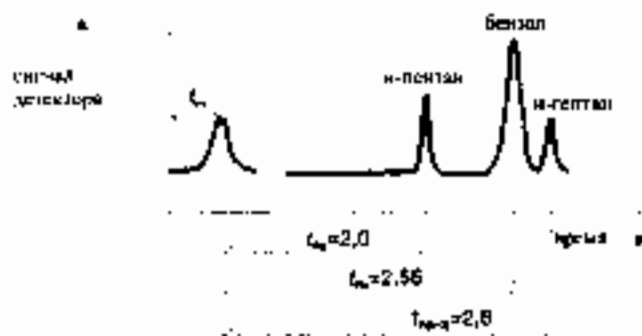


Рис. 5.15 иллюстрирует расчет индекса удерживания для бензола. Исходным источником данных служит приведенная на рисунке хроматограмма смеси бензола с  $n$ -пентаном и  $n$ -гептаном. Используя величины исправленных времен удерживания (мин) ( $t_{Rz} = 2,0$ ,  $t_{R(z+y)} = 2,8$  и  $t_{Rx} = 2,56$ ), индексом удерживания бензола:

$$I = 100 \cdot 2 \left( \frac{\lg 2,56 - \lg 2,0}{\lg 2,8 - \lg 2,0} \right) + 100 \cdot 5 = 640.$$

На рис. 5.16 определению индекса удерживания бензола проиллюстрировано графически.

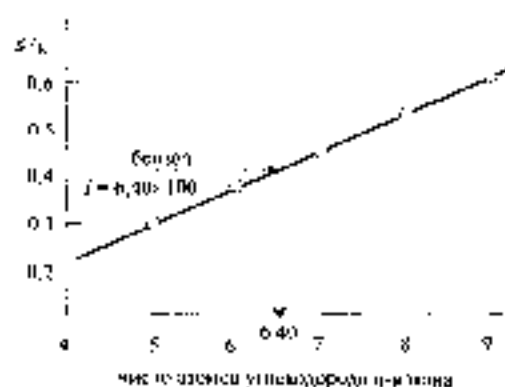


Рис. 5.18. Определение индекса Кьюи для бензола при постоянном коэффициенте движения фазы — 0,40 при температуре во время 60° С.

Индексы удерживания множества веществ при различных условиях эксперимента определены и собраны в *базы данных*. Они мало зависят от температуры колонки.

### Количественный газохроматографический анализ

В хроматографии любой концентрации вещества служат высота или площадь хроматографического пика (рис. 5.1). Для получения приемлемых результатов необходимы:

- высота и ширина пика, провести испарения пробы;
- полнота отделения определяемого вещества и правильность идентификации его пика.

В области линейности отклика детектора как высота, так и площадь пика прямо пропорциональны массе (при использовании детекторов-катаризметров концентрации) определяемого вещества.

### Режимы хроматографического анализа: изотермический и программируемой температуры

Фундаментальной характеристикой вещества, определяющей все его хроматографические параметры удерживания, является коэффициент распределения (уравнение (5.30)). Как и любой константа химического равновесия, он зависит от температуры. Удерживаемый объем, кроме того, зависит от диаметра насыщенного пара вещества (уравнение (5.34)), также изменяющегося с изменением температуры в соответствии с законом Клаузиуса-Клапейрона:

$$\lg p = - \frac{\Delta_v H}{2,303RT} + const, \quad (5.35)$$

где  $\Delta_v H$  — парциальная мольная энтальпия испарения. Можно показать, что для зависимости скорости движения веществ по колонке от температуры наблюдается такая же логарифмическая зависимость. При повышении температуры скорости движения вещества увеличиваются, а времена удерживания уменьшаются.



При изотермическом режиме температура колонки поддерживается постоянной в ходе всего процесса разделения. Этот режим является оптимальным для разделения смеси веществ, температуры кипения которых находятся в достаточно узком интервале. Если же они различаются значительно (более чем на 100°C), разделение ухудшается. Если повысить температуру колонки слишком высоко, то наиболее летучие компоненты выйдут слишком быстро и плохо разделятся. При более же низких температурах, во-первых, значительно увеличится общее время анализа, а, во-вторых, наименее летучие компоненты будут находиться в колонке столь долго, что их пики окажутся очень размытыми.

Эти трудности можно преодолеть, используя режим **программирования температуры**. Он заключается в ступенчатом или непрерывном (как правило, линейном) увеличении температуры колонки по мере протекания хроматографического процесса. Начальная температура выбирается таким образом, чтобы обеспечить оптимальное разделение наиболее легко летучих компонентов. При этом вещества с более высокими температурами кипения будут находиться в начальной части колонки. При повышении температуры они начнут перемещаться по колонке.

На рис. 5.17 приведено сравнение двух хроматограмм одной и той же смеси спиртов, полученных в изотермическом режиме и режиме программирования температуры.

По сравнению с изотермическим режимом программирования температуры имеет преимущества не только для качества, но и для количественного анализа. Поскольку при программировании температуры пики различных веществ имеют близкую форму, то и все метрологические характеристики (в первую очередь пределы обнаружения и погрешности результатов анализа) для различных веществ оказываются близки.

## Понятие о газодсорбционной хроматографии

Исторически метод адсорбционной хроматографии оказался первым хроматографическим методом. В методе газодсорбционной (газотвердофазной) хроматографии неподвижной фазой является твердое тело — адсорбент. Разделение происходит за счет процесса адсорбции-десорбции. В этом методе также можно использовать как набивные, так и капиллярные колонки. В качестве капиллярных колонок можно использовать полые трубки, на внутренней поверхности которой иммобилизованы молекулы адсорбента. Можно использовать и тонкостенные капиллярные колонки, аналогичные применяемым в газожидкостной хроматографии (рис. 5.18).

Газодсорбционная хроматография перед газожидкостной имеет следующие преимущества:

- более широкий рабочий интервал температур;
- большая устойчивость плавления базовой линии (что особенно важно при использовании режима программирования температуры или в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием);
- большая скорость установления равновесия и, как следствие этого, меньшее время анализа.



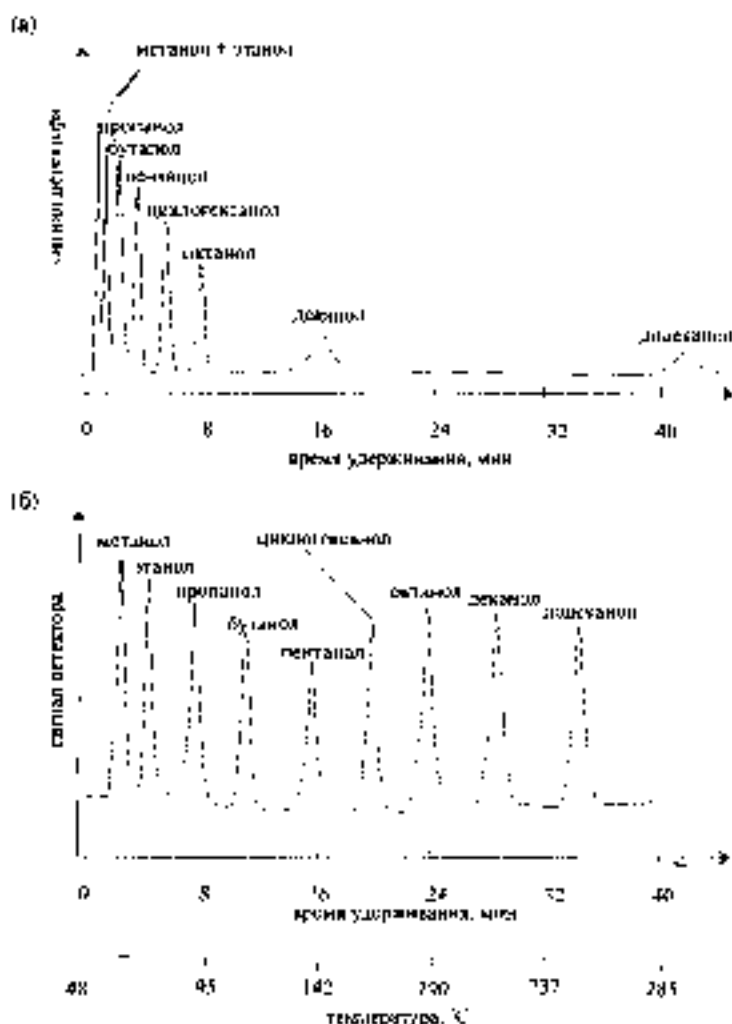


Рис. 5.17. (а) Газохроматографическое разделение смеси спиртов в изотермическом (175 °С) режиме; (б) — в режиме программирования температуры.

Однако этот метод имеет и существенные недостатки:

- неквадратная форма пиков вследствие ограниченности линейного участка изотермы адсорбции;
- как правило — большие времена удерживания вследствие высоких значений энthalпии адсорбции;
- неоднородность поверхности адсорбента, наличие каталитически активных центров;
- ограниченный выбор и трудность стандартизации неподвижных фаз.



Рис. 5.18. Типы колонок для жидкостной хроматографии.

В качестве неподвижной фазы используют различные неорганические адсорбенты – алюмосиликаты (применяются также в жидкостных системах), сажа, графит и также пористые органические полимеры (например, сорбимер стирена и дивинилбензола (рис. 2.27)). Удельная поверхность твердой фазы в жидкостной хроматографии значительно меньше, чем в газожидкостной (см. табл. 5.8).

Таблица 5.8. Твердые адсорбенты и количество хроматографической колонки

Класс вещества	Твердая фаза	Масса на единицу рабочей поверхности, г/см <sup>2</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Примечание
Кварцевый	СН180М0-SORB A	400	0,2-4	подходит для газожидкостной хроматографии
Силикагель	POKASH	400	1,5-500	универсальная адсорбент, неорганическое тело
Активированный уголь		100	1300	
Сорбимер полистирола	СН180М0-SORB B POKURAK PQ T	375 250	50-800 100-500	для стирена, полистирола, полиметилметакрилата, поливинилпирролидона
Торфит	СН180М0-SORB J	250	7-8	адсорбент макрополимеризации акрилата

Особенно большое значение адсорбционная хроматография имеет для разделения и определения низкомольных газов – водорода, азота, кислорода, метана, оксида и диоксида углерода, инертных газов, а также низкомольных углеводородов.

### 5.3. Жидкостная хроматография

Жидкостной хроматографией называется хроматографический метод с использованием *жидкой подвижной фазы*. В классическом варианте жидкостной хроматографии, берущем начало с основополагающей работы Цвета (1906г.), используются стеклянные колонки с внутренним диаметром от 1 до 6 см и длиной 50-500 см. Частицы наполнителя имели размер 150-200 мкм. При этом скорость потока подвижной фазы тогда была не более 1 мл/мин, и разделение часто оказывалось слишком длительным.

Попытки увеличить скорость разделения путем использования вакуумных и иных киловесомы приводили лишь к ухудшению разделения. Этот результат вполне объясним, поскольку из хроматографической точки зрения, при увеличении линейной скорости потока подвижной фазы при прочих равных условиях уменьшается число теоретических тарелок. Доказано экспериментально, что

увеличение эффективности можно достичь только за счет уменьшения размеров зерен наполнителя. Однако при этом резко возрастает сопротивление потоку жидкости, преодолеть которое можно лишь путем увеличения давления. Работа с высокодисперсными наполнителями требовала столь жестких давлений, что обычные стальные колонки не выдерживали.

Только в конце 1960-х годов, появившись технические возможности создания аппаратуры, позволяющей работать с колонками, наполненными наполнителями с размерами зерен порядка 3–10 мкм. С этого времени *капиллярная жидкостная хроматография* низкого давления стала применяться, главным образом, для препаративных целей. Аналитическая жидкостная хроматография высокого давления в своем аппаратурном оформлении получила название *высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)*. Именно этому варианту жидкостной хроматографии мы в дальнейшем отдадим основное внимание.

### 5.3.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

#### Основные механизмы разделения в жидкостной хроматографии

В жидкостной хроматографии существуют четыре основных механизма разделения веществ:

- адсорбционный
- распределительный
- ионообменный
- эксклюзионный

Как мы знаем, первым был разработан адсорбционный механизм в форме *жидкостно-насыщенной хроматографии*. В настоящее время этот вид хроматографии используется для разделения неполярных веществ, пространственных изомеров, а также грубого разделения, например, алифатических углеводородов и алифатических спиртов. Распределительный механизм лежит в основе *жидкостно-жидкостной хроматографии*. К ней относятся методы *капиллярной* и *обращенно-фазовой хроматографии*. Последний в настоящее время является одним из самых распространенных аналитических методов жидкостной хроматографии. Ионнообменная хроматография представляет собой реакцию ионного обмена (раздел 2.6) в хроматографическом варианте. Высокотехнологичная ионнообменная хроматография называется *ионной хроматографией*. Эксклюзионная хроматография основана на молекулярно-ситовом эффекте, т. е. разделение веществ на пористом материале в соответствии с их размерами. Методы эксклюзионной хроматографии обычно называют *гель-хроматографиями*.

Как это часто бывает в хроматографии вообще, в большинстве конкретных случаев не представляется возможным выделить какой-то один определенный механизм разделения. Обычно все четыре упомянутых механизма в той или иной степени сопутствуют друг другу.

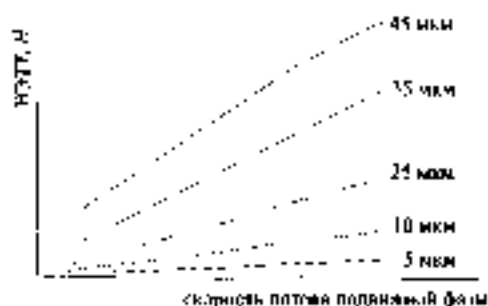
#### Размер частиц носителя

Из кинетической теории хроматографии известно, что высота эквивалентная теоретическая тарелка, зависит от коэффициента сопротивления массопереносу  $S_{12}$ , который, в свою очередь, прямо пропорционален квадрату размера частиц

ности на наполнителя колонки (табл. 3.3). Уменьшение размеров зерен существенно увеличивает ВЭТТ и увеличивает эффективность колонки.

На рис. 3.19 схематически изображено изменение зависимости ВЭТТ от линейной скорости потока подвижной фазы с изменением размера порек. Как было отмечено ранее, в жидкостной хроматографии на этих зависимостях реально не наблюдается минимумов, поскольку они расположены в области очень низких, неприменяемых на практике, скоростей потоков.

Рис. 3.19. Схематическая иллюстрация влияния размера зерен адсорбента в жидкостной хроматографии на величину эквивалентного теоретического тарелки  $N_e$ .



## Аппаратура

Оборудование для классической жидкостной хроматографии состоит из следующих компонентов:

- Резервуар для подвижной фазы. В простейшем случае подвижная фаза подается на верхнюю колонку по каплям.
- Разделительная колонка — стеклянная трубка с внутренним диаметром около 1 см и длиной порядка 30 см. Нижняя часть колонки закрыта стеклянным фильтром или слоем стекловаты для удержания наполнителя.
- Шприц или весы для ввода раствора пробы.
- Коллектор фракций — набор пробирок, в которые вручную или автоматически последовательно отбирает порции раствора, выходящего из колонки (элюата) объемом несколько миллилитров. Для непрерывной регистрации обычно используется проточный фотометр.

Такое оборудование применимо при работе с частицами наполнителя размером 3–10 мкм. В этом случае для обеспечения скорости течения порядка 1 мл/мин необходимо приложить давление не менее 15 МПа. Принципиальная схема высокоэффективной жидкостной хроматографии изображена на рис. 3.20. В его состав входит один или несколько сосудов для растворителей, компонентов подвижной жидкой фазы, система насосов, устройство ввода пробы, возможно, предколонка, разделительная колонка и детектор. Для уменьшения размывания пиков мертвым объемом жидкостной системы (особенно для устройства ввода и детектора) должен быть как можно меньше

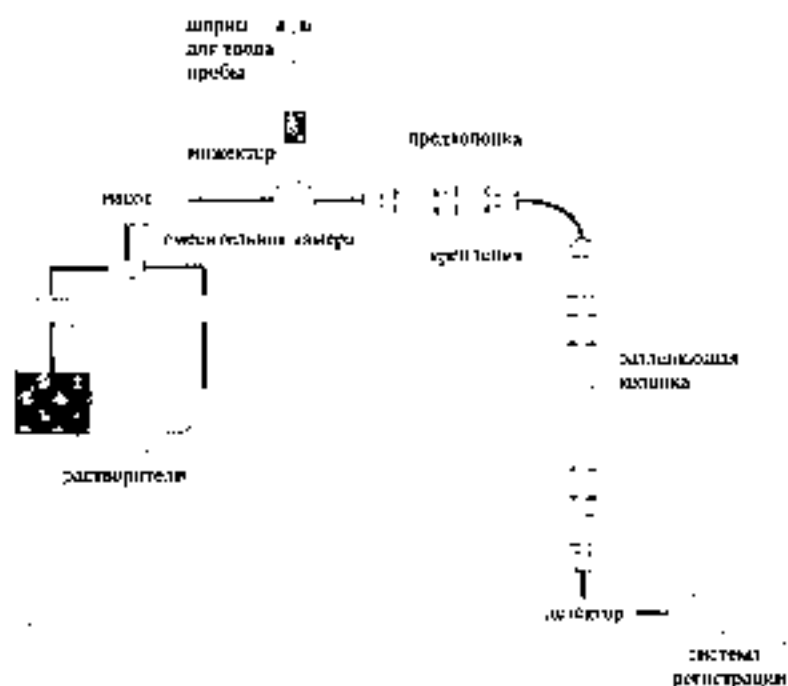


Рис. 5.20. Схема устройства жидкостной хроматографии с подвижной фазой.

### Подвижные фазы

Растворители и растворы — компоненты подвижной фазы — хранятся в сосудах из стекла или нержавеющей стали. Из жидкостей необходимо тщательно удалить растворенные газы (которые могут образовывать пузырьки и тем самым нарушать работу детектора) и взвешенные частицы. Для удаления твердых частиц растворы предварительно фильтруют под вакуумом через микронный фильтр. Растворенные газы (кислород, азот) удаляют, продувая жидкость гелием (который практически инертен в виде и других растворителях) или путем ультразвуковой обработки.

В жидкостной хроматографии используют изократический и градиентный режимы: изократический. В изократическом режиме через колонку непрерывно протекает подвижную фазу постоянной системы, например, смесь 30% об. метанола и 70% об. воды. Однако разделение часто улучшается при *периодическом* элюировании. В этом случае состав подвижной фазы (элюента) в ходе разделения изменяют согласно специально заданной программе. Можно, например, непрерывно изменять полярность элюента, изменяя относительные содержания компонентов в водно-метанольной смеси (рис. 5.21). Достижимый эффект аналогичен тому, который наблюдается при программировании температуры в газовой хроматографии: время анализа сокращается, пики компонентов располагаются на хроматограмме более равномерно, имеют симметричную форму, а точность определения становится равной для всех компонентов.

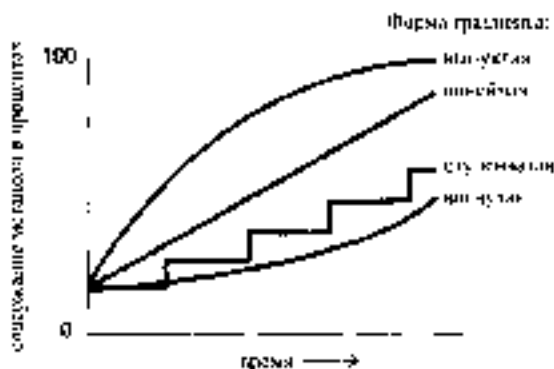


## Насосы

К насосам, применяемым в ВЭЭКХ, предъявляются следующие требования:

- создание давления не менее 15 МПа;
- как можно меньшие пульсации потока;
- химическая устойчивость конструктивных материалов;
- простота монтажа в пределах 10–100 мм/мин;
- высокая воспроизводимость скорости потока (погрешность не более 0,5%).

Рис. 3.21. Изменение состава смеси в процессе двухкомпонентной системы подачи газа во времени при различных формах поршня



В качестве конструктивных материалов применяются нержавеющая сталь, титан, керамика. Для изготовления поршней высокого давления используют сапфир. Основными видами насосов являются шприцевые и плунжерные.

Принцип действия шприцевых насосов понятен из названия. Они отличаются большой длиной хода поршня. Определенный объем жидкой фазы — порядка 200 мл — засасывает при помощи шприца-поршня и затем без пульсаций подает в желтку тандемной системе хроматографа. Недостатком шприцевых насосов является необходимость периодической остановки хроматографа для замены жидкого поршня. Обычно шприцевые насосы применяют в микроанализах с небольшим расходом подвижной фазы.

Преобладающим типом насосов в настоящее время является плунжерный (рис. 3.22). В таких насосах поршень совершает периодические возвратно-поступательные движения с малой длиной хода. Обычно плунжерные насосы объединяют по два, причем поршни обоих насосов работают в противофазе. В этом случае пульсации скорости подачи подвижной фазы полностью компенсируются. Существуют плунжерные насосы особой конструкции, так называемые мембранные. В них движение поршня для помощи гидравлической системы передается мембране, а непосредственный контакт подвижных деталей насоса с раствором отсутствует.

Для большинства плунжерных насосов типичны малые номинальные скорости потока (10–100 мл/мин), высокие давления на входе (до 40 МПа) и высокие скорости потока на выходе (от 100 до 1000 мл/мин). Для шприцевых насосов характерны высокие скорости потока (до 100 мл/мин) и высокие давления (до 10 МПа).

Градиент подвижной фазы можно создавать в системе высокого или сверхвысокого давления. Формированием градиента в системе низкого давления называется способ создания градиента, при котором два или более растворителей смешивают на входе колонки. При создании градиента в системе высокого давления каждый растворитель подает при помощи отдельного насоса и смешивают на выходе из вентилей. Этот способ позволяет более точно контролировать соотношения компонентов, поскольку предварительное смешивание растворителей часто сопряжено со значительными измеренными объемами.

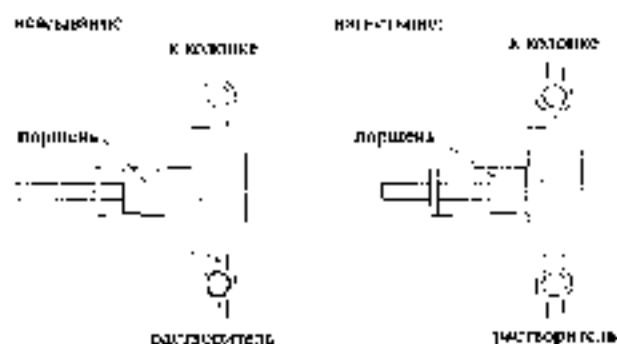


Рис. 5.22. Двухнасосная система с гидравлическими сепараторами

### Система ввода пробы

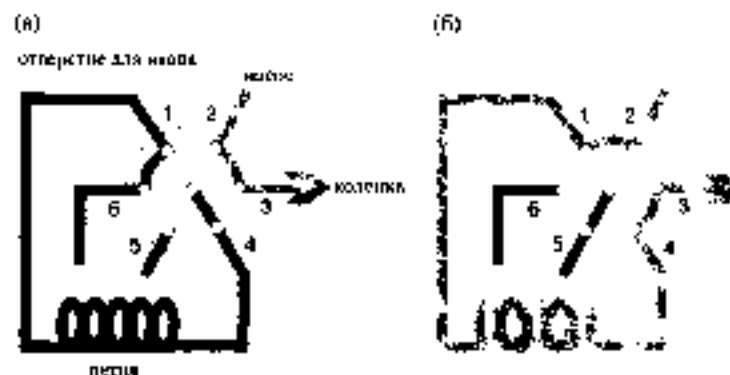


Рис. 5.23. Ввод пробы в колонку при помощи микроинъекции. (а) — Заполнение петли микроинъекции, (б) — ввод

Система ввода пробы должна позволять точно дозировать объемы от 5 до 500 мкл. При этом в процессе ввода давление в системе должно оставаться постоянным. Основным типом устройства для дозирования объема пробы служит петля микроинъекции. Она соединена с двумя выходами шестипозиционного крана. Раствор вводится в петлю при помощи микрошприца. При этом переключатель шестипозиционного крана устанавливается в положение, показанное на рис. 5.23(а); в колонку в это время непрерывно (через входы 2-3) подается поток элюента. Затем для ввода измеренного объема пробы в шприц переключатель крана переводят в положение, показанное на рис. 5.23(б), далее через вентиль всасывают его в измерительное положение.



Для повышения точности дозиметрии используют ионизационные системы вида, работающие от сжатого воздуха.

### Разделяющие колонки

Корпуса разделяющих колонок обычно изготавливают из анодированной нержавеющей стали. Ввиду гладкости внутренней поверхности эффективность колонок возрастает. Применяют и толстостенные стеклянные колонки из специальных сортов стекла (дюран, бирокс). Колонку в виде сменного патрона соединяют с жидкостной системой хроматографа (рис. 5.20). Герметичность соединений обеспечивают при помощи металлических конических шайб. Жидкостные коммуникации представляют собой трубки из нержавеющей стали. Стандартная колонка имеет длину 250 мм и внутренний диаметр 4,6 мм. Она заполнена частицами носителя размером 5 или 10 мкм. При этом число теоретических тарелок достигает 50 000 на метр.

В ВЖХ необходимо использовать очень чистые растворители. Для уменьшения их расхода используют микроколонки с внутренним диаметром до 1 мм и длиной 30–75 мм. При заполнении частицами размером 3 мкм эффективность таких колонок может достигать 110 000 теоретических тарелок на метр.

Для предотвращения разделения колонок, а также для предварительного разделения и, возможно, концентрирования вещества перед разделяющей колонкой может быть установка предколонки, имеющая обычно внутренний диаметр 1,5 мм и длину порядка 30 мм. Во избежание слишком большого перепада давления предколонку заполняют относительно грубозернистым материалом с размером частиц 10–30 мкм.

Заполнение колонок очень мелкими частицами (размером менее 20 мкм) сопряжено с известными трудностями. Такие частицы под воздействием поверхностной энергии склонны к нежелательной статической агрегации и оседанию одно на другое. Поэтому заполнение колонок сухим пористоборитым материалом нецелесообразно. Если же для заполнения использовать суспензии, то ввиду процессов седиментации может возникнуть нежелательный градиент размеров частиц по высоте колонок.

Тем не менее использование суспензий является единственно возможным способом заполнения колонок для ВЖХ. В обращенно-фазовой хроматографии обычно используют суспензии в состоянии. Углубленного заполнения можно достичь при использовании так называемых «взвешенных» суспензий. Это суспензии, в которых плотности твердой и жидкой фаз равны. Для регулирования плотности жидкой фазы используют добавки подходящих растворителей, например, диформиэтала.

### Детекторы

В ВЖХ используют следующие два основных принципа детектирования.

- Измерение какого-либо *общего свойства подвижной фазы*, например, показателя преломления или электропроводности. Этот способ детектирования является неспецифическим и потому универсальным.



- Измерение кассета-дифференциально-слайдслайд разделяет вещество светорассеивания в УФ-области, интенсивности флуоресценции или сигнала при электролите вещества на рабочем электроде.

### Фотометрические методы измерения

Для измерения светорассеивания подиристой фазы на выходе из колонки непосредственно производится фотометрическое измерение (печки) Z обработки фазы (рис. 5.24). Для предотвращения расщепления хроматографических пиков проблем печки это равенство сигнала так можно достичь — 1. Номера. Длина оптического пути ячейки составляет от 2 до 10 см. При измерении в УФ-области оптические ячейки должны находиться на расстоянии 10 см.

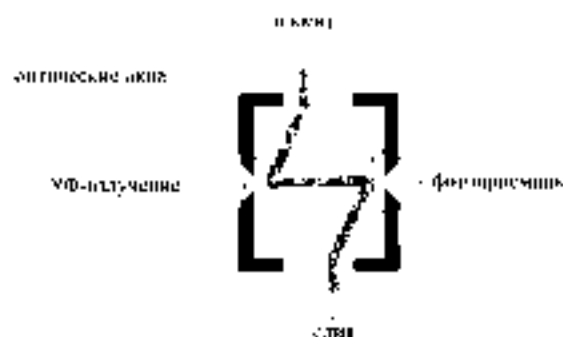


Рис. 5.24. Притенная фотометрическая ячейка для УФ-деградации в ИСЖХ

В основе работы фотометрического детектора лежит принцип дифрактометрического анализа, изображенные в разделах 3.1 и 3.4.2. Детектирование в УФ-области (в видимой области) осуществляется при помощи (системах) плоскопараллельных или перекрестных длинных волн.

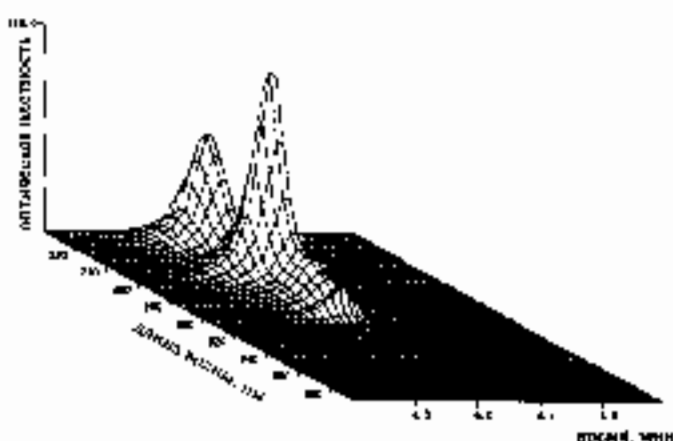
Принцип работы радиометрического детектора является «однонаправленной» УФ-детектор. Излучением света служит дуговая лампа. Требуемая длина волны выдана при помощи дифрактора. Измерения чаще всего проводятся при 254 нм. Вблизи этой длины волны находится максимум поглощения для хроматографических соединений. Многие другие при анализе и некоторые органические вещества также обладают максимумом поглощения при этой длине волны (раздел 3.3.2).

Наряду с традиционными применяются и мини-спектральные детекторы — сканирующие (с призматическими или дифракционными монохроматорами) и мини-спектральные. В мини-спектральных детекторах решетки заменяют призмы (увеличивая длину пути фотодетектора — дифракционная решетка (рис. 3.8)). Информация представляется в виде цветной диаграммы или проекции на сетчатый горизонтальный (или вертикальный) экран, как зависимость светорассеивания от двух параметров — времени (скорости) и длины волны (рис. 5.25). Предустановленные хроматографы в виде длинных горизонтальных срезов очень удобны для выбора оптимальной длины волны детектирования.

В табл. 5.10 приведены коротковолновые границы прозрачности различных растворителей в УФ-области.

В ВЖХ практически невозможно фотометрическое детектирование в ИК-области спектра (раздел 3.3.1). Однако зачастую в этом диапазоне большинство наиболее распространенных растворителей (вода, метанол и др.) интенсивно поглощает, этот способ детектирования применяют лишь в специальных случаях.

Рис. 5.25. Трехмерная хроматограмма лево-фенэтина, гол. чиныя при помощи детектора — диодной лампы.



### Флуоресцентные детекторы

Использование флуоресцентного способа (раздел 3.3.3) позволяет повысить чувствительность детектирования приблизительно в 1000 раз по сравнению с фотометрическим. В качестве источника возбуждения флуоресценции чаще всего применяют ртутную лампу (в приборах высокого класса — ксеноновую лампу высокого давления). Для выбора длин волн возбуждения и регистрации используют светофильтры. Возможна и регистрация всего спектра флуоресценции в целом при помощи спектрофлуориметра. Для определения многих природных соединений, лекарственных препаратов и других физиологически активных веществ можно использовать их собственные флуоресценции. Для детектирования не флуоресцирующих веществ их химическим путем превращают во флуоресцирующие (derivatизация, см. рис. 5.36).

### Рефрактометрические детекторы

В основе рефрактометрического детектирования лежит измерение показателя преломления подвижной фазы. Этот метод детектирования абсолютно неселективен и потому универсален; он применим ко всем веществам. Единственное необходимое условие состоит в том, чтобы показатели преломления чистой подвижной фазы и раствора определяемого вещества достаточно сильно различались.

Для измерения показателя преломления используют призму. Измерение можно вести как в отраженном, так и в проходящем свете (см. раздел 3.1). На рис. 5.26 изображена схема рефрактометрического детектора, работающего по принципу отражения света. В ходе измерений приходится непрерывно изменять угол наблюдения. Луч света дважды проходит через призму и сферический

отражаясь от полированной поверхности подложки — массивной стальной пластики, служащей одновременно и зеркалом в термостате.

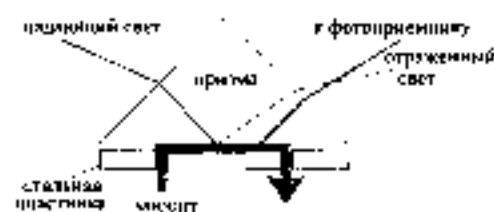


Рис. 5.26. Схема устройства рефрактометрической ячейки детектора для ВЭЖХ

Чувствительность рефрактометрического детектора ниже, чем фотометрического в УФ-области. Кроме того, его показания чрезвычайно чувствительны к изменениям температуры. В идеале температуру рефрактометрического детектора следовало бы поддерживать в пределах  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ . Рефрактометрическое детектирование применяют в случаях, когда вещество не поглощает в УФ-области, например, при определении сахаров.

#### Электрохимические детекторы

Электрохимическое детектирование можно осуществлять методами вольтамперометрии, амперометрии, кулонометрии и кондуктометрии (глава 4).

**Кондуктометрическое детектирование** — главный метод детектирования в ионной хроматографии (раздел 5.3.2). Детектирование служит причиной кондуктометрической ячейки, аналогичная описанной в разделе 4.2.

**Кулонометрическое детектирование** применяется в варианте кулонометрического титрования. При этом происходит взаимодействие определяемого вещества с электрохимически генерируемым реагентом, например, галогенидом или с электрохимически генерированными ионами  $\text{Ag}^+$  (раздел 4.5). Кулонометрическое детектирование в ВЭЖХ применяют редко.

Возможно и **вольтамперометрическое детектирование** путем регистрации ионтоамперных зависимостей при наблюдении работы электрода. Для обеспечения непрерывного детектирования и потока скорости развертки напряжения должна быть существенно выше, чем скорость движения подвижной фазы. Обычно используют скорости развертки порядка  $1 \text{ В/с}$ . В силу конструктивных ограничений можно применить только стационарные рабочие электроды. При столь высоких скоростях развертки на стационарных электродах возможно детектирование лишь компонентов односторонне обратимых окислительно-восстановительных систем.

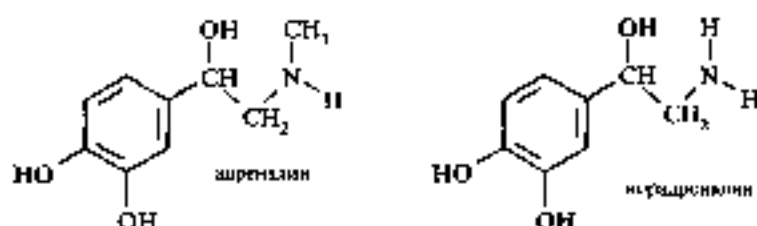
Значительно более распространены **амперометрический метод** детектирования при постоянном значении потенциала рабочего электрода (стационарного: золотого, платинового) в области предельного диффузионного тока определяемого вещества. Для отвода тока от электрода сравнения служит вспомогательный электрод (рис. 5.27).

Амперометрическим методом можно детектировать все вещества, способные окисляться или восстанавливаться при выбранном потенциале рабочего электрода (раздел 4.4). Для детектирования предпочтительно использовать ток окисления, поскольку в этом случае следы растворенного кислорода не оказывают

При рефрактометрическом детектировании используют две одинаковые ячейки — измерительную и ячейку сравнения (через которую непрерывно протекает поток чистого элюента). Поэтому такой детектор-рефрактометр называют дифференциальным. Чувствительность рефрактометрического детектора ниже, чем фотометрического в УФ-области. Кроме того, его показания чрезвычайно чувствительны к изменениям температуры. В идеале температуру рефрактометрического детектора следовало бы поддерживать в пределах  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ . Рефрактометрическое детектирование применяют в случаях, когда вещество не поглощает в УФ-области, например, при определении сахаров.

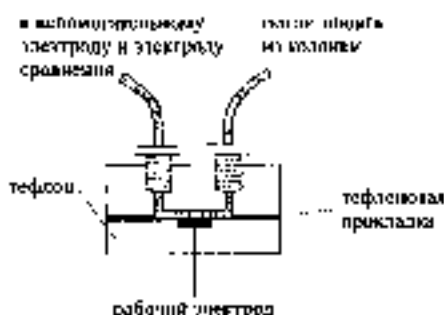


меньшающего влияния. Амперометрическим методом можно селективно и с высокой чувствительностью (до  $10^{-12}$  моль) детектировать многие биологически активные вещества, например, гормоны стресса адреналин и норадреналин (катехоламины).



Амперометрическое детектирование неприменимо в присутствии поверхностно-активных веществ (белки плазмы крови, мочи, мочевые средства, содержащиеся в сточных водах и т.д.), поскольку они отравляют поверхность рабочего электрода.

Рис. 5.27. Амперометрически детектор со стеклу передним рабочим электродом.



### Спектроскопические детекторы

Примером спектроскопических детекторов может служить рассмотренный выше флуориметрический детектор с диодной линейкой. Для детектирования в ВДЖХ используют и другие спектроскопические методы — масс-спектрометрию (для одновременной идентификации органических веществ), инфракрасную, атомно-абсорбционную спектроскопию. Вопросы, связанные с необходимостью сопряжения хроматографических и спектроскопических методов, будут рассмотрены в разделе 5.5.

### Распределительная хроматография

Распределительной вариант жидкостной хроматографии используется чаще, чем адсорбционный, ионобменный или эксклюзионный. Как правило, методом распределительной жидкостной хроматографии определяют кабаржаковые алкалоиды (с молярной массой не более 3000). В последние годы разработаны методы приуроченные к более высокомолекулярным веществам.

## Неподвижные фазы

В жидкостной хроматографии неподвижной фазой служит *любая* из жидких жидкостей или химически модифицированная поверхность носителя (гемисферная или иная форма фазы).

### Иммобилизованные жидкости

В классическом варианте жидкостной хроматографии работает с жидкой фазой, которая закреплена на поверхности твердого носителя за счет сил физической адсорбции. Относителями материалами для носителей служат силикагель (удельная порозность  $0,3-0,5$  мл/г) и оксид алюминия ( $0,1-0,2$  мл/г). В качестве неподвижной фазы используются полирные жидкости — вода, гликоли, спирты. Подвижная фаза представляет собой неполярную жидкость, например, гексан или диметилсульфоксид (ДМСО).

Такой вид хроматографии, когда порозность неподвижной фазы выше, чем подвижной, называется *чужезычно-фазовой* хроматографией. В противном случае, когда неподвижная фаза достаточно малополярная (например, углеводород), а подвижная — полярная (вода, метанол), метод называется *обращенно-фазовой* хроматографией.

При взаимодействии неподвижной фазы, закрепленной на пористом физический адсорбции (нековалентно), возникает опасность ее вымывания в ходе хроматографического процесса. При высоких давлениях, используемых в ВЭЖХ, это становится практически неизбежным. Поэтому ковалентно закрепленные неподвижные фазы применяют только в *классическом* варианте жидкостной хроматографии низкого давления. Частичное вымывание неподвижной фазы может происходить и в этом случае, поэтому колонку периодически регенерируют, «подпитывая» ее жидкостью неподвижной фазы. Такую подпитку можно осуществлять и непрерывно непосредственно в ходе хроматографического процесса, если в подвижную фазу вводить в избыточной концентрации вещество неподвижной фазы. Однако в этом случае *экономичное* разделение становится *невозможным*.

### Химически закрепленные фазы

Способ химического закрепления неподвижной фазы можно применять как в нормально-фазовой, так и в обращенно-фазовой хроматографии. В настоящее время наиболее распространена *обращенно-фазовая* метод, на долю которого приходится порядка 75% всех хроматографических действий.

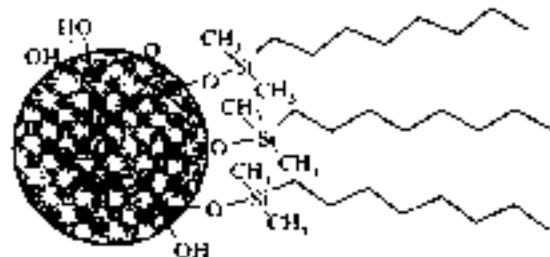
**Обращенные фазы.** Для закрепления обращенных (иногда полярных) фаз в качестве носителя используют силикагель, а также оксид алюминия и ионнообменные смолы. В отличие от классических ионнообменных материалов с органической матрицей (раздел 2.6), силикагель не *растворяется*, т. е. не изменяет своего состава при контакте с водой или другим растворителем.

Силикагель встречается в виде однородного тирингита (размер пор порядка 1,2 мкм) и пористого неравномерного матрицала с размерами пор от 3,5 до 10 мкм. Желательно, чтобы поры имели сферическую форму. Порозность силиката различается достаточно в зависимости от механической прочности.

Как мы уже упоминали в связи с газовой хроматографией, поверхность пористостью гидротермически силикованной инверсной силикагелевой плазмы (гидроксилы  $\text{SiOH}$ ) группами (рис. 5.12), содержащими восторгах составляет порядка  $8 \text{ нмоль/м}^2$ . Для создания обращенной фазы поверхность силикагеля гидрофобизируют (силицизируют), обрабатывая ее алкилхлорсиланами. При этом образуется химически связанная фаза **силоксана**, содержащая  $\text{Si-O-Si}$  связи.

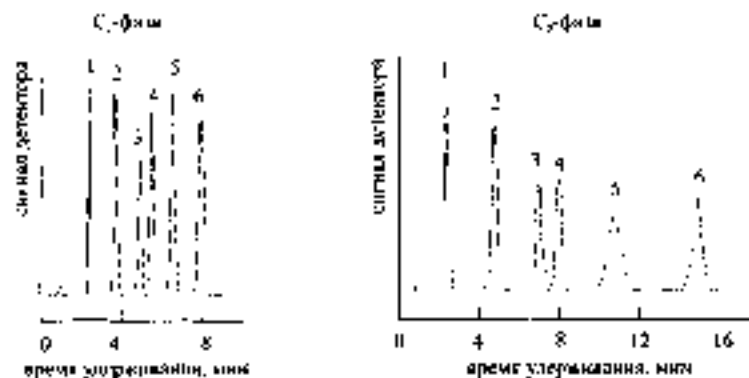
Чаще всего алкильным остатком реагента является *n*-октаноид ( $\text{C}_{18}$ ), затем следует *n*-гексил ( $\text{C}_6$ ). Алкильные группы располагаются перпендикулярно к поверхности зерна силикагеля, образуя *микроочную структуру* (рис. 5.25).

**Рис. 5.25.** Угнеток поверхности обращенной фазы  $\text{C}_{18}$ . На поверхности имеются ассотативные силиконовые группы, угнеточно связанные водородными связями между собой и с атомами кислорода силиконовых групп.



Поверхностный слой обращенной фазы обычно рассматривают как (поверхностность, моль на  $\text{см}^2$  зерно) *некий* *вероятно* и механизм удерживания вещества на такой поверхности — *наиболее* для них *распределительным* или *дсорбционным*.

Чем длиннее алкильный радикал обращенной фазы, тем больше времена удерживания органических веществ (рис. 5.29). От длины радикала зависит также емкость колонки и, соответственно, максимальное количество пробы. Для фазы  $\text{C}_{18}$  она выше больше, чем для фазы  $\text{C}_4$ .



**Рис. 5.29.** Сравнение хроматограмм, полученных методом ВЭЖХ на силиконовых обращенных фазах с алкильными радикалами  $\text{C}_4$  (гексил) и  $\text{C}_{18}$  (октил). 1 — уреаза, 2 — фенол, 3 — дихлорбензол, 4 — нитробензол, 5 — метилбензол, 6 — толуол. Подвижная фаза — метанол вода (50 : 50% об.). Скорость потока 1 мл/мин.

В результате силикации химическому превращению подвергается не более 50% находящихся на поверхности силиконовых групп, т. е. порядка  $4 \text{ нмоль/м}^2$ .

Непрореагировавшие остаточные силанольные группы являются высокополярными и могут адсорбировать на поверхности водные молекулы (рис. 5.25). На хроматограмме это явление проявляется в виде образования нежелательных «заостров» хроматографических пиков. Поэтому остаточные силанольные группы необходимо как можно полнее дезактивировать. Для дезактивации цитрилик/инторнуку обработку кварцевого и силикагеля триэтилхлориданом. При этом силанольные группы превращаются в метилсилоксановые (см. раздел 5.2).

Оригинальные силоксановые фазы, как правило, химически устойчивы в среде гексана, ацетонитрила и других растворителей при pH 2–8. При pH выше 8 они необратимо гидролизуются, в результате чего наблюдается деградация и даже разрушение частиц носителя.

**Нормальные фазы.** Химически связанные фазы применяются в ионообменной-фазовой хроматографии. В табл. 5.9 приведены примеры полярных функциональных групп, используемых для синтеза нормальных фаз на поверхности силикагеля, расположенные в порядке убывания полярности.

Таблица 5.9. Полярные радикалы, используемые для синтеза химически связанных нормальных хроматографических фаз

Группировка	Радикал
Диметил	$-(\text{SiO})_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n$
Нитрильная	$-(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{N}$
Аминная	$-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ( $n = 3$ или 4)
Диметиламинная	$(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Этиламинная	$(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

### Носители предколонны



В предколонках в качестве носителей обычно используют шарики из *непористого* стекла или полидиметилсилоксановой диаметром порядка 30 мкм. Их поверхность покрыта тонким слоем пористого материала – силикагеля, оксида алюминия, ионообменных смол. На такой пористой поверхности можно адсорбировать слой жидкости, служащий неподвижной фазой. Ее можно также химически модифицировать методами, описанными выше.

### Подвижные фазы

В отличие от газовой хроматографии, в которой подвижная фаза *капиллярно* смещается и выполняет лишь роль переносчика, в жидкостной хроматографии между комбинациями подвижной фазы и молекулами разделяемых веществ наблюдается достаточно сильная фазово-химическая *взаимодейственность*. Поэтому выбор подвижной фазы является одним из важных элементов и разработкой любой жидкостно-хроматографической методики.

Из теории хроматографии известно, что уширение хроматографических пиков (уравнение (5.23)) зависит от угла теоретических тарелок  $N$ , коэффициента емкости  $k'$  и коэффициента селективности  $\alpha$ . Величины  $k'$  и  $\alpha$  можно



изменить посредством выбора соответствующей подвижной фазы. При этом наибольшую роль играет ее полярность.

Общая схема действий при выборе хроматографических фаз такова. Сначала выбирают неподвижную фазу — такую, чтобы она была близка по полярности к разделяемым веществам. Затем подбирают подвижную фазу так, чтобы коэффициенты смесити разделяемых веществ по возможности находились в пределах от 2 до 5. При этом следует учитывать, что если полярность неподвижной и подвижной фаз близки, то времена удерживания оказываются слишком маленькими. Наоборот, если фазы сильно различаются по полярности, времена удерживания будут слишком велики.

### Электрофильный ряд растворителей

Полярность растворителей оценивают при помощи специальной шкалы, называемой электрофильным рядом. Количественной мерой полярности служит индекс полярности Снэйдера. Значения индексов полярности  $P'$  для ряда растворителей приведены в табл. 5.10. Как видно из этих данных, наименее полярными растворителями являются алканы, а наиболее полярных — вода.

Для оценки полярности смесей растворителей используют соответствующую аддитивную комбинацию индексов полярности индивидуальных растворителей. Так, индекс полярности смеси метанола и воды, взятых в обычных соотношениях 30 : 70, равен

$$P'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = 0,3P'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 0,7P'_{\text{H}_2\text{O}} = 1,53 + 7,14 = 8,67.$$

В общем случае

$$P'_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^m \Phi_i P'_i \quad (5.40)$$

где  $\Phi_i$  — объемная доля  $i$ -го растворителя.

### Элюирующая сила растворителей

Элюирующую способность растворителя часто характеризуют при помощи величины, называемой элюирующей силой  $\epsilon^0$ . В отличие от индекса полярности, являющегося только характеристикой растворителя (подвижной фазы) и не зависящего от природы неподвижной фазы, элюирующая сила является мерой энергии взаимодействия молекул растворителя и неподвижной фазы и, таким образом, имеет смысл лишь применительно к определенной неподвижной фазе. В табл. 5.10 приведены значения элюирующей силы растворителей по отношению к силикагелю  $\epsilon^0(\text{SiO}_2)$ .

Порядок следования растворителей согласно величинам их элюирующей силы в общем сохраняется и при переходе от силикагеля к другой стационарной неподвижной фазе. Например, для оксида алюминия приведенные в таблице значения  $\epsilon^0$  следует разделить на 0,8. При использовании же неполярных фаз порядок становится на противоположный. Например, на обращенной углеродородной фазе сильно полярный растворитель — вода — обладает гораздо меньшей элюирующей силой, чем неполярный гексан.



Таблица 5.10. Иллюстративный ряд растворителей для жидкостной хроматографии, расположенных в порядке возрастания полярности

Растворитель	Индекс полярности $P'$	Электрическая величина $\epsilon^0(\text{SiO}_2)$	Граница приращенности в УФ-области, нм
Фторированный эфир	< -2	-0,2	200
Гексанолацетат	0,04	0,03	200
Н-гексан	0,1	0,01	195
Тетрахлорид углерода	1,6	0,11	265
Диэтилпропиленовый эфир	2,4	0,22	220
Толуол	4,4	0,22	285
Диметилэфир	2,8	0,33	215
Метилэтилацетат	3,1	0,34	230
Тетрагидрофуран	4,0	0,35	210
Хлороформ	4,1	0,26	235
Этанол	4,3	0,68	205
Этилалкоголь	4,4	0,38	255
Диэтанол	4,8	0,49	215
Метанол	5,1	0,73	205
Ацетонитрил	5,8	0,50	190
Нитриметан	0,0	0,49	380
Вода	10,2	большая	170

Рассмотрим относительный порядок элюирования веществ различной полярности в нормально-фазовой и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии. В нормально-фазовой хроматографии, где полярность неподвижной фазы выше, чем подвижной, полярные вещества элюируются в последнюю очередь. При этом, чем ниже полярна подвижная фаза, тем больше их времена удерживания. Напротив, в обращенно-фазовой хроматографии полярные вещества элюируются первыми, а чем более полярна подвижная фаза, тем сильнее удерживаются неполярные вещества.

### Выбор подвижной фазы

Выбор подвижной фазы может быть произведен достаточно обоснованно, если известен механизм разделения веществ. Однако выяснение такой механики требует, как правило, весьма обширного исследования (тем более, что различные механизмы обычно сопутствуют друг другу) и для решения конкретных практических задач далеко не всегда возможен. Поэтому подвижные фазы часто выбирают путем *подбора* — случайного (метод проб и ошибок) или направленного, с использованием методов многофакторной оптимизации.

В ходе такого подбора в первую очередь оптимизируют величины коэффициентов емкости  $k'$ . Однако значения коэффициентов емкости сами по себе еще не гарантируют полного разделения, поскольку она зависит также от коэффициентов селективности  $\alpha$  и числа теоретических тарелок  $N$ . В принципе разделение тем полнее, чем выше коэффициенты селективности. Однако при высокой эффективности колонок (большие значения  $N$ ) разделение возможно и при значении  $\alpha$ , мало отличающемся от единицы. Таким образом, для улучшения разделе-



ния процесс оптимизации состава подвижной фазы обычно бывает необходимым продолжить.

В *обращенно-фазовой хроматографии* компонентами подвижной фазы часто служат метанол, ацетонитрил, тетрагидрофуран и их смеси. Чтобы изменить в нужную сторону величину  $k'$ , элюирующую силу регулируют, добавляя то или иное количество воды. В *нормально-фазовой хроматографии* основными компонентами подвижной фазы могут быть диэтиловый эфир, хлористый метилен или хлороформ. Элюирующую силу можно регулировать, добавляя в подвижную фазу гексан.

### Применение распределительной жидкостной хроматографии

Сейчас *обращенно-фазовая хроматография*, как правило, служит самым первым методом, который опробывают для решения какой-либо новой практической задачи, связанной с определением органических веществ. В отличие от газовой хроматографии с ее обилием разнообразных и часто плохо воспроизводимых неподвижных фаз, в жидкостной хроматографии неподвижные фазы, например, *обращенная C<sub>18</sub>-фаза*, могут быть строго стандартизированы, а требуемые параметры удерживания и селективности достигнуты за счет выбора состава подвижной фазы.

Обращенно-фазовая хроматография находит применение практически во всех областях, так или иначе связанных с определением органических веществ: в фармацевтике, биохимии, криминалистике, медицине, различных отраслях промышленности. Ее используют при анализе продуктов питания, определении загрязнителей окружающей среды — пестицидов, пестицидических ароматических углеводородов (ПАУ), полихлорбифенилов.

Если удовлетворительного разделения нельзя достичь в изократическом режиме, применяют *градиентную хроматографию*. При определении ионогенных веществ меняющуюся подвижную фазу изменяют, регулируя ее значение  $pH$  или ионды и тем самым добавляют ионных веществ (*ион-парный режим*). Она так же служит для того, чтобы превратить разделяемые вещества в нейтральные частицы, способные удерживаться на неподвижной фазе. Так, в *методе ион-парной хроматографии*, как следует из названия, определяемые ионы переводят в ионные пары, добавляя в подвижную фазу соответствующий тротквонок. Примеры веществ, которые можно определить методом ион-парной хроматографии, приведены в *табл. 5.11*.

Таблица 5.11. Ион-парные реагенты для обращенной НЖХ

Определяемое вещество	Ион-парный реагент	Подвижная фаза
Анионы	$ClO_4^-$	0,1 M $HClO_4/H_2O$ / ацетонитрил
Карбоновые кислоты	$(C_4H_9)_4N^+$	$pH$ 7,4
Сульфокислоты	$(C_2H_5)_3(CH_2)_3N^+$	вода/пропанол

*Регулирование pH* позволяет перевести вещества основного или кислотного характера в су или ионную равновесную форму.

Еще один прием, применяемый в жидкостной хроматографии, состоит в химической *derivatization* определенных веществ — превращение сто в некоторые производные соединения. С помощью дериватизации можно, например, изменить полярность веществ либо повысить чувствительность или селективность детектирования. Например, аминокислоты (продукты гидролиза белков при помощи реакции с диацетилхлоридом (5-диметиламмиль-1-нафтилсульфохлоридом) можно превратить во флуоресцирующие соединения (рис. 5.30) и использовать для их детектирования высокочувствительный флуоресцентный метод.

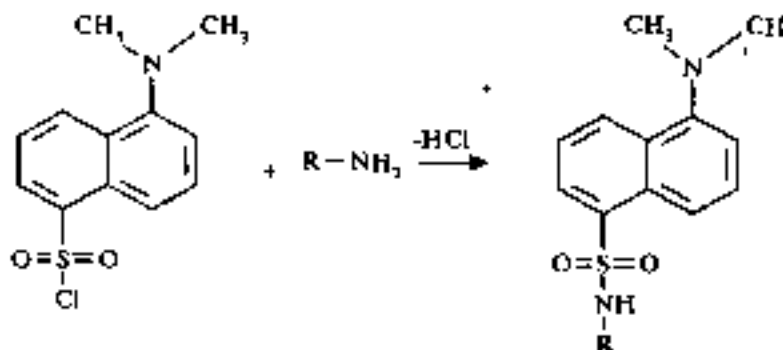


Рис. 5.30. Дериватизация аминокислот и пептидов ( $R-NH_2$ ) при помощи диацетилхлорида с образованием флуоресцирующих производных.

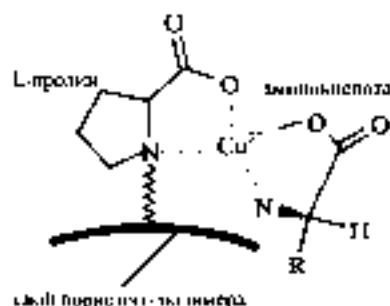


Рис. 5.31. Использование комплексообразования хиральной фазы, содержащей гетерогенный комплекс меди(II) с L-пролином, для разделения энантиомеров аминокислот.

Возможно разделить даже энантиомеры, если использовать для этого хиральные фазы. Неподвижные хиральные фазы можно создавать на основе носителя-силикагеля, покрытого слоем полимера, с которым химически связаны оптически активные молекулы. Одним из механизмов взаимодействия разделяемых веществ с хиральной фазой может быть комплексообразование. На рис. 5.31 показано применение неподвижной фазы, содержащей комплекс меди (II) с L-пролином, для разделения оптически активных аминокислот.

Очень важной, хотя и частной, задачей, решаемой при помощи нормально-фазовой хроматографии, является разделение алкилпроизводных ПАУ. Многие из них обладают потенциальными канцерогенными и мутагенными свойствами. Они являются опасными загрязнителями, содержащимися в воздухе, сточных водах и других объектах.

Для определения незалкированных ПАУ можно с успехом использовать обращенно-фазовую хроматографию, но алкилированные ПАУ этим методом не разделяются. Для разделения и определения алкилпроизводных ПАУ используют нормально-фазовую хроматографию, содержащую диаминные группы, и гептан в качестве подвижной фазы.



Другими примерами практического применения нормально-фазовой хроматографии может служить групповое разделение алканов и липидов или стероидов, сахаров и жирорастворимых витаминов.

## Жидкостная адсорбционная хроматография

Адсорбционная, или *жидкостно-твердофазная*, хроматография явилась самым первым хроматографическим методом, использовавшимся еще в пионерской работе Цета. Неподвижной фазой обычно служит силикагель или оксид алюминия. Силикагель применяется более широко, поскольку он обладает большей стабильностью и доступен во множестве хорошо охарактеризованных стандартных модификаций.

Удерживание веществ в адсорбционной хроматографии обусловлено процессом адсорбции на поверхности твердого адсорбента. При этом молекулы разделяемых веществ конкурируют с молекулами подвижной фазы. Адсорбция значительно более выгодный с энергетической точки зрения процесс, чем распределение вещества между двумя жидкими фазами. Ввиду того, что процессы диффузии в адсорбционной хроматографии протекают быстрее, чем в распределительной, времена удерживания, как правило, оказываются ниже. Однако энтропия адсорбции такова лишь в достаточно ограниченном диапазоне концентраций, поэтому в адсорбционной хроматографии даже при малых количествах прибы часто наблюдается потеря кинетики.

Процессы адсорбции локализованы на активных центрах поверхности адсорбента. Сильно полярные молекулы, такие, как вода, необратимо адсорбируются на этих центрах и, таким образом, дезактивируют поверхность адсорбента. Поэтому в адсорбционной хроматографии следует очень тщательно контролировать содержание воды в используемых растворителях.

Применяемые подвижные фазы, например хлористый метилен или диоктил, как правило, обладают меньшей полярностью, чем адсорбент. Поэтому адсорбционная хроматография обычно рассматривают как разновидность нормально-фазовой.

Для оценки элюирующей способности растворителей в адсорбционной хроматографии лучше всего использовать величины элюирующей силы  $\epsilon^0$  (табл. 5.10). Напомним, что значения элюирующей силы так же и характеризуют энергетику процессов адсорбции молекул растворителя на поверхности адсорбента. Для силикагеля энергии адсорбции составляют в среднем 0,8 от энергий адсорбции на оксиде алюминия. Порядок элюирования большинства веществ на силикагеле и оксиде алюминия мало различается. На этих адсорбентах времена удерживания веществ различных классов в целом выдерживают ряд

алканы < ароматические углеводороды < галогенпроизводные углеводородов, алифатические сульфиды < простые эфиры < интроедвинилы < сложные эфиры ≈ кетоны ≈ спирты ≈ амины < сульфоны < сульфокислоты < амиды < карбоновые кислоты.

Адсорбционная хроматография очень удобна для разделения немономерных веществ, плохо растворимых в воде. Как и в распределительной хроматографии, здесь возможно разделение веществ с самыми разными функциональными группами.

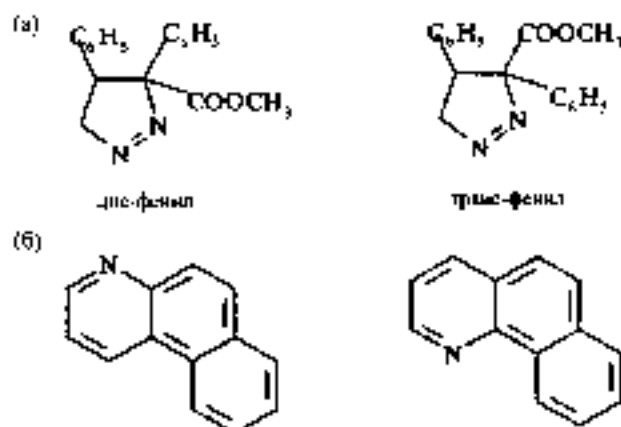


Рис. 5.32. Возможность разделения различных изомеров при помощи жидкостной адсорбционной хроматографии: (а) Геометрические изомеры цис- и транс-замещенные пирролидины; (б) Изомеры положения, два различных алла-примитидина фенастролина.

С помощью адсорбционной хроматографии можно успешно разделять геометрические изомеры и изомеры положения. Два примера приведены на рис. 5.32.

Оптимизацию состава подвижной фазы проводят теми же способами, что и в распределительной хроматографии. При этом для предварительных экспериментов можно использовать тонкослойную хроматографию, поскольку она, по существу, является плоскостным вариантом адсорбционной хроматографии.

### 5.3.2. Ионная хроматография: классические и высокоэффективные методы

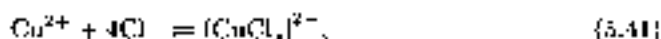
Ионной хроматографией называется высокоэффективный вариант ионообменной хроматографии. Ионную хроматографию применяют для разделения и определения ионов при помощи ионообменников. Особенно широко она используется для определения неорганических ионов.

Теоретические основы явления ионного обмена изложены в разделе 2.6. Однако там мы рассматривали лишь статический вариант ионного обмена. Процессы динамического ионного обмена основаны на общих принципах элюционной хроматографии (раздел 5.1).

#### Классическая ионообменная хроматография

В классической ионообменной хроматографии используют главным образом ионообменные смолы на основе сополимера стирала и дивинилбензола (раздел 2.6; рис. 2.27). Катионообменники на такой основе были давно и успешно использованы для разделения ионов редкоземельных элементов, отличающихся по своим химическим свойствам. Определение отдельных элементов при этом производили в соответствующих фракциях элюата классическими химическими методами.

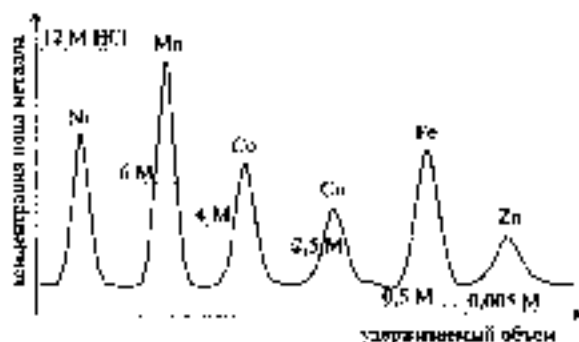
В качестве примера рассмотрим разделение ионов различных металлов в виде их дидридных комплексов на анионообменнике (эта задача очень часто включается в общий практикум по аналитической химии). Предварительно ионнообменник помещают в колонку и переводят в хлоридную форму, промывая концентрированной (12 М) сильной кислотой. На вершину колонки помещают раствор смеси солей металлов в хлоридной кислоте той же концентрации. В этих условиях большинство катионов металлов переходит в форму шестивалентных хлоридных комплексов, например,



и сорбируются на анионообменнике.

При промывании колонки 12 М HCl вымывается только никель, образующий крайне непрочные хлоридные комплексы и потому не сорбирующийся даже в этих условиях. Затем концентрацию сильной кислоты в элюенте последовательно снижают. При этом один за другим вымываются все ионы в низкие ионы. Порядок их следования соответствует относительной устойчивости их хлоридных комплексов. На рис. 5.33 приведена хроматограмма смеси ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Тем же способом ступенчатой концентрации HCl, применяемый для их разделения. Разделение ионы металлов можно определять в отдельных фракциях титриметрическим или фотометрическим методом.

Рис. 5.33. Разделение ионов металлов в виде их хлоридных комплексов на анионообменном ионнообменнике, элюируя ступенчатой концентрацией элюента HCl.



### Ионная хроматография

Современная ионная хроматография возникла в середине 1970-х годов, как высокоэффективный вариант ионнообменной хроматографии. При этом требовалось решить две основные проблемы. Во-первых, создать ионнообменные материалы, пригодные для работы в условиях ВЭЖХ. Классические ионнообменные смолы для этого не годились ввиду их малой механической прочности, набухаемости и малой скорости диффузии в поры частиц сорбента. Во-вторых, требовалось разработать универсальный способ автоматического детектирования, пригодный для всех неорганических ионов.

Наиболее тем колонкам. Взамен классических ионнообменных смол для ионной хроматографии были разработаны специальные материалы. Они представляют собой сферические частицы (диаметром 30–40 мкм) незаряженного стекла

или высокопористого полимера, покрытые тонким слоем пористого ионообменника. Другой тип сорбентов представляет собой частицы пористого силикагеля (лидофильные тем, которые используются в адсорбционной хроматографии), покрытые тонким слоем жидкого ионообменника (раздел 2.5).

В обоих случаях процессы диффузии ионов осуществляются значительно быстрее, чем для классических ионообменников. В то же время емкость новых ионообменных материалов существенно ниже.

**Кондуктометрическое детектирование.** В качестве универсального метода детектирования неорганических ионов была предложена кондуктометрия. Из теории известно, что для водных растворов электролитов электропроводность прямо пропорциональна их концентрации (раздел 4.2). Однако ввиду того что в ионной хроматографии элюент сам представляет собой раствор электролита достаточно высокой концентрации и поэтому обладает собственной электропроводностью, детектирование путем простого измерения электропроводности элюата невозможно.

### Ионная хроматография с использованием подавляющей колонки

Проблемы детектирования были решены за счет использования дополнительной *подавляющей колонки* и специального выбора подвижной фазы.

Рассмотрим принцип действия подавляющей колонки на примере определения аммония. В этом случае подавляющая колонка является катионообменником в  $H^+$ -форме и располагается непосредственно за разделяющей. Подвижная фаза может представлять собой раствор  $NaHCO_3/Na_2CO_3$ . Компоненты подвижной фазы, выходящие из разделяющей колонки, реагируют с катионообменником подавляющей колонки следующим образом:

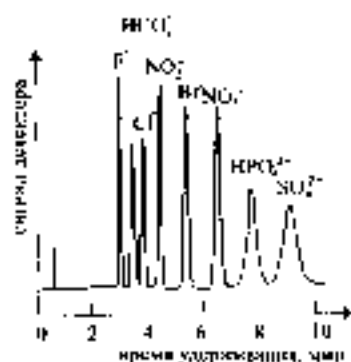
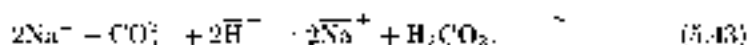
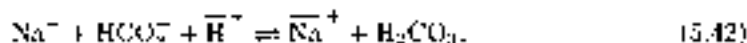


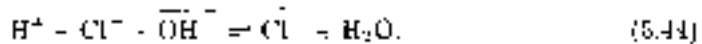
Рис. 5.34. Ионная хроматограмма смеси анионов. Элюент: 2,8 мМ  $NaHCO_3/2,3$  мМ  $Na_2CO_3$ .

Как и ранее (раздел 2.6), черта сигнализирует нахождение соответствующего иона в фазе ионообменника. Таким образом, собственные ионы подвижной фазы в результате ионного обмена превращаются в малодиссоциированную и обладающую очень малой электропроводностью углекислоту. Отсюда и происходит название подавляющей колонки. Определенные же ионы, например  $Cl^-$  или  $NO_2^-$ , не претерпевают на подавляющей колонке никаких химических превращений и сохраняют свою электропроводность.

На рис. 5.34 приведен пример ионной хроматограммы смеси анионов в условиях их определения.

Для определения катионов разделяющую колонку наполняют катионообменником. Подвижной фазой может служить раствор соляной кислоты, а подавляющую колонку наполняют аммонийк-

киком в  $(NH^+)$ -форме. Реакция элиута и фиксирующей кислоты в этом случае происходит по уравнению:



После этого единственными электропроводящими частицами в растворе снова оказываются разделяемые ионы, в данном случае катионы, например,  $Na^+$  или  $K^+$ .

Недостаток использования подвижных иоников состоит в том, что после определенного времени работы (обычно порядка 10 часов) емкость ионообменника исчерпывается, и его приходится регенерировать (или заменить колонку). В современных приборах вместо подаваемых иоников все чаще используются жаблбражные ионообменники, непрерывно регенерируемые в процессе работы. Схематическое устройство такого подпитателя представлено на рис. 5.35. Поток элиута омывает две ионообменные мембраны, которые в зависимости от природы определяемых ионов отдают в раствор  $H^+$ - или  $OH^-$ -ионы. В то же время обе мембраны непрерывно омываются и противотоком регенерирующего раствора — сильной кислоты или щелочи, соответственно.

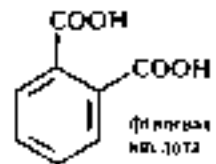


Рис. 5.35. Подпитатель электропроводности на основе жаблбражных мембран. Поток элиута и регенерирующего раствора движется через мембраны навстречу друг другу.

Подпитатель электропроводности элиута может быть также выполнен не в виде мембраны, а в виде талыет элиута из электропроводящего жидкообразного материала. В этом случае вместо подвижной (жаблбраженного на рис. 5.35) движущих потоков имеет место их жаблбражное движение.

### Одноколончатая ионная хроматография

Если собственная электропроводность подвижной фазы достаточно мала, то можно обойтись и без подаваемой кислоты. В этом случае необходимо также использовать разделяющую колонку с жаблбраженным жидкой кислотой. Элементарные малой электропроводности могут служить растворы слабых органических кислот, например, фталевой, бисуксукной или салициловой (их величина  $pK^a$  можно найти в табл. П.1 приложения). Для обеспечения достаточной электропроводности и кислой среды элиута следует очень точно поддерживать значение pH раствора. Пытаться на величину собственной (фталевой) электропроводности элиута производить электронная схема регистрирующего устройства.



Одноколончатый вариант ионной хроматографии находит все возрастающее применение для определения органических ионогенных веществ, например, аминокислот. Для его реализации подходит обычное оборудование для ВЖХ. Од-



нако чувствительность детектирования в одноканальном варианте выше, чем в двухканальном.

Необходимость в подложившей камерке отсутствует и в том случае, если используется флуориметрическое детектирование. Для детектирования ионов, не обладающих собственным свечением, можно применить *косвенное флуориметрическое детектирование*. В этом случае в качестве элюента используют раствор вещества, поглощающего в УФ-области, например флуоресцеин. При выходе из камерки ионы разделяются ионов интенсиности флуоресценции поглощения уменьшаются.

Для прямого флуориметрического детектирования непоглощающих ионов можно использовать их превращение в свечупоглощающие вещества посредством химической реакции, например, при помощи мембранного устройства, аналогичного изображенному на рис. 5.35. Вместо регенерирующего раствора через мембрану пропускают раствор реагента, образующего с ионами анализов окрашенные комплексы, например пириказид-ами-реакция (табл. 3.23).

### 5.3.3. Гель-хроматография: разделение путем исключения молекул



Рис. 5.36. Иллюстрация принципа гелевой хроматографии

Специфическим видом жидкостной хроматографии является *гель-хроматография*. Принцип гелевой хроматографии — разделение молекул в соответствии с их размерами (рис. 5.36). Неподвижной фазой являются частицы инертного энергетического материала (целлюлоза, полимеры) с определенным размером пор. Молекулы с размерами, большими, чем размер пор, не задерживаются частицами неподвижной фазы (эффект молекулярной эксклюзии или исключения). Молекулы же с меньшими размерами проникают в поры неподвижной фазы и, таким образом, задерживаются. В отличие от всех рассмотренных ранее видов

жидкостной хроматографии, в ходе гелевой хроматографического разделения не происходит никаких физико-химических взаимодействий разделяемых частиц с неподвижной фазой.

Гель-хроматография — важный метод анализа *высокомолекулярных соединений*, в частности, белков или генетических полимеров.

#### Молекулярная эксклюзия

При контакте молекул раствора с частицами пористой неподвижной фазы возможны два крайних случая. Молекулы с размерами, превышающими максимальный диаметр пор, *не задерживаются* и элюируются первыми, взаимодействуя одновременно с подвижной фазой. Молекулы с размерами, меньшими, чем минимальный диаметр пор, свободно проникают в поры и элюируются на последнюю очередь.

Остальные молекулы, имеющие промежуточные размеры, задерживаются в порах частицы и в ходе элюирования разделяются на фракции в соответствии



со своими размерами и, частично, формой. Их пики выходят из колонки с временами удерживания, промежуточными между двумя рассмотренными крайними случаями.

Основной характеристикой удерживания в гель-хроматографии служит величина или величина — *удерживаемый объем*, т. е. произведение времени удерживания на объемную скорость потока подвижной фазы (см. уравнения (5.27) и (5.28)). Он равен объему элюата  $V_E$ , пропущенному через колонку до момента выхода пика компонента.

Общий объем гель-хроматографической колонки  $V_{\text{общ}}$  равен

$$V_{\text{общ}} = V_0 + V_p + V_{\text{своб}} \quad (5.45)$$

Здесь  $V_0$  — мертвый объем колонки (объем межзернового пространства),  $V_p$  — суммарный объем пор,  $V_{\text{своб}}$  — собственный объем твердой фазы (геля). Для неудерживаемых молекул удерживаемый объем равен мертвому объему  $V_0$ . Для молекул, свободно проникающих в поры геля, удерживаемый объем равен сумме  $V_0 + V_p$  (рис. 5.37).

В общем случае, когда молекула проводит в порах геля некоторую долю  $K$  от общего времени нахождения в колонке, удерживаемый объем  $V_E$  равен

$$V_E = V_0 + K V_p \quad (5.46)$$

Величину  $K$  можно интерпретировать как коэффициент распределения вещества между порами геля и подвижной фазой и межзерновым пространством колонки. Она может принимать значения от 0 до 1.

- Если молекула совершенно не проникает в поры геля и не удерживается неподвижной фазой,  $K = 0$ .
- Если молекула свободно проникает в поры,  $K = 1$ .
- В промежуточном случае  $0 < K < 1$ .

Всё сказанное справедливо лишь в том случае, если между молекулами раздельных веществ и поверхностью геля не наблюдаются никаких физико-химических взаимодействий — в первую очередь адсорбционных. При наличии таких взаимодействий значения  $K$  могут превышать единицу. В этом случае пик вещества выходит из колонки при величине  $V_E$  большей, чем максимально возможное (при отсутствии взаимодействий) значение, равное  $V_0 + V_p$  (рис. 5.37 (а)).

Величину  $K$  можно выразить путем простейшего преобразования соотношения (5.46). В соответствии с уравнением (5.1), она равна отношению концентраций вещества в фазах:

$$K = \frac{V_E - V_0}{V_p} = \frac{c_1}{c_M} \quad (5.47)$$

Значения коэффициентов распределения можно использовать для сравнительной характеристики удерживания вещества на различных носителях.

### Неподвижные фазы

Наполнителями колонок для гель-хроматографии служат порошкообразные пористые стекла, силикагель, полисахариды или синтетические полимеры. Размер пор составляет 5–10 мкм.

*Пористые смолы* и смолкинглы характеризуются большими скоростями диффузии молекул разделяемых веществ и растворителя в поры и высокой механической устойчивостью, в том числе при повышенных температурах. Такими материалами достаточно легко наполнять колонки. Размер пор составляет от 40 до 2500 Å. Недостатком таких материалов является высокая пористость, препятствующая процессам адсорбции. Поэтому их поверхность часто деактивируют посредством силикации.

Из *синтетических полимеров* первоначально использовались лишь стирол-дивинилбензольные сополимеры. Размер пор можно регулировать, изменяя содержание дивинилбензола и тем самым — степень геличности. Эти материалы гидрофобны, поэтому их использование возможно лишь при условии, что подвижная фаза желатирична.

Наибольшее время задерживают и гидрофобные полимеры — в частности, на основе сульфированного дивинилбензола или полиакриламидных смол.

Размеры пор для наиболее распространенных наполнителей приведены в таблице 5.12. Этими размерами определяются границы исключения молекул — значения критических молекулярных масс (дальтон), выше которых молекулы не удерживаются гелем.

Таблица 5.12. Наиболее распространенные наполнители для гель-хроматографии

Средний размер пор, Å	Граница исключения, дальтон
Сополимеры стирола и дивинилбензола	
~ 10 <sup>2</sup>	700
~ 10 <sup>3</sup>	1 · 10 <sup>4</sup> — 20 · 10 <sup>4</sup>
~ 10 <sup>4</sup>	5 · 10 <sup>5</sup> — 10 · 10 <sup>6</sup>
Силикагель	
125	0,2 · 10 <sup>4</sup> — 5 · 10 <sup>4</sup>
500	0,05 · 10 <sup>6</sup> — 5 · 10 <sup>6</sup>
1000	5 · 10 <sup>6</sup> — 20 · 10 <sup>6</sup>

Как видно из табл. 5.12, при заданном размере пор границы исключения могут варьироваться в достаточно широком диапазоне. Строго говоря, определяющей величиной здесь является не молекулярная масса, а объем, который занимает сольватированная молекула в растворе. Он называется *гидродинамическим объемом*.

### Подвижные фазы

Выбор подвижной фазы определяется природой неподвижной фазы. В зависимости от природы фаз методы гель-хроматографии подразделяются на гель-фильтрационную и гель-проникающую хроматографию.

В *гель-фильтрационной* хроматографии используют гидрофильные смолы. Подвижной фазой служат водные растворы, как буферные, так и контрольные с заданным значением pH. Гель-фильтрационную хроматографию применяют для разделения водно-растворимых веществ. В *гель-проникающей* хроматографии неподвижная фаза гидрофобна, а подвижная — нейтральная (тетрагидрофуран;

хлористый метилен, толуол и др.). Этот метод применяют для разделения гидрофобных, нерастворимых в воде веществ.

### Детекторы

Для детектирования могут использоваться детекторы различных типов, применяемые в жидкостной хроматографии — рефрактометрические, фотометрические (в УФ- или ИК-область) и др., сигнал которых пропорционален концентрации растворенного вещества.

Специфическим типом детекторов для анализа высокомолекулярных соединений является вязкозиметр. Они измеряют вязкость протекающего через них элюента. В присутствии высокомолекулярных веществ вязкость раствора падает, что регистрируется на хроматограмме в форме пика.

### Применение гель-хроматографии

Обычно гель-хроматографию применяют для анализа смесей веществ с относительно высокими молекулярными массами (более 2000).

Гель-фильтрационная хроматография часто используют для отделения высокомолекулярных природных веществ от низкомолекулярных, в том числе солей. Например, при использовании неподвижной фазы, характеризующихся сравнительно исключительного порядка ионизирующей способностью (см. табл. 5.12), можно отделять белки от аминокислот и низкомолекулярных пептидов.

С помощью гель-проникающей хроматографии можно разделять различные гомополимеры и сополимеры гидрофобных природных веществ, например, жирные кислоты с высокомолекулярными маслами в области 100—300. Для этого в качестве неподвижной фазы используют полимеры с длинными алкильными цепями (более 1000).

Обе разновидности гель-хроматографии широко используют для определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения природных и синтетических полимеров.

Для определения молекулярных масс используют тот факт, что зависимость между логарифмом удерживаемого объема и логарифмом молекулярной массы в некотором диапазоне является линейной (см. рис. 5.37 (б)). Предварительно колонок калибруют, пропуская стандартные вещества с известными значениями молекулярных масс  $M_i$ , к которым по своей природе и свойствам к анализируемым. Измеряя для стандартных веществ удерживаемые объемы  $V_{R_i}$ , методом наименьших квадратов находят коэффициенты  $b_0$  и  $b_1$  в уравнении калибровки

$$\lg M_i = b_0 - b_1 \lg V_{R_i}. \quad (5.48)$$

В качестве стандартных веществ, растворимых в воде, используют декстрины, полиэтилениколы, сульфированные полистиролы и белки. Примерами нерастворимых в воде стандартных веществ могут служить полистирол, политетрагидрофуран и полиизопрен.

Принцип определения молекулярной массы по значениям удерживаемых объемов иллюстрирован на рис. 5.37 (б) и (в).

**Достоинства гель-хроматографии.** В гель-хроматографии все возможные значения удерживаемых объемов укладываются в точно определенном ин-

тервал между  $V_{01}$  и  $V_{01} + V_p$ . Поэтому данный метод характеризуется небольшим временным удерживанием, определяемыми значениями коэффициента распределения  $K$ . Пики на гель-хроматограммах обычно достаточно узкие и хорошо воспроизводимые. Ввиду того, что вещество не претерпевает в ходе хроматографического процесса никаких химических взаимодействий, оно выходит из колонки в неизменном виде и без потерь. Поэтому гель-хроматографию можно использовать в препаративных целях. С другой стороны, и вещество не оказывает никакого воздействия на сорбент, что нередко наблюдается в других видах хроматографии.

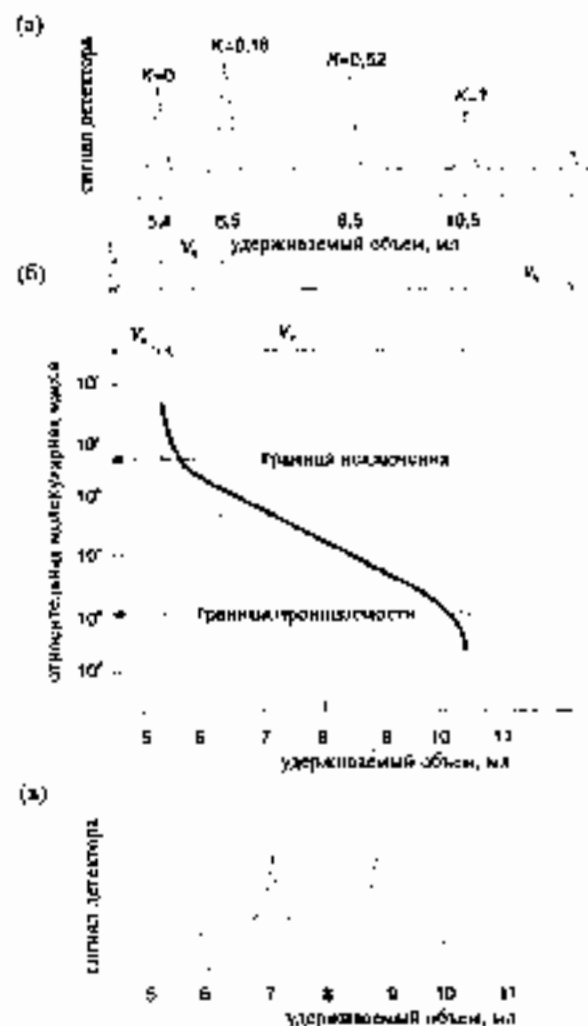


Рис. 6.37. Удерживание веществ и калибровка колонки в гель-хроматографии. (а) Гель-хроматограмма смеси стандартных веществ с относительными молекулярными массами от  $10^5$  до  $10^7$  и коэффициентами распределения от 0 до 1. Исследный, пятый, пик принадлежит вешеству, взаимодействующему физико-химически с сорбентом с неполярной фазой. (б) Линеарифицически зависимость между удерживаемыми объемами и относительными молекулярными массами стандартных веществ, полученных по данным рис. 6.37 (а). (в) Определение молекулярных масс исследных веществ. Все условия хроматографического процесса (объем пробы, скорость потока, диаметр и др.) должны быть строго идентичны для различных калибровок.

**Недостатки гель-хроматографии.** Ввиду ограниченности диапазона значений  $K$  (между 0 и 1) значительно число разрешенных пиков в гель-хроматографии (относительно невелико) (см. табл. 5.4). Этим методом невозможно раз-

делить молекулы одинакового размера, в частности, изомеры. Обычно считают, что удовлетворительного разделения двух веществ можно достичь лишь в случае, если их молекулярные массы различаются не менее, чем на 10%.

### 5.3.4. Тонкослойная хроматография: плоскостной вариант жидкостной хроматографии

В предыдущих разделах, посвященных жидкостной хроматографии, мы рассматривали исключительно ее колоночный вариант. В этом разделе мы коснемся методов плоскостной хроматографии, в которых регистрируют оптические хроматограммы (см. раздел 5.1). К плоскостным методам относятся бумажная и тонкослойная хроматографии, а также *электрохроматография*.

Подвижный компонент неподвижной фазы может использоваться непосредственно (пленка бумаги в бумажной хроматографии) или быть нанесен в виде тонкого слоя на пластинку (из стекла, пластмассы, металла). Движение подвижной фазы может облегчиваться капиллярными, гравитационными или электромиграционными силами.

Мы ограничимся рассмотрением лишь наиболее распространенного метода плоскостной хроматографии — *тонкослойной хроматографии (ТСХ)*. Метод ТСХ может рассматриваться как модифицированный вариант колоночной жидкостной хроматографии. Очень часто эксперименты по тонкослойной хроматографии являются предварительным этапом разработки методик колоночной хроматографии, поскольку они более просты в выполнении и позволяют за короткое время опробовать большие числа подвижных фаз и разнообразные условия разделения.

Тонкослойная хроматография широко используется для *анализа* веществ в химических, производственных, медицинских, фармацевтических, биохимических и биологических лабораториях.

#### Неподвижные и подвижные фазы

В тонкослойной хроматографии используют те же неподвижные фазы, что и в соответствующих методах колоночной ВЭЖХ — адсорбционной, разделительной (нормально-фазовой и обращенно-фазовой), ионобменной, молекулярно-эксклюзионной. Слой тонкодисперсного носителя наносит на пластинки размерами 5 × 10, 10 × 20 или 20 × 20 см. Для стандартных пластинок толщина слоя носителя составляет 200–250 мкм, а размеры частиц носителя — 20 мкм и более. При длине разделяющего пути 12 см число теоретических тарелок может достигать 2000, а время разделения составлять порядка 25 мин.

Современным методом ТСХ является *высокоскоростная тонкослойная хроматография (ВЭТСХ)*. В этом методе толщина слоя носителя составляет порядка 100 мкм, а размер зерен — 5 мкм и менее. Разделение происходит быстрее и за более короткое время, около 10 мин. При длине разделяющего пути 3 см число теоретических тарелок достигает 4000. Однако емкость неподвижной фазы и, соответственно, максимальное количество пробы в этом случае существенно меньше.

## Нанесение пробы и получение хроматограмм

Нанесение пробы (в виде раствора с концентрацией от 0,01 до 0,1%) на пластинку проще всего осуществить при помощи капилляра. Объем раствора составляет от 0,5 до 5 мкл. Каплю раствора наносят на расстоянии 1–2 см от края пластинки. Для качественного анализа диаметр образующейся пятны раствора не должен превышать 5 мм, для количественного он должен быть еще меньше. В ВЭТСХ обычно используют капилляры из сплава платины с иридием, при использовании которых объем капли раствора составляет от 100 до 200 нл. Этот объем можно достаточно точно дозировать. После нанесения капли раствора необходимо полностью испарить растворитель.



Рис. 5.38. Хроматографическая камера для газовой хроматографии.

Для получения хроматограммы необходимо обеспечить движение подвижной фазы вдоль пластинки. Для этого пластинку помещают в закрытую хроматографическую камеру (рис. 5.38). На дно камеры наливают немного растворителя подвижной фазы и нагревают ее парами. При установке пластинки необходимо следить, чтобы пятно пробы не касалось жидкого слоя растворителя. Под действием капиллярных сил растворитель начинает перемещаться вверх по пластинке. Однако скорость его движения неравномерна.

Зависимость скорости движения растворителя от пройденного пути выражается гиперболической функцией.

После того, как растворитель пройдет примерно две трети длины пластинки, пластинку вынимают из камеры. На этом получение хроматограммы заканчивается. После этого растворитель высушивают и детектируют пятна компонентов пробы.

## Детектирование

В ходе предварительных, *обзорных*, анализов, как правило, ограничиваются визуальным детектированием с целью идентификации компонентов смеси. Для определения влажеских пятен компонентов пробы существуют следующие методы.

- Использование люминесцентных свойств разлагаемых веществ. Для органических веществ, как правило, наблюдают флуоресценцию, для неорганических — фосфоресценцию (см. раздел 3.3.3).
- Наличие *флуоресценционного индикатора* на носителе. При облучении пластинки ультрафиолетовым светом компоненты наблюдаются как темные, не флуоресцирующие области на общем светящемся фоне пластинки. В качестве индикаторов можно использовать производные пирена, флуоресцеин, мирин, родамин В.
- Опрыскивание пластинки раствором неспецифического сильного окислителя —  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , а также концентрированной серной кислотой. В ре-

результате окисления органических веществ на пластинке будут наблюдаться темные пятна.

- Обнаруживание пластинами *ортофосфола* или *селеноцианурового* реагента, образующего с соединениями определенных классов окрашенные продукты: индигидрина в качестве реагента на  $\text{NH}_2$ -группы (рис. 5.39), хлорида железа(III) как реагента на фенолы, анилинфталата для проявления пятен некоторых сахаров или лигандов, образующих окрашенные комплексы, — для проявления пятен ионов металлов.

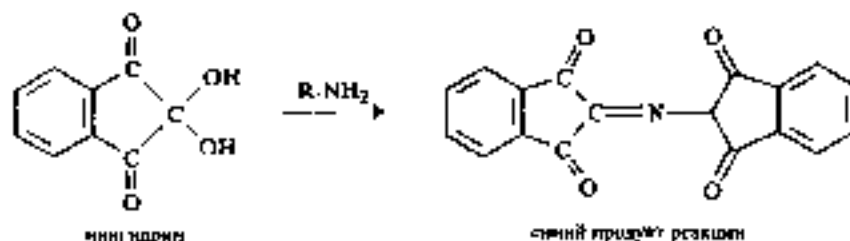


Рис. 5.39. Образование продукта, окрашенности в синий цвет, при взаимодействии индигидрина с  $\text{NH}_2$ -группами

*Идентификацию* веществ на основании положения его пятен можно осуществлять лишь слабо, если одновременно с пробой на той же пластинке для сравнения провести хроматографирование индивидуальных предлагаемых веществ. При этом в случае использования проваляющих реактивов должны соблюдаться не только положения пятен, но и их окраска. Более подробно о способах идентификации веществ на основании положения их пятен мы поговорим позже.

Среди инструментальных методов детектирования преобладает измерение интенсивности локального диффузного отраженного света в УФ- или видимой области. Предназначенный для этого прибор называется *декациметром* или сканнером. Кроме того, можно послойно снимать носитель с пластинки и анализировать его отдельные порции обычными методами химического анализа, например спектроскопическими.

### Величина $R_f$ и коэффициент емкости

Для количественной характеристики удерживания веществ на *внутренних* хроматограммах, к которым принадлежат тонкослойные, используются специальные параметры. Основным является *коэффициент удерживания*, обозначаемый (и чаще всего так и называемый)  $R_f$ . Он представляет собой отношение расстояний, пройденных на пластинке данным веществом ( $x_R$ ) и фронтом подвижной фазы ( $x_M$ ): (рис. 5.40):

$$R_f = \frac{x_R}{x_M}. \quad (5.49)$$

Для симметричных пятен  $x_M$  находят по положению центра пятна, для несимметричных — по положению максимума интенсивности.



Выразим связь между величиной  $R_f$  и коэффициентом емкости. Для этого сначала найдем, за какие времена  $t_M$  и  $t_R$  фронт растворителя и вещество пройдут одну и ту же определенное расстояние, скажем равное  $z_M$ . Пусть средняя линейная скорость движения растворителя равна  $\bar{v}$ . Тогда

$$t_M = \frac{z_M}{\bar{v}}. \quad (5.50)$$

Вещество проходит расстояние  $z_M$  за то же самое время, за которое фронт растворителя проходит расстояние  $z_M$ . Поэтому

$$t_M = \frac{z_M}{\bar{v}}. \quad (5.51)$$

Подстановка выражения (5.50) в формулу для расчета коэффициента емкости (5.9), получаем:

$$k' = \frac{z_M - z_M}{z_M}. \quad (5.52)$$

Отсюда  $k'$  выражается через  $R_f$  следующим образом:

$$k' = \frac{1 - \frac{z_M}{z_M}}{\frac{z_M}{z_M}} = \frac{1 - R_f}{R_f}. \quad (5.53)$$

Далее, выразив  $k'$  через коэффициент распределения  $K$  и фазовое отношение  $\beta$  (уравнение (5.6)), получаем следующее соотношение:

$$R_f = \frac{1}{1 + k'} = \frac{1}{1 + \beta K}. \quad (5.54)$$

Величину расстояния, пройденного веществом, можно использовать для расчетов числа теоретических тарелок и высоты, эквивалентной теоретической тарелке. Для тонкослойной хроматографии соответствующие выражения выглядят следующим образом.

$$\text{Число теоретических тарелок: } N = 16 \left( \frac{z_M}{w} \right)^2. \quad (5.55)$$

$$\text{Высота, эквивалентная теоретической тарелке: } H = \frac{z_M}{N}. \quad (5.56)$$

### Применение тонкослойной хроматографии

Мы уже упоминали о важной сфере применения тонкослойной хроматографии как очень простого и эффективного метода *быстрого* анализа в галлах разнородных образцов. Дополнительным достоинством ТСХ является возможность одновременного анализа нескольких проб на одной и той же пластинке.

Для качественного анализа можно использовать характеристики удерживания, а также данные, полученные при помощи инструментального детектирования (в случае его применения).

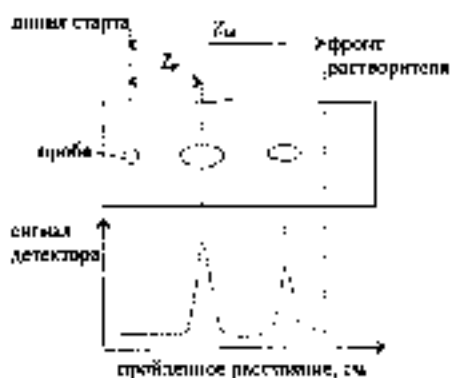


Рис. 5.40. К расчету характеристик удерживания в тонкослойной хроматографии.

Отметим, что непосредственное использование абсолютных значений  $R_f$  для идентификации веществ, как правило, невозможно, поскольку эти значения сильно зависят от конкретных условий эксперимента. К ним относятся толщина слоя носителя, влажность подвижной и неподвижной фаз, температура, степень насыщения хроматографической камеры парами растворителя, а также количества пробы (и, соответственно, размеры пластики). Поэтому предпочтительнее использовать относительные значения  $R_f$ , рассчитанные по отношению к некоторому стандартному веществу:

$$R_{f, \text{отн}} = R_f(v - v_0) / R_f(\text{станд.} v - v_0) \quad (5.57)$$

Основным методом инструментального количественного и качественного анализа служит фотометрия диффузного отражения (раздел 3.3.2). Чтобы сигнал линейно зависел от концентрации, используют приближающее при помощи функции Кубики-Мунка (уравнение (3.64)). Для количественности анализа большую роль играет поправка на *сжимаемость*, различия в пористости сильно зависят от густоты слоя носителя.

По сравнению с ВЭЖХ метод тонкослойной хроматографии имеет и ряд существенных недостатков.

Скорость потока подвижной фазы не может быть задана произвольно и является *постоянной величиной*. Она зависит от размеров зерен носителя, скорости растворителя и количества других факторов. Кроме того, она изменяется в ходе хроматографического процесса, что приводит к уширению пиков. По мере движения растворителя его скорость значительно уменьшается, поэтому длина участка пластинки, который может быть использован для разделения, достаточно ограничена. Соответственно, ограничено и реально достижимое число теоретических тарелок.

При использовании многокомпонентной подвижной фазы ее состав может непрерывно изменяться в течение хроматографического процесса из-за наличия многообразных равновесий между жидкой, твердой и газообразной (пространство хроматографической камеры) фазами. Это приводит к плохой воспроизводимости величин  $R_f$  и, соответственно, плохой воспроизводимости разделения как такового.

Эти недостатки могут быть до некоторой степени преодолены при использовании новейшего метода тонкослойной хроматографии — *радиальной тонкослойной хроматографии*, использующей принудительное движение растворителя с постоянной скоростью от центра пластинки к периферии.

## 5.4. Сверхкритическая флюидная хроматография и электрофорез

В этом разделе мы рассмотрим последние достижения в области хроматографических и родственных методов такие, как методы сверхкритической флюидной хроматографии и капиллярного электрофореза.

## Сверхкритическая флюидная хроматография

В методе сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) подвижной фазой является так называемая *флюидная фаза*. Этот метод удачно сочетает в себе основные достоинства как газовой, так и жидкостной хроматографии и часто оказывается незаменим для решения задач, которые не могут быть решены ни с помощью газовой, ни жидкостной хроматографии. Это относится, в частности, к проблемам определения веществ, которые нелетучи, т.е. не могут быть переведены в газовую фазу без разложения и потому не могут быть определены методом газовой хроматографии. С другой стороны, существует много веществ, определение которых при помощи жидкостной хроматографии затруднено из-за отсутствия подходящих способов детектирования. Составом некоторым оценкам, доля задач, не решаемых ни с помощью газовой, ни с помощью жидкостной хроматографии, достигает 25% от общего числа практических задач химического анализа, требующих разделения веществ. Они часто встречаются в ходе анализа природных веществ, лекарственных препаратов, продуктов питания, полимеров, нефтей, при определении пестицидов.

Как известно из курса физической химии, для любого вещества существует некоторая критическая температура, выше которой оно ни при каком давлении не может существовать в жидком состоянии. Дальнейшее повышение температуры вызывает критическую температуру, называется критическим давлением. Совокупность критических значений температуры и давления называется критической точкой. Вблизи критической точки вещество находится в так называемом *сверхкритическом (флюидном) состоянии* и обладает свойствами, промежуточными между свойствами газа и жидкости.

Из физических свойств вещества в сверхкритическом состоянии для хроматографии наиболее важны плотность, вязкость и коэффициенты диффузии. В табл. 5.13 приведены сравнительные величины, характеризующие эти свойства для газов, сверхкритических флюидов и жидкостей. Следствием достаточно высокой плотности флюидов является хорошая растворимость в них многих нелетучих веществ (большая молярная масса). Так, в диоксиде углерода в сверхкритическом состоянии хорошо растворяются все нормальные алканы с числом атомов углерода от 5 до 40, полициклические ароматические углеводороды.

Таблица 5.13. Сравнение важных для хроматографического анализа свойств веществ в газообразном, флюидном и жидком состояниях.

Свойство, характеристика	Газы	Сверхкритические флюиды	Жидкости
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,2 - 0,5
Вязкость, с·см <sup>-1</sup>	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}$
Коэффициенты диффузии, см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$1 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-1}$	$10^{-1} - 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}$

В табл. 5.14 приведены характеристики ряда веществ в критической точке. Все эти вещества можно использовать в качестве подвижных фаз в СФХ. Обычно рабочая температура колонки составляет около 1,2 Тс, а давление — от 1 до 3 рс.

Таблица 5.14. Критические величины для веществ, используемых как подвижные фазы в сверхкритической флюидной хроматографии.

Флюид	Темп. $T_c$ , °C	Давл. $p_c$ , МПа	Плотн. $d_c$ , г см <sup>-3</sup>
CO <sub>2</sub>	31,2	7,39	0,468
N <sub>2</sub> O	36,5	7,27	0,457
NH <sub>3</sub>	132,5	11,40	0,235
Метанол	239,4	8,10	0,272
n-Бутан	152,0	3,90	0,225
Дихлордифторметан	111,8	4,12	0,555
Дихлорный эфир	185,6	3,64	0,265

Для большинства веществ, приведенных в табл. 5.14, критические температуры и давления относительно невелики и не выходят за пределы обычных для газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии рабочих диапазонов. В силу этого и аппаратура для СФХ мало отличается от газовой и жидкостных хроматографов и представляет собой в некотором роде их гибрид.

Особенности свойств сверхкритических флюидов могут быть использованы и для сверхкритической флюидной экстракции в процессе приборной подготовки. В промышленности сверхкритическая флюидная экстракция широко используется для извлечения кофеина из кофе и никотина из табака.

### Аппаратура

Как уже упоминалось, флюидный хроматограф устроен как комбинация отдельных узлов аппаратуры для высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии. Важным требованием является поддержание постоянной температуры колонки. Это обеспечивается при помощи термостатируемых печей, подиных труб, что используется в газовой хроматографии. Кроме того, в колонке необходимо постоянно поддерживать давление, достаточное для того, чтобы подвижная фаза все время находилась в сверхкритическом состоянии. На выходе же из колонки давление сбрасывают. При этом подвижная фаза переходит в газообразное состояние, и для детектирования используют обычные для газовой хроматографии методы. Для сброса давления служат устройства, называемые дросселями. Они представляют собой капилляры длиной от 2 до 10 см с внутренним диаметром, приблизительно в 10 раз меньшим, чем внутренний диаметр колонки (5–10 и 50–100 мкм, соответственно). В простейшем случае капиллярный дроссель каскажируют непосредственно на выходное отверстие колонки (рис. 5.41).

Давление в системе следует контролировать с высокой точностью, поскольку от величины давления зависит плотность флюида и, соответственно, коэффициенты смочения. При повышении давления возрастают плотность и элюирующая способность флюида, и времена удерживания уменьшаются. Так, повышение давления флюида CO<sub>2</sub> от 7 до 9 МПа приводит к уменьшению времени удерживания с 25 до 5 мин. В СФХ используют и prism графическое программирование

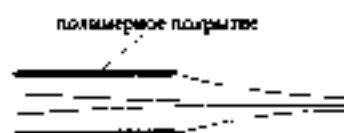


Рис. 5.41. Изогнутый капилляр — дроссель давления для капиллярной СФХ.

двоекта, полностью аналогичный программированию температуры в газовой хроматографии или состава подвижной фазы в жидкостной хроматографии.

### Неподвижные и подвижные фазы

В СФХ применяют как набивные, так и капиллярные колонки. *Наиболее типичны* аналогичны тем, что применяются в распределительной ВЭЖХ. Они также имеют внутренний диаметр от 0,5 до 4,6 мм, длину до 25 м и содержатся частицами размером от 3 до 10 мкм.

Капиллярные колонки подобны применяемым в газовой хроматографии. Их изготавливают из плавленого кварца. Неподвижную фазу наносят на внутреннюю силикозврованную поверхность в виде тонкой жидкой пленки или эмulsion связывающей с ней. Длина капиллярных колонок обычно составляет 10–20 м, внутренний диаметр — от 0,05 до 10 мкм, толщина слоя неподвижной фазы — от 0,05 до 1 мкм.

В качестве *подвижной фазы* чаще всего используют *диоксид углерода*. Он удобен в работе, дешев, нетоксичен, не обладает запахом и не обладает светопоглощением в УФ-области вплоть до 190 нм. Критические характеристики  $\text{CO}_2$  (табл. 5.14) позволяют варьировать температуру и давление в широких пределах, совместимых с техническими возможностями обычной аппаратуры для ВЭЖХ. Выгода в подвижную фазу добавляет модификатор — небольшое количество метанола или диоксиана. Другие вещества, используемые как подвижные фазы в СФХ, перечислены в табл. 5.14.

### Детекторы

Детектирование в газовой фазе, выходящей из држегнал давления, можно осуществлять при помощи обычного пламенно-ионизационного детектора для газовой хроматографии. Условием его применимости является наличие величина фоновый сигнала, что имеет место при исполнении в качестве подвижной фазы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  или  $\text{NH}_3$ .

По сравнению с жидкостной хроматографией в СФХ технически проще реализовать сочетание хроматографической разделения и масс-спектрометрического детектирования. В сверхкритической хроматографии масс-спектрометрическое детектирование применяется более широко, чем в жидкостной. Используют также фотометрические детекторы в УФ- и ИК-области, флуориметричные, пламенно-фотометрические детекторы, а также катариметры и детекторы электронного захвата (см. раздел 5.2).

### Показатели эффективности СФХ

Из сопоставления характеристики сверхкритических флюидов, газов и жидкостей (табл. 5.13) можно сделать два основных вывода.

Поскольку вязкость флюидов меньше, чем жидкостей, в СФХ можно использовать более высокие скорости потока подвижной фазы, чем в ВЭЖХ (рис. 5.42). Время выполнения анализа в СФХ такого же порядка, как и в газовой хроматографии, и существенно меньше, чем в жидкостной.

С точки зрения величин коэффициентов диффузии флюиды занимают промежуточное положение между газами и жидкостями. Поэтому диффузионные потоки в сверхкритической хроматографии выражены сильнее, чем в жидкостной, но слабее, чем в газовой хроматографии.

Сравним зависимости выходы, эквивалентной теоретической тарелке, от линейной скорости потока подвижной фазы для сверхкритической и жидкостной хроматографии (рис. 5.42). Начнем с величины ВЭТТ. При одной и той же линейной скорости потока, равной  $0,6 \text{ см/с}$ , для СФХ ВЭТТ равна  $0,13 \text{ мм}$ , а для ВЭЖХ —  $0,39 \text{ мм}$ , т. е. в три раза больше. Как следует из уравнения (5.17), это означает, что при одних и тех же условиях хроматографические поры в СФХ в  $\sqrt{3}$  раза уже, чем в ВЭЖХ.

Теперь сравним скорости потока, соответствующие минимальным значениям ВЭТТ. Для ВЭЖХ она составляет  $0,15 \text{ см/с}$ , а для СФХ —  $0,6 \text{ см/с}$ , т. е. в 4 раза больше.

В отличие от газовой хроматографии, в сверхкритической хроматографии подвижная фаза не является лишь переносчиком разделяемых веществ. Как и в ВЭЖХ, в СФХ могут иметь место физико-химические взаимодействия разделяемых веществ с компонентами подвижной фазы. Изменение состава подвижной фазы можно использовать для целенаправленного изменения величин коэффициентов селективности  $\alpha$ .

Ввиду высокой растворимости веществ в сверхкритических фазах их определение можно проводить при температурах значительно более высоких, чем температуры испарения. Это открывает широкие возможности для определения методом СФХ синтетических и биологических полимеров, а также различных термически неустойчивых соединений, для которых не применим метод газовой хроматографии. Верхняя граница молекулярных масс определяемых веществ значительно выше, чем в газовой хроматографии и, как и в ВЭЖХ, достигает порядка  $10^5$ . Молекулы с еще большей массой (до  $10^7$ ) следует определять методом гелехроматографии.

### Применение сверхкритической флюидной хроматографии

О больших возможностях использования СФХ для определения неустойчивых веществ с достаточно большими молекулярными массами мы уже сказали. К ним относятся многие природные вещества и синтетические материалы, комплексы продуктов литания, нефти, пестициды, поверхностно-активные вещества, полимеры, взрывчатые вещества.

Сверхкритическая флюидная хроматография смеси олигомеров полиэтилена приведена на рис. 5.43. Обратите внимание, что пики достаточно узкие несмотря

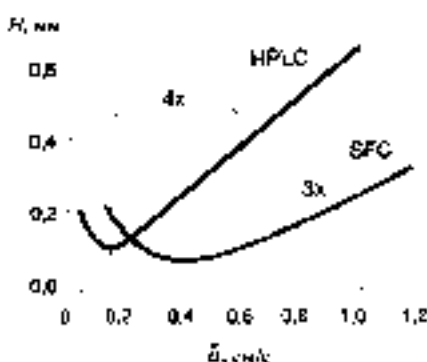


Рис. 5.42. Сравнение зависимостей НЭТТ ( $H$ ) от линейной скорости потока подвижной фазы ( $u$ ) для ВЭЖХ и СФХ (подвижная фаза — диоксид углерода).

на то, что использована подвижная колонка. Характер графика давления типичен для метода СФХ: в начале процесса — постоянное давление, затем линейное повышение до максимального значения в течение определенного времени, затем постоянное максимальное значение до окончания разделения.

## Электрофорез

В основе методов электрофореза лежит движение ионов, т. е. их движение в электрическом поле. Коротко об этих явлениях было сказано в разделе 4.1. Для разделения используют различия в величинах подвижностей отдельных ионов.

Большинство электрофоретических методов, строго говоря, нельзя отнести к хроматографии, поскольку здесь не происходит распределения частиц между подвижной и неподвижной фазами. Однако с точки зрения аналогичного информатива и некоторых теоретических положений как классический вариант электрофореза — на бумаге, так и современный — капиллярный — достаточно сходны с соответствующими разновидностями хроматографии (полюсострой и капиллярной).

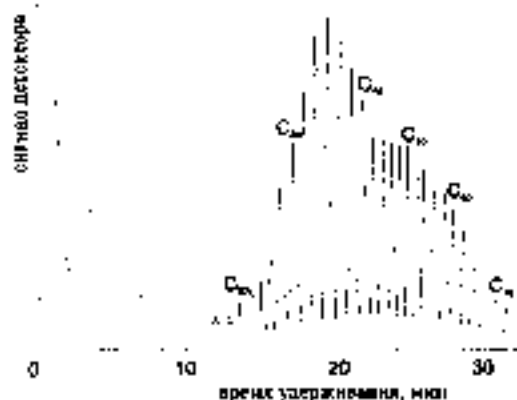


Рис. 5.43. Анализ смеси олигомеров глицерина средней молекулярной массы 740 при помощи СФХ. Разделение на колонке 10 x 0,01 см, набитая порцеланопластом, диаметром  $Al_2O_3$ , размер зерен 5 мкм. Подвижная фаза  $CH_2Cl_2$ , давление 10 МПа в течение 7 мин, затем программируемо снижено до 36 МПа в течение 25 мин, затем постоянно 36 МПа. Температура колонки 100°C. Детектор пламенно-ионизационный.

Различия в скоростях движения в электрическом поле можно использовать для электрофоретического разделения не только высокомолекулярных ионов, но и коллоидных частиц, макромолекул, вирусов и даже целых живых клеток.

## Классический электрофорез

Классический вариант электрофореза до сих пор широко применяют при исследовании в области биохимии и молекулярной биологии для разделения, выделения и определения белков, полинуклеотидов и других биополимеров. Различают метод простого электрофореза и электрофореза на носителе.

Предложенный А. Тизелнусом (Нобелевская премия, 1948 г.) метод *электрического* электрофореза был первоначально реализован как процесс перемещения ионов вблизи границы контакта двух растворов — исследуемого и буферного. Растворы заливают в U-образную трубку: находящийся сверху буферный раствор во избежание смешивания должен иметь плотность меньшую,

чем исследуемый (рис. 5.44). При наложении при помощи платиновых электродов постоянного напряжения ионы различной природы, находящиеся в исследуемом растворе, в силу их различной подвижности концентрируются в разных зонах вблизи поверхности раздела растворов. Эта разновидность метода называется *фронтальным электрофорезом*. Фронтальный электрофорез не позволяет достичь полного разделения.

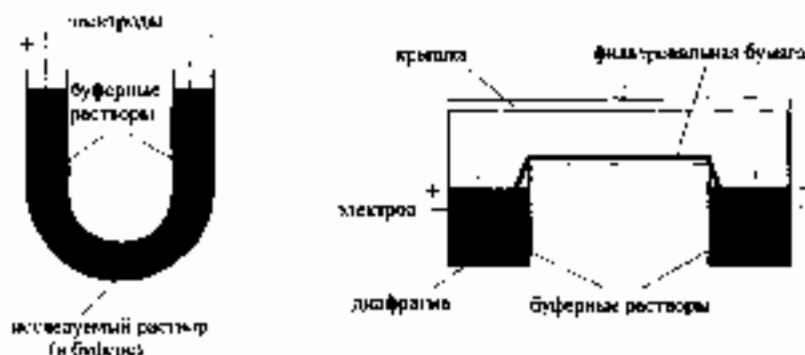


Рис. 5.44. Схемы установок для простого электрофореза (слева) и электрофореза на буферном носителе (справа).

Чаще применяют метод *электрофореза на носителе*. Здесь ионы перемещаются по неподвижному слою носителя — бумаги или геля, например агарозового, полимерного или силикагеля. Слой носителя пропитывают раствором инертного электролита. По ионизации гелий носителя контактирует с буферными растворами, в которые погружены электроды (рис. 5.44). Прилагаемое постоянное напряжение составляет сотни и тысячи вольт.

Исследуемый раствор наносит в виде как можно более узкой полоски вблизи одного из концов слоя носителя. В процессе электрофореза различные ионы исследуемого раствора образуют отдельные зоны. Этот метод называется *зонным электрофорезом*.

Получившаяся в результате картинка — распределение разделенных зон по ионам — носит название *электрофорезограммы*. Если ионы окрашены, их можно наблюдать визуально или регистрировать фотометрически. На рис. 5.45 приведена классическая электрофорезограмма белков сыворотки крови.

### Дальнейшее развитие метода

Для разделения амфиофных, например аминокислот или белков, применяют электрофорез, называемый *изоэлектрическим фокусированием*. В этом методе в направлении электрического поля создают *градиенты pH* при помощи

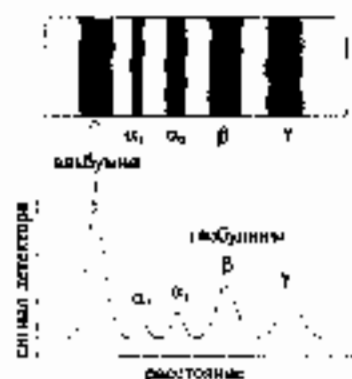


Рис. 5.45. Электрофорезограмма белков сыворотки крови, полученная при помощи фотометрической регистрации.



подходящей смеси буферов. Как известно из теории кислотно-основных равновесий (раздел 2.2), молекулы амфолитов при изменении рН раствора, равном рИ изоэлектрической точки, не движутся в электрическом поле. Плотному в условиях градиента рН молекулы каждого амфолита при наложении электрического поля перемещаются к области с повышенной рН, равной рИ ее изоэлектрической точки. Таким образом, различные амфолиты мономерно движутся в различных зонах.

Изоэлектрические фокусирование широко применяют при анализе смесей белков. Необходимое условие применения метода — наличие устойчивого неподвижного градиента рН. Его создают при помощи смесей большого числа низкомолекулярных буферных систем с большой буферной емкостью. Как правило, это амфолиты с различными значениями изоэлектрических точек. Под действием электрического поля они фокусируются в определенных зонах и создают там соответствующие значения рН.

Еще один распространенный вариант электрофореза называется *электрофорезом* (от греческих слов «энос» — разный и «тахо» — скорость). Как следует из названия, в условиях ипотаксифореза различные частицы движутся в электрическом поле с одинаковыми скоростями.

Во всех рассмотренных до сих пор электрофоретических методах частицы движутся в постоянном электрическом поле  $E$  с различными скоростями  $v$ :

$$v_i = E u_i \quad (5.58)$$

где  $u_i$  — подвижность  $i$ -го иона.

Ввиду того, что подвижности ионов различны, для обеспечения равенства скоростей их движения

$$v = E_1 u_1 = E_2 u_2 = \dots = E_n u_n \quad (5.59)$$

необходимо, чтобы каждый  $i$ -й ион находился под воздействием поля соответствующей напряженности  $E_i$ . На практике, если

$$u_1 > u_2 > \dots > u_n,$$

то

$$E_1 < E_2 < \dots < E_n.$$

При этом, если ион движется слишком быстро, то он попадает в находящуюся впереди зону с меньшей напряженностью поля и, таким образом, замедляется. Наоборот, в случае медленного движения ион оказывается в зоне с большей напряженностью поля и ускоряется. В результате ионы каждого сорта концентрируются в очень узкой области пространства. Это явление называется *динамическим обострением* границы зон.

На практике движение ионов с одинаковыми скоростями достигают следующим образом. Для электрофореза используют капилляр (например, тефлоновый) и два буферных раствора с ионами разных подвижностей. Один конец капилляра заполняют *ведущим* раствором, другой — *замыкающим* раствором. Ионы ведущего раствора должны иметь более высокую подвижность, чем ионы замыкающего раствора. Анализируемый раствор помещают между зонами обоих буферных растворов. При наложении поля все ионы, находящиеся в капилляре, расплываются в порядке убывания их подвижностей и тем самым разделяются.

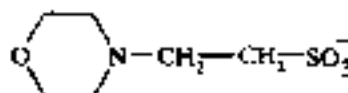


В частности, для разделения и определения иммуноглобулина методом изотактофореза в качестве ведущего используют ритвор морфинитаносульфата с pH 9, а в качестве замыкающего - раствор аминакапрота с pH 10,8. Капиллярный изотактофорез является самым распространенным вариантом электрофоретических методов.

В целом использование капиллярной техники позволяет преодолеть многие недостатки, присущие классическим методам электрофореза. Главные из них - неадекватные эффективности и воспроизводимости разделения, а также трудности регистрации зон отдельных молекул. В методах простого электрофореза серьезную проблему представляет явление тепловое, в значительных количествах выделяющееся в ходе процесса вследствие высоких значений используемого напряжения и малого сопротивления раствора. Выделение тепла приводит к возникновению температурных конвекционных потоков, перемешивающих раствор, электричества и ухудшающих разделение.



6-аминокапроат как замыкающий нос



морфинитаносульфат как ведущий нос

### Капиллярный электрофорез

Внедрение в электрофорез технических разработок, применяемых в капиллярной жидкой хроматографии, резко расширило возможности метода. Современный вариант электрофореза называют капиллярным электрофорезом или, по аналогии с ВЭЖХ, высокоэффективным капиллярным электрофорезом.

Капиллярная техника практически позволяет реализовать все разновидности электрофоретических методов. Как и в хроматографии (элювий или флуидный), при этом значительно снижается влияние диффузионных процессов. Кроме того, в капиллярном варианте опрессованные растворы вытекают выше, чем в классическом. Поэтому количество выделяемого джоулевого тепла меньше, а его отвод (термомодификация капилляра) осуществляется намного проще.

### Аппаратура

Схема установки для капиллярного электрофореза приведена на рис. 5.46. Установка состоит из двух резервуаров с буферными растворами, капилляра с системой охлаждения, источника высокого напряжения, устройства ввода пробы, детектора и регистрирующего устройства.

Капилляры для электрофореза обычно имеют длину 10–100 см и внутренний диаметр 25–100 мкм. Материалом служит плавленый кварц. Используют капилляры как с немодифицированной, так и с модифицированной внутренней поверхностью. Модификация осуществляется на счет адсорбции или химического

связывания. Капилляр заполняют буферным раствором, гелем или раствором полимера.

Величина напряжения, прилагаемого на платиновые электроды для создания электрического поля, составляет до 30 кВ.

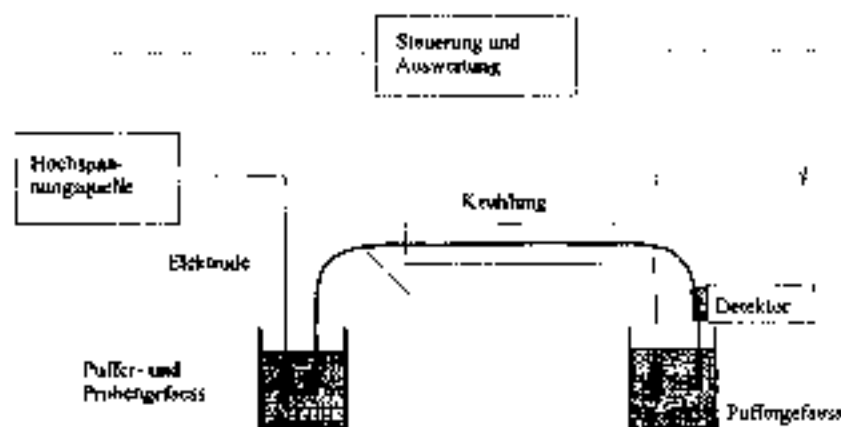


Рис. 5.48. Схема устройства для капиллярной электрофореза.

*Ввод пробы* обычно осуществляется со стороны отрицательно заряженного электрода (катода) и может происходить под действием силы всасывания. Для этого конец капилляра со стороны катода опускают в сосуд с анализируемым раствором и приближают его на некоторое время приблизительно на 10 см над уровнем жидкости в другом сосуде. Пробу можно вводить и под действием электростатического см. В этом случае конец капилляра погружают в анализируемый раствор и подают короткий импульс (несколько секунд) высокого напряжения (порядка 3 кВ). В результате возникающего электроосмотического потока (см. ниже) в капилляр засасывается объем раствора (5–50 нл), пропорциональный времени подачи импульса. Разработаны и автоматизированные системы ввода пробы, основанные на изложенных выше принципах.

Во внутреннем пространстве капилляра, охлаждаемого окружающим воздухом или при помощи термостата, разделяемые ионы движутся к противоположному электроду. Как мы уже упоминали, ввиду того, что сечение капилляра очень мало, электрическое сопротивление раствора велико, а количество выделяемого джоулевого тепла незначительно. Кроме того, тонкий капилляр характеризуется большой величиной отношения внешней поверхности к объему, что способствует быстрому отводу тепла. Таким образом, в ходе разделения капилляр практически не нагревается, поэтому конвекционные потоки жидкости и вызванное этим ускорение пиков весьма незначительны. В методе капиллярной электрофореза ширина пиков часто соответствует теоретически возможному минимуму, обусловленному лишь молекулярной диффузией, а число теоретических тарелок достигает 500 000 или даже миллиона.

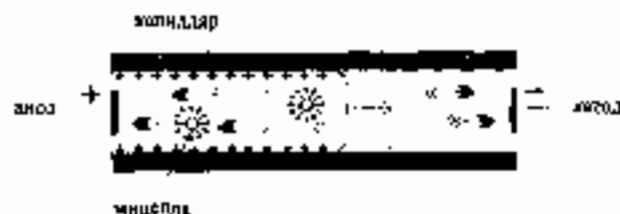
Для детектирования можно использовать методы фотометрии (одноволновой УФ-детектор или двойная линейка), флуоресценции или различные электрохи-

мические методы. Детектор располагается вблизи одного из концов капилляра. Расстояние от детектора до противоположного конца капилляра называется эффективной длиной капилляра.

### Электроосмотический поток и его использование для разделения веществ

Разделение веществ в методе капиллярной электрофореза в целом основано на тех же принципах, что и в классическом варианте. Однако капиллярные методы имеют одну особенность, связанную с наличием электроосмотического потока, обычно называемого просто *электроосмотическим потоком*. Причина возникновения электроосмотического потока — образование двойного электрического слоя между раствором и внутренней поверхностью капилляра. Немодифицированная внутренняя поверхность кварцевого капилляра содержит множество силанольных групп, которые обладают кислотными свойствами и в водных средах диссоциируют с отщеплением протона. При этом внутренняя поверхность электрода заряжается отрицательно и притягивает из раствора положительно заряженные противоионы. В результате жидкости, находящаяся в капилляре, оказывается как бы надвигнутой и положительно заряженными с внутренней стороны трубки (рис. 5.47). Поэтому при наложении напряжения весь объем жидкости, находящейся внутри капилляра, начинает двигаться к отрицательно заряженному электроду (катоде) как единое целое. Это движение и называется электроосмотическим потоком. Его скорость зависит от величины отрицательного заряда на внутренней поверхности капилляра и, следовательно, от величины рН раствора (причем очень резко). Обычно электроосмотический поток наблюдается лишь при  $\text{pH} > 4$ . При этом чем выше рН, тем больше его скорость. Путем соответствующей химической модификации поверхности капилляра электроосмотический поток можно уменьшить, подавить или даже повернуть в противоположном направлении.

Рис. 5.47. Элементарный электрический поток, возникающий в результате образования двойного электрического слоя между раствором и внутренней поверхностью капилляра.



Фронт электроосмотического потока имеет практически плоскую форму (рис. 5.47), что обуславливает равномерность течения жидкости вдоль сечения капилляра. Фронт же обычного гидродинамического потока, например, в любом варианте хроматографии, имеет параболическую форму. Ввиду равномерности электроосмотического потока его наличие не приводит к заметному боковому уширению пиков.

Если бы электроосмотического потока не было, то при наложении напряжения все положительно заряженные ионы двигались бы к катоду, а все отрицательно заряженные — к аноду. Однако электроосмотический поток вызывает

дополнительные перемещения к катоду *всего объема раствора*. Естественно, что при этом *положительно* заряженные ионы будут по-прежнему двигаться к катоду (причем с большей скоростью). Однако относительно направления движения отрицательно заряженных ионов уже нет однозначного ответа. Если электрофоретическая скорость движения иона превышает скорость электроосмотического потока (что бывает редко), то такой ион будет по-прежнему двигаться к аноду, хотя и с меньшей скоростью.

В противном же случае ион будет медленно перемещаться к катоду. К катоду, вместе с электроосмотическим потоком, перемещаются и все незаряженные частицы. Таким образом, детектор, установленный вблизи катода, будет регистрировать сначала катионы, затем нейтральные частицы и, наконец, некоторые анионы.

Особенно, что в описанных условиях все незаряженные частицы движутся с одной и той же скоростью и поэтому не могут быть разделены. Однако их электрофоретическое разделение становится возможным, если ввести в раствор поверхностно-активное вещество, образующее мицеллы, например, дидецилсульфат натрия. В водных растворах ядро мицеллы гидрофобно и может захватывать нейтральные молекулы. Внешний же слой мицеллы заряжен. Полную в электрическом поле мицелла перемещается, унося с собой захваченную внутрь нейтральную молекулу (рис. 5-47).



Метод разделения нейтральных молекул в электрическом поле при помощи мицеллы называется *мицеллярной электрокинетической хроматографией*. Слово «хроматография» в названии метода не случайно. В отличие от всех остальных рассмотренных нами электрофоретических методов, здесь разделение происходит, как и в хроматографии, основано на *распределительном равновесии* с учетом двух (псевдо)фаз — мицеллярной (аналог подвижной фазы в хроматографии) и фазой раствора (аналог неподвижной фазы).

### Применение электрофоретических методов

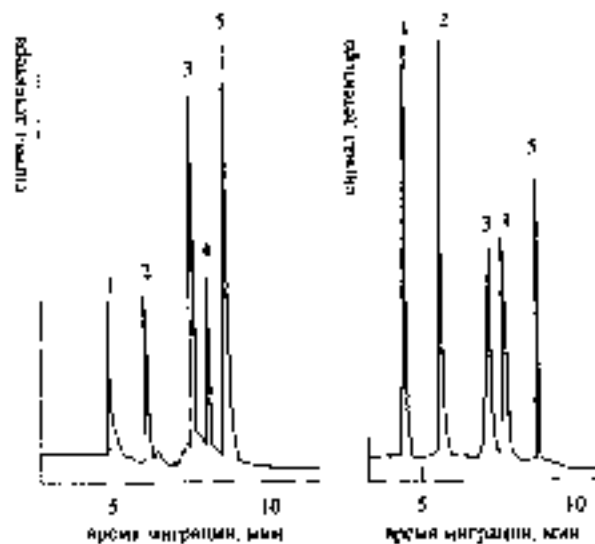
Классический электрофорез (в макроскопическом масштабе) является одним из самых распространенных аналитических методов в биологии и биохимии, поскольку биомолекулы в большинстве случаев заряжены. Как правило, здесь применяют *электрофорез на полимерном носителе*. Использование носителя значительно уменьшает нежелательное влияние тепловых конвекционных потоков. Однако методы классического электрофореза с трудом поддаются автоматизации и поэтому часто оказываются длительными и громоздкими.

Применение *капиллярного электрофореза* позволяет устранить самые главные недостатки метода — тепловую конвекцию и трудности детектирования. Капиллярный электрофорез — высокоэффективный метод, широко применяемый для определения *нуклеотидов, летучих кислот, аминокислот, углеводов* и других *биополимеров*. Так, смесь фрагментов ДНК можно проанализировать за 10 мин, используя капилляр длиной 35 см и внутренним диаметром 50 мкм в среде бисат-

ного буфера при напряжении на электродах 8 кВ с фотометрическим детектированием при 260 нм. При помощи вольтамперного электрофореза на полиамидном геле такой же анализ занимает около трех часов.

На рис. 5.48 приведены две электрофореграммы смеси белков. При использовании кварцевого капилляра с немодифицированными внутренними стенками (рис. 5.48 (а)) необходимо использовать достаточно высокую концентрацию буферного раствора, чтобы предотвратить адсорбцию разделяемых веществ на стенках капилляра. При внимательном рассмотрении электрофореграммы видно, что пики несимметричны и имеют «хвосты». Если же поверхность капилляра покрыть поливиниловым спиртом (рис. 5.48 (б)), то пики становятся симметричными. В данном случае при эффективной длине капилляра 57 см число теоретических тарелок составляет около 1000000.

Рис. 5.48. Анализ смеси белков методом капиллярной электрофореза с использованием немодифицированного капилляра (а) и капилляра, покрытого слоем поливинилового спирта (б). 1 — цитохром, 2 — явобин, 3 — трицин, 4 — трибонинген, 5 —  $\alpha$ -химографин. Капилляр: эффективная длина 57 см, общая длина 70 см, внутренний диаметр 50 мкм. Буфер: флифамин, рН 3, 150 мМ (а), 50 мМ (б). Напряжение 8 кВ. Вид: пробы, электрокинетический, 15 кВ, 5 с. Детектирование: УФ, 214 нм.



Методом электрофореза можно определять и *низкомолекулярные ионы*, в частности, катионы и анионы, находящиеся в биологических жидкостях. Динамическая характеристика сигнала детектора от концентраций в этих случаях составляет обычно три порядка и выше.

Приближение мицеллообразования позволяет определять методом мицеллярной электрокинетической хроматографии и *нейтральные молекулы*. Это используют при анализе объектов окружающей среды, например, для определения фенолов-

## 5.5. Сочетание хроматографии и спектроскопии

Сочетание нескольких методов анализа в одно целое позволяет резко увеличить объем извлекаемой информации о веществе. В данном разделе мы рассмотрим

те дополнительные возможности, которые открываются в результате сочетания методов хроматографии и спектроскопии.

Одновременное использование этих двух методов позволяет получать данные в виде зависимости измеряемой силы сигнала одновременно от времени удерживания и длины волны. Графически ее можно представить в форме трехмерной диаграммы (рис. 5.25).

Возможности сочетания отдельных методов хроматографии и спектроскопии представлены в табл. 5.15. Сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрией и жидкостной хроматографии с УФ-спектроскопией используется повсеместно. Постепенно возрастает и роль комбинации жидкостной хроматографии — масс-спектрометрия, а также применение атомно-эмиссионной спектроскопии с разнотипными источниками возбуждения в сочетании с газовой и жидкостной хроматографией. Наиболее важные комбинации хроматографических и спектроскопических методов будут подробнее рассмотрены ниже.

Таблица 5.15. Возможность сочетания хроматографических и спектроскопических методов: +++ — используется повсеместно, ++ — используется часто, + — принципиально возможно.

Хроматография	Спектроскопия				
	МС	УФ	ИК	ААС	АЭС
ГХ	+++		++		++
ВЭЖХ	++	+++		+	++

ГХ — газовая хроматография, ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография, МС — масс-спектрометрия, УФ — УФ-спектроскопия, ИК — ИК-спектроскопия, ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия, АЭС — атомно-эмиссионная спектроскопия.

## Сочетание газовой хроматографии и масс-спектрометрии

### Техническая реализация

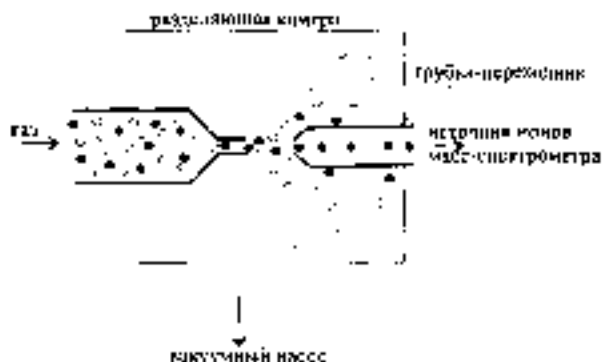
Для газовой хроматографии объединение хроматографа и масс-спектрометра не встречает технических трудностей. В этом случае скорость потока газа-носителя (1–25 мл/мин) достаточно мала, и выходящий газовый поток можно непосредственно вводить в ионизационную камеру масс-спектрометра.

При использовании обычных колонок поток газа слишком велик и не может быть введен в вакуумированную систему масс-спектрометра непосредственно. Поэтому между колонкой и масс-спектрометром устанавливают сепаратор.

Действие сепаратора основано на принципе жидкостных пучков. Наиболее распространенная конструкция сепаратора представлена на рис. 5.49. Поток газа из колонки поступает через сопло в камеру, из которой непрерывно откачивается газ. При этом преимущественно откачиваются молекулы газа-носителя как более легкие. Поэтому газовая среда относительно обогащается (примерно на 50%)

молекулами определяемого вещества. Часть разреженного газевого потока через трубку-переходник поступает в ионизатор масс-спектрометра.

Рис. 6.48 Сенситив для соединения газовой хроматографической колонки и масс-спектрометра. Тонкие кружки — молекулы определяемого вещества, крупные кружки — молекулы газа-носителя.



Обычно в сочетании с газовой хроматографией используют квадрупольные или секторные магнитные масс-анализаторы. Соответствующие приборы: хромато-масс-спектрометры — серийно выпускаются промышленностью.

### Регистрация масс-хроматограмм

В ходе хроматографического разделения с масс-спектрометрическим детектированием можно регистрировать *ионный ток* — сумму ионных токов, отвечающих ввозможных массовым числам — как функцию от времени удерживания.

Можно также настроить масс-спектрометрический детектор на одно или несколько определенных значений массового числа и непрерывно регистрировать соответствующие ионные токи (селективный мониторинг ионов). Преимуществом этого способа является возможность более длительной регистрации, что увеличивает чувствительность определения.

Для одного пика или всей хроматограммы в целом можно регистрировать и полный масс-спектр. Обработку и графическое представление полученных масс-спектральных данных осуществляют при помощи компьютера. В частности, масс-хроматограмму можно представить в виде набора отдельных масс-спектров и идентифицировать вещества, используя *библиотечный* масс-спектр.

### Практическое применение

Сочетание газовой хроматографии и масс-спектрометрии — очень мощный метод *идентификации* органических веществ по их масс-спектрам. Этим методом можно анализировать пробы сложного состава — природные и сточные воды, продукты питания (в частности, для определения высших и ароматических добавок), определять различные метаболиты в биологических жидкостях.

Путем сравнения масс-спектров, зарегистрированных на хроматограмме, можно судить о том, насколько этот пик соответствует индивидуальному значению к. Таким образом, о полноте хроматографического разделения. Часто для контроля полноты разделения вычисляют отношения интенсивностей характерных



масс-спектрометрических пиков при определенных массовых числах. При полном разделении эти отщипки должны быть посланы на всем протяжении хроматографического пика.

## Сочетание жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии

Как и для газовой хроматографии, для ВЭЖХ масс-спектрометрическое детектирование представляет интерес в первую очередь в плане расширения возможностей идентификации веществ в многокомпонентных смесях. Однако ввиду нецелесообразности достаточно больших объемов жидкой фазы в ВЭЖХ непосредственный ввод потока элюата в вакуумную систему масс-спектрометра, как правило, невозможен. Некоторую часть потока можно ввести в масс-спектрометр непосредственно лишь при использовании микроциркулярных колонок, для которых скорость потока жидкой фазы составляет от 10 до 50 мкл/мин. Во всех остальных случаях необходимо применять специальные устройства сопряжения.

Одним из первых таких устройств была двинудная лента-транспортер, при помощи которой поток жидкости, выходящий из колонки, поступал в нагревательную камеру, где растворитель испарялся. Затем пробу направляли в ионизационную камеру масс-спектрометра и ионизировали ее при помощи десорбционных методов.

В настоящее время для определения неполярных и умеренно полярных веществ чаще всего применяют струйный интерфейс. Полярные соединения определяют, используя термическое или химическое ионизации при атмосферном давлении. Для определения высокополярных, ионных и высокомолекулярных веществ используют электрораспыление.

### Сопряжение при помощи пучка частиц (струйный интерфейс)

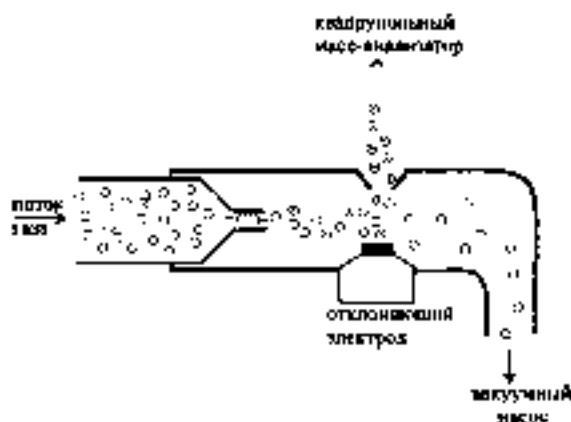
Устройство струйного интерфейса напоминает separator для сопряжения газового хроматографа и масс-спектрометра (см. рис. 5.47). Элюат со скоростью 0,1–1 мл/мин поступает в распылительную камеру, где под действием потока газа превращается в аэрозоль (аналогично устройки и распылитель в атомно-абсорбционных спектрометрах). Затем аэрозоль перемещается в десольватационную камеру, температура в которой составляет 50°C, а давление — порядка  $3 \cdot 10^1$  Па. Здесь растворитель испаряется, а определяемое вещество переходит в форму микроскопических жидких капель. В следующей, разделительной, камере пары растворителя отсасывают при помощи насоса, а пучок частиц определяемого вещества через сопло и трубку-переходник поступает в масс-спектрометр. Перед ионизацией частицы вещества испаряют в вакууме при температуре 250°C.

Для ионизации можно использовать методы электронного удара или химической ионизации. Описанный способ сопряжения применим как для нормально-фазовой, так и для обращенно-фазовой хроматографии в изократическом или градиентном режиме. Однако, поскольку здесь требуется полное испарение растворителя, подвижная фаза не должна содержать летучих компонентов — в частности, буфера. Струйный интерфейс применяют обычно при определении неполярных веществ.

## Термораспыление

Для определения полярных веществ удобным методом сопряжения и одновременно ионизации является термораспыление. Поток жидкой подвижной фазы, выходящий из колонки со скоростью порядка 2 мл/мин, поступает в нагреваемый капилляр, где жидкость частично испаряется, а частично распыляется (рис. 5.50). Образуется аэрозоль, состоящий из частиц растворителя и определяемого вещества. Особностью метода термораспыления является то, что здесь не требуется внешнего источника ионизации. Для осуществления ионизации в жидкую фазу добавляют специальный реагент, обычно ацетат аммония, который образует с молекулами определяемого вещества аддукты с ионом  $\text{NH}_4^+$ . Они поступают непосредственно в масс-анализатор.

Рис. 5.50. Сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометрией посредством термораспыления. Отклоняющий электрод служит для направления балочки ионов к масс-анализатору. Он должен быть заряжен противоположно с определяемыми ионами.



Термораспыление является удобным методом ионизации. Масс-спектры, получаемые с использованием термораспыления, достаточно просты и содержат молекулярный пик, а значительного фрагментирования, как при электронном ударе, не происходит. Таким образом, возможности идентификации веществ по их масс-спектрам довольно ограничены. Поскольку ионизирующий реагент — соль аммония — должен быть хорошо растворим в подвижной фазе, она должна быть полярной. Таким образом, метод термораспыления применим главным образом к определению полярных веществ методом обращенно-фазовой хроматографии, использующей полярные подвижные фазы.

При использовании термораспыления можно регистрировать масс-спектры большинства полярных, нелетучих, термически устойчивых соединений, а значит, пептидов и нуклеотидов. Пределы обнаружения составляют до 1 пг.

## Ионизация при атмосферном давлении

Ионизация при атмосферном давлении может осуществляться посредством электроиспарения или как химическая ионизация. Здесь поток газа также прижимается в король, а затем ионизируется при атмосферном давлении.

В методе электроиспарения как растворителя, так и подлежащих ионизации соединений осуществляется под действием электрического поля высокой напряженности.

Электрод поступает в стальной капилляр, являющийся одним из электродов. Между ним и вторым электродом создается разность потенциалов около 3 кВ.

Метод электрораспыления применим для определения умеренно и высокомолекулярных, ионных и высокомолекулярных соединений. При определенных условиях, молекулы капилляра содержат множество функциональных групп, например, амин, гидроксильные группы, часто образуются многократно заряженные ионы. При этом массовые числа иона уменьшаются по сравнению с молекулярной массой вещества в соответствующей чисел рел. Поэтому даже при использовании водородных квадрупольных масс-анализаторов с верхней границей массовых чисел порядка 3000 дальтон стабилизируются ионы, что позволяет определять вещества с очень высокой молекулярной массой. Ограничение метода электрораспыления — необходимость очень малых скоростей потока жидкой фазы (1–10 мкл/мин). При более высоких скоростях применяют метод ионного распыления, в котором карбоксилат создается с помощью быстрого потока газа.



Рис. 5.51. Соединение жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии посредством электрораспыления или химической ионизации при атмосферном давлении.

Метод химической ионизации при атмосферном давлении с аппаратурной точки зрения очень похож на метод электрораспыления. Оба вида соединения хроматографа и масс-спектрометра можно реализовать в одном техническом устройстве (рис. 5.51). В методе химической ионизации распыление потока элюата осуществляют пневматически. Полученный аэрозоль смешивают с газом-реагентом, а детектирование ионизации служит ионный электрический разряд.

## Сочетание газовой хроматографии и ИК-спектроскопии

Для детектирования в газовой хроматографии посредством ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием используют газовую кювету — стеклянный капилляр длиной от 10 до 40 см и внутренним диаметром 1–3 мм. Внутренние стенки капилляра покрыты слоем золота, поэтому при прохождении через капилляр светового потока наблюдается многократное отражение (рис. 5.52). Для предиспарения конденсируемых паров определяемого вещества газовую кювету непрерывно обдувают потоком горячего газа с температурой до 300°C.



Рис. 5.52. Устройство газовой камеры для спаривения газовой хроматографии и ИК-спектроскопии с оурь-преобразователем.



Для регистрации поглощения в ИК-области используется высокоэффективный детектор, например, на основе теллурида кадмия-ртути. Их накладывают жидким азотом.

Для регистрации хроматографических пиков применяют универсальный неразрушающий детектор, обычно катаризметр. Как и при использовании масс-спектрометрического детектирования, при ИК-детектировании возможно регистрировать как общую величину поглощения, так и поглощение при определенных длинах волн, а также ИК-спектры целиком. Однако, если использовать полученные ИК-спектры для идентификации веществ, то следует иметь в виду, что библиотечные ИК-спектры, как правило, относятся к веществам в жидком или твердом состоянии. В газовой же фазе спектры содержат дополнительные полосы, обусловленные вращательными переходами молекул. Напротив, полосы, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями, например, водородными связями, в газовой фазе, как правило, не наблюдаются.

## Другие способы сочетания

Существуют и другие способы сочетания хроматографических и спектроскопических методов. О некоторых из них, например, о сочетании жидкостной хроматографии и УФ-спектроскопии с многоканальной регистрацией, мы уже упоминали (рис. 5.25).

В газовой хроматографии встречаются сочетания с атомно-эмиссионным детектированием (раздел 5.2). В этом случае поток газовой фазы поступает через нагретый капилляр непосредственно в плазму. В газовой хроматографии обычно используют активатор на основе микроволновой, а в жидкостной — на основе индуктивно-связанной плазмы. Хроматография с атомно-эмиссионным детектированием — очень удобный способ определения *определяемых элементов* для какого-либо элемента. В разделе, посвященном анализу объектов окружающей среды (8.1), мы рассмотрим пример определения отдельных форм мышьяка (рис. 8.3).

Сочетание ВЭЖХ с атомно-абсорбционным детектированием существует наиболее просто при использовании гидридной техники для определения элементов, образующих летучие гидриды (раздел 3.2.1).

Возможные комбинации различных методов анализа не ограничиваются лишь сочетанием методов хроматографии и спектроскопии. Можно комбинировать между собой отдельные хроматографические методы. Аналогично, возможно и сочетание спектроскопических методов, например, в форме tandemной масс-спектрометрии (см. раздел 3.5). Следует ожидать, что в будущем появятся новые

гибридные методы, состоящие в себе уже несколько хроматографических и спектроскопических методов в различных комбинациях.

## 5.6. Литература

- G.Schomburg, Gaschromatographie Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik, VCH, Weinheim, 1987.
- G.Guiochon, L.Guillemin, Quantitative Gas Chromatography, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- K.K. Unger (Hrsg.), Handbuch der HPLC, Teil 1 bis 3, GIT-Verlag, Darmstadt, 1986.
- L.R.Snyder, J.L.Glajch, J.J.Kirkland, Practical HPLC Method Development, Wiley, New York, 1988.
- K.Zielow, H.-P.Frey, Qualitative und quantitative Dünnschichtchromatographie Grundlagen und Praxis, VCH, Weinheim, 1993.
- H.Engelhardt, W.Beck, T.Schmitt, Kapillarelektrophorese, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1994.

## ГЛАВА 6

# ХЕМОМЕТРИКА

Сейчас компьютер стал неотъемлемой деталью любой химико-аналитической лаборатории. В современных аналитических приборах компьютер служит средством управления, обработки, хранения и интерпретации данных. Даже простейшие представления данных в графической форме и их численную обработку уже трудно себе представить без помощи компьютера.

Применение компьютеров в аналитической химии и осуществляемые с их помощью математические и статистические методы обработки данных составляют предмет особого раздела аналитической химии, называемого *хеометрикой*.

В разделе 1.3 мы уже кратко касались простейших статистических приемов обработки химико-аналитических данных. Однако для осуществления всестороннего контроля качества результатов следует использовать и ряд более сложных методов. К ним в первую очередь относятся разнообразные статистические тесты, применяемые для проверки результатов анализа в соответствии с определенными алгоритмами.

Методы хеометрики незаменимы, когда требуется выделять слабый сигнал на фоне шумов, оптимизировать методику анализа или обработать информативно, представленную в виде многомерного массива данных — спектра, хроматограммы или хроматоспектра (см. раздел 5.5).

### 6.1. Компьютерно-ориентированные методы обеспечения качества результатов анализа

В основе всех понятий, характеризующих качество результатов анализа или методик таких, как точность, чувствительность и т. д., так или иначе лежит представление о случайном отклонении результатов измерения. Их случайный характер проявляется в том, что при многократном повторении измерительного процесса каждый раз будет получено, вообще говоря, другое значение. При этом между отдельными значениями может наблюдаться или не наблюдаться какая-либо зависимость. Мы рассмотрим лишь методы анализа некоррелированных, т. е. независимых друг от друга, данных. Для исследования коррелированных данных, которые, в частности, могут встретиться в ходе производственного анализа (ряд значений концентрации продукта, закономерно изменяющихся с течением времени), используют специальные методы, например, анализ временных рядов.

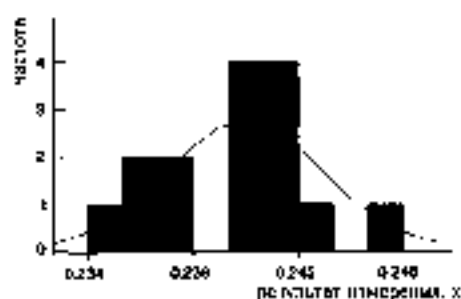
#### Распределение случайных величин

Для определения попытки *распределение случайной величины* рассмотрим сначала частоты попадания случайных данных в тот или иной интервал значений.

В качестве примера проанализируем выбор величин оптической плотности, полученных для одного и того же раствора при микрократных фотометрических измерениях (табл. 6.1). В табл. 6.2 приведены 9 интервалов значений и число результатов, попавших в соответствующий интервал. Графически данные табл. 6.2 можно представить в виде гистограммы (рис. 6.1).

**Таблица 6.1.** Результаты повторных измерений оптической плотности одного и того же раствора. Среднее значение равно 0,237.

Измерение	Значение	Измерение	Значение
1	0,2350	5	0,2430
2	0,2400	10	0,2410
3	0,2370	11	0,2410
4	0,2400	12	0,2430
5	0,2360	13	0,2410
6	0,2370	14	0,2390
7	0,2400	15	0,2400
8	0,2450		



**Рис. 6.1.** Представление частот появления данных из табл. 6.1 в интервалах значений в виде гистограммы и теоретическое распределение Гаусса (кривая Гаусса).

При неограниченном увеличении числа измерений и, соответственно, неограниченном сужении интервалов значений экспериментальная гистограмма в пределе превратится в плавную колоколообразную кривую, называемую кривой Гаусса или *нормальным распределением* (рис. 6.1). Математически кривая нормального распределения описывается следующим уравнением:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (6.1)$$

где  $f(x)$  — относительная частота (плотность вероятности),  $\sigma$  — стандартное отклонение,  $\mu$  — среднее значение,  $x$  — результат измерения или, в общем случае, произвольная случайная переменная.

Среднее значение характеризует положение, а стандартное отклонение — форму (ширину) гауссовой кривой, т.е. разброс данных (рис. 6.2).

По традиции в статистике греческими буквами ( $\mu$  и  $\sigma$ ) принято обозначать параметры, относящиеся к *бесконечной* (генеральной) совокупности данных. При наличии конечного числа данных можно рассчитать дисперсионные, случайные *выбросы* этих параметров. Они обычно обозначаются соответствующими латинскими буквами (за исключением среднего, которое обозначается при помощи черточки над символом переменной). С использованием

таких однородных значений кривую Гаусса можно приближенно описать как

$$f(x) \approx \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}, \quad (6.2)$$

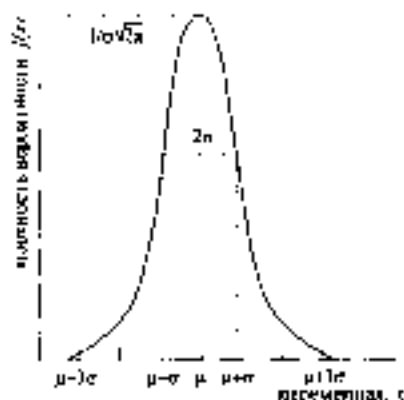
где  $\sigma$  — оценка стандартного отклонения,

$\bar{x}$  — оценка среднего значения.

**Таблица 6.2.** Частота попадания данных из табл. 6.1 в интервалы значений

Интервал значений	Частота (число данных)	Относительная частота, %
0,2340–0,2353	1	6,67
0,2353–0,2367	2	13,33
0,2367–0,2380	2	13,33
0,2380–0,2393	0	0
0,2393–0,2407	4	26,67
0,2407–0,2420	4	26,67
0,2420–0,2433	1	6,67
0,2433–0,2447	0	0
0,2447–0,2460	1	6,67

**Рис. 6.2.** Кривая плотности вероятности нормального распределения (уравнение (6.2)) для среднего значения  $\bar{x}$  и стандартного отклонения  $\sigma$ .



При наличии серии из  $n$  результатов эти оценки вычисляются следующим образом (см. уравнения (1.5) и (1.6)):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (6.3)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad (6.4)$$



### Другие статистические распределения

Нормальное распределение — не единственный математический модель, которая может описывать статистическое распределение результатов измерения (и вообще случайных величин). Например, вероятность обнаружить в партии из определенного числа изделий, среди которых могут быть хорошие и бракованные, заданное число хороших изделий описывается моделью биномиального распределения (см. также уравнение (2.160)). Если результат измерения представляет собой определенное число относительно редко происходящих событий, например, число импульсов, регистрируемых пропорциональным счетчиком (раздел 3.2.3), то распределение таких данных, как правило, хорошо описывается моделью распределения Пуассона. Однако в большинстве случаев при достаточно большом числе данных (измерений) подобные модели приближаются к нормальному распределению.

Среди специальных типов распределений в математической статистике большую роль играют те, которые используются при проведении статистических тестов. К ним в первую очередь относятся  $F$ - и  $t$ -распределения.

### Другие характеристики положения и разброса данных

Для характеристики положения и разброса данных чаще всего используют, соответственно, среднее значение (уравнение (6.3)) и стандартное отклонение (уравнение (6.4)). Однако можно использовать и другие характеристики.

Так, при конических испытаниях вместо среднего часто используют медиану. Медиана представляет собой среднее по порядку значение в серии данных, упорядоченных по возрастанию. Для данных, приведенных в табл. 6.1, медиана равна 0,2400. Для несимметрично распределенных данных медиана является более реалистичной оценкой, чем среднее. Для симметричных распределений медиана и среднее (в пределе) совпадают.

Для характеристики разброса данных можно, наряду со стандартным отклонением и его квадратом (дисперсией), использовать величину, называемую размахом серии. Она представляет собой разность между наибольшим и наименьшим значением. Для данных из табл. 6.1 размах составляет  $0,2450 - 0,2350 = 0,0100$ .

## Статистические тесты и критерии проверки гипотез

### Нормированное гауссово распределение

Обычно при статистической проверке результатов химического анализа исходят из того, что они подчиняются нормальному (гауссовому) распределению. Для удобства в качестве стандартного распределения используют так называемое нормированное гауссово распределение, для которого среднее равно 0, а стандартное отклонение — 1. Чтобы приблизить любое гауссово распределение с параметрами  $\mu$  и  $\sigma$  преобразовать к нормированному, вводят новую переменную  $z$ , равную

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (6.5)$$

При обработке экспериментальных данных вместо  $\mu$  и  $\sigma$  используют их оценки  $\bar{x}$  и  $s$ .

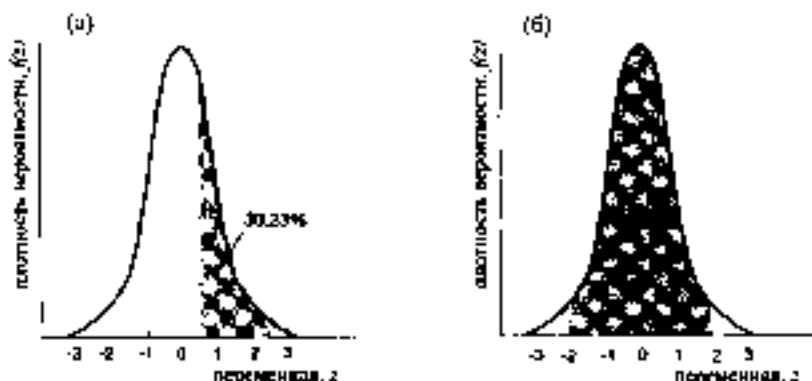


Рис. 6.3. Примеры интегрирования функции нормального распределения в заданных пределах: между значениями  $z$  от 0,5 до 2,5 (а) и от -2 до 2 (б).

В результате подстановки выражения (6.5) в общее уравнение нормального распределения (6.1) получаем следующее выражение для математической модели нормированного гауссова распределения:

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}}. \quad (6.5)$$

Как видно из рис. 6.2, вероятность появления значений, сильно отличающихся от среднего (например, более, чем на  $3\sigma$ ), довольно мала. Для любой заданной вероятности  $P$  можно определять интервал значений, в который величина попадет с вероятностью  $P$ . Соответственно, вероятность того, что величина не попадет в этот интервал, равна  $\alpha = 1 - P$ . Вероятность  $P$  равна площади участка под кривой распределения в заданных границах. Эту вероятность можно рассчитать, используя интеграл от функции нормированного гауссова распределения (интеграл Гаусса). График этой функции приведен на рис. 6.4.

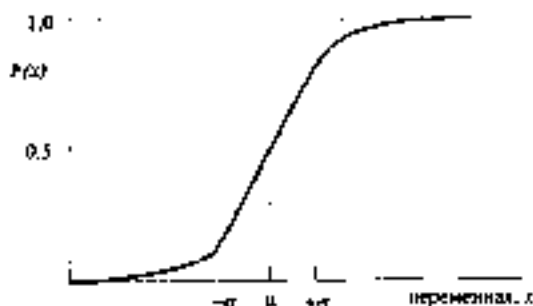


Рис. 6.4. Интеграл от функции нормированного гауссова распределения.

**Пример.** Какова вероятность того, что результат измерения окажется между значениями 27,5 и 37,5, если среднее значение равно  $\mu = 25,0$ , а дисперсия  $\sigma^2 = 25,0$ ?

Преобразуем данные в соответствии с формулой (6.5):

$$z_1 = \frac{27,5 - 25,0}{\sqrt{25,0}} = 0,5, \quad z_2 = \frac{37,5 - 25,0}{\sqrt{25,0}} = 2,5.$$



Значения интеграла Гаусса для 0,5 и 2,5 (которые можно взять из соответствующих таблиц, так как эта функция не выражается через элементарные функции) равны соответственно 0,99379 и 0,69146. Искомая вероятность равна  $0,99379 - 0,69146 = 0,30233$ , или 30,23% (см. рис. 6.3 (а)).

В табл. 6.3 приведены некоторые практически важные значения вероятностей нахождения величины  $x$  в тех или иных интервалах. Один из этих случаев (нахождение величины  $x$  в интервале  $\mu \pm 2\sigma$ ) графически проиллюстрирован на рис. 6.3 (б).

Таблица 6.3. Вероятности нахождения случайной величины в некоторых границах.

Границы значений $x_1$	значений $x_2$	Вероятности попадания в интервал $P$ , %	Вероятности попадания в интервал $q$ , %
$\mu - 1\sigma$	$\mu + 1\sigma$	68,3	31,7
$\mu - 2\sigma$	$\mu + 2\sigma$	95,4	4,6
$\mu - 3\sigma$	$\mu + 3\sigma$	99,7	0,3
$\mu - 1,96\sigma$	$\mu + 1,96\sigma$	95,0	5,0
$\mu - 2,58\sigma$	$\mu + 2,58\sigma$	99,0	1,0
$\mu - 3,29\sigma$	$\mu + 3,29\sigma$	99,9	0,1

В химическом анализе для проверки результатов чаще всего используют значения  $P$ , равные 0,95 или 0,99.

Еще раз отметим, что распределение Гаусса строго применимо лишь для описания бесконечно большой серии данных, для которой величины  $\mu$  и  $\sigma$  известны точно. Если же известны лишь их приближенные оценки  $\bar{x}$  и  $s$ , то для расчета вероятностей в соответствующих им границ значений вместо распределения Гаусса следует использовать распределение Стьюдента ( $t$ -распределение). Оно лишь частично используется в различных статистических тестах.

### Сравнение среднего значения и константы: простой $t$ -тест Стьюдента

Экспериментальное среднее значение, рассчитываемое из конечного числа данных  $x$  — случайных значений, также является случайной величиной. Поэтому для проверки любых предположений о возможном значении среднего следует использовать *статистические методы проверки гипотез*. Отметим, что любой статистический тест может подтвердить или отвергнуть выдвинуемую гипотезу лишь с некоторой *статистической вероятностью*.

Для сравнения экспериментального среднего  $\bar{x}$  для конечного числа данных и среднего  $\mu$  для бесконечного числа данных (или какой-либо иной постоянной, точно известной величины) используют простой  $t$ -тест Стьюдента. Условием его применения является предположение исходных данных (случайный  $x$ ) нормальному распределению.

Выдвинем гипотезу  $H_0$  о том, что величины  $\bar{x}$  и  $\mu$  представляют собой, по сути, одно и то же значение, а возможное различие между ними носит чисто случайный характер. Назовем эту гипотезу *нуль-гипотезой* и символически запишем ее как  $\bar{x} = \mu$ . Подчеркнем, что знак равенства здесь не следует понимать

в буквальном, «арифметическом» смысле, численно величины  $\bar{x}$  и  $\mu$  могут различаться, знак различия свидетельствует лишь то, что это отличие не выходит за рамки случайности.

Альтернативная гипотеза  $H_1$  состоит в том, что различие между  $\bar{x}$  и  $\mu$  не случайно. Эти утверждения можно статистически записать как  $\bar{x} \neq \mu$ .

Поскольку проверка гипотез имеет статистический характер, когда существует вероятность ошибочно принять или отвергнуть как нуль-гипотезу, так и альтернативную гипотезу. Как правило, заранее задает некоторую достаточно малую допустимую вероятность ошибки *принять неверную/альтернативную гипотезу* (или, что то же самое, *ошибочно отвергнуть нуль-гипотезу*). Эту вероятность, называемую *уровнем значимости*, обозначают  $\alpha$  и обычно выбирают равной 0,05 или 0,01 (см. табл. 6.3).

Простой  $t$ -тест Стьюдента для проверки гипотезы о различии между средним  $\bar{x}$  и постоянной величиной  $\mu$  начинается с вычисления величины  $t$ , называемой *тестовой статистикой*:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}, \quad (6.7)$$

где  $s$  — оценка стандартного отклонения этой серии данных,

на которой рассчитана величина  $\bar{x}$ ,

$n$  — число данных в этой серии.

Затем рассчитанное значение  $t$  сравнивают с табличным критическим значением функции  $t$ -распределения для выбранного уровня значимости  $\alpha$  и числа степеней свободы  $f = n - 1$  (табл. 6.4). Если рассчитанное значение не превышает табличного, принимают нуль-гипотезу, в противном случае — альтернативную гипотезу.

**Пример.** Для стандартного образца сточной воды было выполнено три параллельных определения содержания фенола. Среднее значение составило  $\bar{x} = 0,513$  мг/л, а стандартное отклонение  $s = 0,05$  мг/л. Аттестованное содержание фенола в образце составляет  $\mu = 0,52$  мг/л. Можно ли утверждать, что точность определения имеет случайный характер? Уровень значимости  $\alpha = 0,05$ .

Сформулируем нуль-гипотезу и альтернативную гипотезу:

$$H_0 : \bar{x} = \mu,$$

$$H_1 : \bar{x} \neq \mu.$$

$$t = \frac{0,513 - 0,52}{0,05} \sqrt{3} = 0,242.$$

Из табл. 6.4 находим критическое значение (для двустороннего теста)  $t(\alpha = 5\%, f = 2) = 4,303$ . Поскольку рассчитанное значение меньше критического, различие между величинами незначимо, т.е. случайно.

В этом примере мы использовали тест Стьюдента в двустороннем варианте, поскольку нас интересовало, есть ли вообще значимое различие (в любую сторону) между сравниваемыми величинами. Односторонний вариант теста следует применять в тех случаях, когда важно выявить, превышает или нет экспериментальное значение некоторую заданную величину. Можно ли, например, по

приведенных данных утверждать, что содержание фенила превышает предельно допустимую для стран Европейского Союза величину, равную 0,5 г/л? В этом случае нуль-гипотеза и альтернативная гипотеза будут выглядеть так:

$$H_0: \bar{x} \leq \mu, \quad H_1: \bar{x} > \mu,$$

$$t = \frac{|0,513 - 0,5|}{0,05} \sqrt{3} = 0,45.$$

Теперь (односторонний вариант теста!) табличное значение равно

$$t(\alpha = 5\%, f = 2) = 2,920.$$

И в этом случае рассчитанное значение также меньше критического. Утверждать о превышении предельно допустимой концентрации нет оснований.

Таблица 6.4. Критические значения для двустороннего и одностороннего *t*-теста Стьюдента для различных уровней значимости  $\alpha$  и чисел степеней свободы *f* от 1 до 20.



Двусторонний <i>t</i> -тест Стьюдента			Односторонний <i>t</i> -тест Стьюдента		
<i>f</i>	$\alpha = 5\%$	$\alpha = 1\%$	<i>f</i>	$\alpha = 5\%$	$\alpha = 2,5\%$
1	12,706	39,857	1	6,314	12,706
2	4,303	9,925	2	2,920	4,303
3	3,182	5,841	3	2,353	3,182
4	2,776	4,604	4	2,132	2,776
5	2,571	4,032	5	2,015	2,574
6	2,447	3,707	6	1,943	2,447
7	2,365	3,499	7	1,886	2,365
8	2,306	3,355	8	1,850	2,306
9	2,262	3,259	9	1,833	2,262
10	2,228	3,169	10	1,812	2,228
11	2,201	3,106	11	1,796	2,201
12	2,179	3,055	12	1,782	2,179
13	2,160	3,012	13	1,771	2,160
14	2,145	2,977	14	1,761	2,145
15	2,131	2,947	15	1,753	2,131
16	2,120	2,921	16	1,746	2,120
17	2,110	2,898	17	1,740	2,110
18	2,101	2,878	18	1,734	2,101
19	2,093	2,861	19	1,729	2,093
20	2,086	2,845	20	1,725	2,086

### Сравнение двух средних значений: расширенный *t*-тест Стьюдента

Сравнение двух средних значений  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  производится аналогично сравнению среднего и константы. Для этого случая тестовая статистика вычисляется как:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_d} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (6.5)$$

Здесь:  $n_1, n_2$  — числа значений в сериях данных, из которых рассчитаны, соответственно,  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$ ;  $s_d$  — среднее стандартное отклонение, вычисляемое как

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

Нуль-гипотеза о равенстве значений  $x_1$  и  $x_2$  (то есть говоря о том, что их возможное различие носит лишь случайный характер) принимается, если рассчитанное значение  $t$  не превышает (абсолютную) величину  $t(\alpha, f = n_1 + n_2 - 2)$ .

Предпосылкой применения разноразмерного  $t$ -теста, помимо независимых всколых данных нормальному закону распределения, является однородность дисперсий  $s_1^2$  и  $s_2^2$ . Термин «однородность» означает отсутствие значимого различия, т. е. тот факт, что возможное различие между численными величинами дисперсий можно объяснить лишь случайными причинами. Символически это можно записать как  $s_1^2 = s_2^2$ , если понимать знак равенства так же, как в выражении  $z = \mu$  (см. выше). Гипотезу об однородности двух дисперсий проверяют при помощи еще одного статистического теста, называемого  $F$ -тестом Фишера.

### Сравнение двух дисперсий: $F$ -тест Фишера

Для сравнения двух дисперсий применяют  $F$ -тест Фишера. Тестовая статистика в этом случае обозначается как  $F$  и вычисляется как отношение большей по величине дисперсии к меньшей:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (s_1^2 > s_2^2). \quad (6.9)$$

Как и при использовании теста Стьюдента, нуль-гипотеза  $s_1^2 = s_2^2$  принимается, если рассчитанное значение  $F$  меньше критической табличной величины  $F$  для заданного уровня значимости  $\alpha$  и чисел степеней свободы  $f_1 = n_1 - 1$  и  $f_2 = n_2 - 1$ . Критические табличные величины  $F$ -распределения для уровней значимости 1% и 5% приведены в табл. 6.5.

### Сравнение нескольких средних значений: простой дисперсионный анализ

Помимо сравнения одного среднего значения с константой (уравнение (6.7)) и двух средних значений между собой (уравнение (6.8)), часто возникает необходимость сравнения нескольких (более двух) средних значений. Предположим, что в одном и том же образце литевой воды определили содержание нитратов в четырех различных лабораториях. В каждой лаборатории выполнили по три параллельных определения и рассчитали среднее значение (табл. 6.6). Средние значения, полученные в различных лабораториях, находятся в диапазоне от 10,20 до 10,77 мг/л.

Установить, является ли различие между средними значениями случайным или нет, можно при помощи простого дисперсионного анализа. В суммарный разброс данных входит вклад разброс данных внутри лаборатории и между лабораториями. Охарактеризуем суммарный разброс данных в виде дисперсии  $s^2$  и представим ее как сумму межлабораторной дисперсии  $s_B^2$  и внутрिलाбораторной (остаточной) дисперсии  $s_A^2$ :

Таблица 6.5. Критические значения для  $F$ -теста Фишера для крайних значений  $\alpha = 0,05$  (выделен шрифтом) и  $\alpha = 0,01$  (жирным шрифтом) в различных ячейках сечений свободны  $f_1$  и  $f_2$ .

$f_2 \backslash f_1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	20	30	∞
1	0,01 <b>4052</b> 4999	200 5403	210 5025	225 5754	230 6550	234 6938	239 6981	241 6022	242 6056	244 6106	248 6208	251 6302	254 6366
2	16,51 98,49	19,60 99,00	19,16 99,17	19,25 99,25	19,30 99,30	19,33 99,33	19,36 99,36	19,37 99,37	19,38 99,39	19,39 99,40	19,41 99,42	19,44 99,45	19,47 99,50
3	10,13 34,12	9,55 30,82	9,28 29,46	9,12 28,71	9,01 28,24	8,94 27,91	8,88 27,67	8,84 27,49	8,81 27,34	8,78 27,23	8,74 27,05	8,69 26,65	8,63 26,35
4	7,71 21,20	6,94 16,00	6,59 16,09	6,39 15,98	6,26 15,52	6,16 16,21	6,09 14,98	6,04 14,86	6,00 14,69	5,96 14,54	5,91 14,37	5,83 14,02	5,76 13,69
5	6,61 16,26	5,78 13,27	5,41 12,00	5,29 11,90	5,15 10,97	5,05 10,57	4,98 10,45	4,82 10,20	4,78 10,15	4,74 10,05	4,68 9,69	4,58 9,55	4,41 9,24
6	5,99 13,74	5,14 10,02	4,76 9,78	4,53 9,15	4,39 8,75	4,28 8,47	4,21 8,26	4,15 8,10	4,10 7,98	4,06 7,87	4,00 7,72	3,87 7,40	3,75 7,10
7	5,58 12,23	4,74 9,55	4,35 8,45	4,12 7,85	3,97 7,46	3,87 7,19	3,79 7,00	3,73 6,84	3,68 6,71	3,63 6,62	3,57 6,47	3,41 6,10	3,32 5,87
8	5,32 11,26	4,46 8,05	4,07 7,59	3,84 7,01	3,69 6,63	3,58 6,37	3,50 6,19	3,44 6,03	3,39 5,91	3,34 5,82	3,28 5,67	3,15 5,36	3,03 5,08
9	5,12 10,58	4,26 8,02	3,86 6,99	3,63 6,42	3,48 6,06	3,37 5,80	3,29 5,62	3,23 5,47	3,18 5,35	3,13 5,26	3,07 5,11	2,93 4,81	2,80 4,53
10	4,96 10,04	4,10 7,58	3,71 6,55	3,48 5,99	3,33 5,64	3,22 5,39	3,14 5,21	3,07 6,06	3,02 4,85	2,97 4,75	2,91 4,72	2,77 4,41	2,64 4,13
12	4,75 9,33	3,89 6,93	3,49 5,95	3,26 5,41	3,11 5,06	3,00 4,82	2,92 4,65	2,85 4,50	2,80 4,39	2,76 4,30	2,69 4,16	2,51 3,86	2,41 3,58
20	4,35 8,10	3,49 5,85	3,10 4,94	2,87 4,43	2,71 4,10	2,60 3,87	2,51 3,70	2,45 3,50	2,39 3,46	2,35 3,37	2,28 3,23	2,12 2,94	1,96 2,65
50	4,04 7,20	3,19 5,08	2,80 4,32	2,57 3,74	2,41 3,45	2,30 3,21	2,23 3,04	2,16 2,91	2,08 2,81	2,04 2,72	1,96 2,56	1,80 2,29	1,65 1,70
∞	3,84 6,63	3,00 4,61	2,60 3,78	2,37 3,32	2,21 3,02	2,10 2,80	2,01 2,64	1,94 2,51	1,88 2,41	1,83 2,32	1,73 2,16	1,57 1,88	1,36 1,63

$$s^2 = s_{\bar{x}}^2 + s_{\bar{y}}^2, \quad (6.10)$$

$$\text{где } s^2 = \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x})^2, \quad s_{\bar{x}}^2 = \sum_{j=1}^q n_j (\bar{x}_j - \bar{x})^2, \quad s_{\bar{y}}^2 = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2,$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^{n_j} x_{ij} \quad \text{— общее среднее,}$$

$$n = \sum_{j=1}^q n_j \quad \text{— общее число измерений,}$$

$q$  — число лабораторий,

$n_j$  — число параллельных измерений, выполненных в  $j$ -й лаборатории,

$x_{ij}$  — результат  $i$ -го измерения, выполненного в  $j$ -й лаборатории,

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} x_{ij} \quad \text{— среднее значение для } j\text{-й лаборатории.}$$

Таблица 6.6. Значения концентраций нитрат-ионов (мг/л) в пробе ливневой воды, определенные в четырех разных лабораториях.

Измерение	Лаборатория			
	1	2	3	4
1	10,2	10,6	10,3	10,5
2	10,1	10,8	10,4	10,7
3	10,0	10,9	10,7	10,4
Среднее	10,20	10,77	10,47	10,53

Нуль-гипотезой является предположение о том, что различия между всеми средними значениями случайно. Для ее проверки применяют  $F$ -тест. Тестовая статистика в этом случае (ср. уравнение (6.9)) вычисляется как

$$F = \frac{s_{\bar{x}}^2 / (q - 1)}{s_{\bar{y}}^2 / (n - q)}. \quad (6.11)$$

Расчитанную величину сравнивают с табличным значением для чисел степеней свободы  $f_1 = q - 1$  и  $f_2 = n - q$ . Для результатов определения нитратов, представленных в табл. 6.6, соответствующие дисперсии приведены в табл. 6.7. Экспериментальное значение  $F$ , в соответствии с уравнением (6.11), равно

$$F = \frac{0,489 / (4 - 1)}{0,260 / (12 - 4)} = 5,02.$$

Эта величина больше, чем табличное значение  $F(\alpha = 0,05; f_1 = 3; f_2 = 8) = 4,07$ . Таким образом, различия между результатами, полученными в разных лабораториях, не случайны. Данные, представленные на крайней мере одной лабораторией, содержат систематическую погрешность.

При помощи простого дисперсионного анализа можно выявить влияние лишь одного фактора. В нашем случае это различия в условиях анализа в разных лабораториях. Однако на результаты анализа могут оказывать влияние несколько



факторов одновременно. Так, наряду с межлабораторными эффектами могут иметь место факторы, связанные с отдельными лабораториями или приборами и т.д. Все эти эффекты могут быть выявлены и оценены при помощи более сложных вариантов дисперсионного анализа - *многоуровневого* или *многофакторного*.

Таблица 6.7. Величины для проведения дисперсионного анализа, рассчитанные на данных табл. 6.6

Источник разброса данных	Число степеней свободы	Дисперсия
Между лабораториями, $s_L^2$	3	0,489
Внутри лабораторий, $s_H^2$	9	0,360
Всего, $s^2$	11	0,419

## 6.2. Обработка сигналов: цифровая фильтрация, преобразование данных

### Отношение сигнал-шум

В ходе эксперимента любой сигнал искажается случайными помехами, называемыми шумами. На рис. 6.5 показано воздействие шумов на сигнал прямоугольной формы.

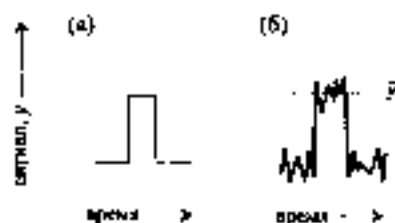


Рис. 6.5. Теоретическая форма сигнала прямоугольной формы (а) и экспериментальный зашумленный сигнал (б).

В простейшем случае средний уровень шумов  $R$  постоянен и не зависит от величины полезного сигнала  $S$ . Поэтому чем меньше величина полезного сигнала, тем больше относительная погрешность, внесенная шумами. Таким образом, отношение сигнала к шуму служит более хорошей характеристикой качества результата измерения, чем абсолютная величина уровня шумов. Отношение сигнал-шум можно охарактеризовать как отношение средней величины полезного сигнала  $\bar{y}$  к стандартному отклонению сигнала  $s_y$ :

$$\frac{S}{R} = \frac{\bar{y}}{s_y} \quad (6.12)$$

Как показывает опыт, при отношении сигнал-шум меньшем, чем 2-3, качество результатов оказывается совершенно неудовлетворительным. Для увеличения отношения сигнал-шум используют специальные способы обработки данных. Самый простой из них - *чехолы* или сигнала посредством суммирования и усреднения результатов многократных измерений. При  $n$ -кратном повторении измерения отношение сигнал-шум  $S/R$  по сравнению с исходным значением  $(S/R)_0$  увеличится в  $\sqrt{n}$  раз:

$$\frac{S}{R} = \sqrt{n} \left( \frac{S}{R} \right)_0 \quad (6.13)$$

Другой способ увеличения отношения сигнал-шум заключается в использовании специальных фильтров.

## Аналоговые и цифровые фильтры

При обработке аналитических данных, представленных в виде некоторой непрерывной зависимости — спектров, хроматограмм и т. д. — возникают следующие основные задачи.

- Увеличение интенсивности полезного сигнала по сравнению с шумом.
- Дифференцирование данных с целью подавления сигнала фона и улучшения разрешения пиков.
- Интегрирование данных для нахождения площади пиков.

Все эти задачи можно решить с помощью методов, называемых фильтрацией данных. Первоначально для этой цели использовались специальные аппаратные средства, называемые аналоговыми фильтрами. Сейчас ввиду широкого распространения компьютеров, непосредственно сопряженных с аналитическими приборами, преобладают численные методы фильтрации. Специализующие программы обеспечения называются цифровыми фильтрами.

Цифровые фильтры устойчивее аналоговых. Они не подвержены воздействию электрических шумов. Поскольку данные с прибора обычно поступают в цифровой форме, их преобразование можно осуществить немедленно. Цифровые фильтры можно легко заменять и модифицировать для решения определенных конкретных задач.

### Фильтрация при помощи скользящего среднего

Простейший численный метод подавления шумов называется методом скользящего среднего. Фильтр представляет собой окно постоянной, заранее выбранной ширины, перемещаемое вдоль спектра (хроматограммы). Необходимо, чтобы данные (отдельные точки) находились на равных расстояниях друг от друга. Данные, находящиеся внутри окна, усредняются. Таким образом, при ширине фильтра  $2m + 1$  точек исходные данные  $v_k$  заменяются средними

$$v'_k = \frac{1}{2m + 1} \sum_{j=-m}^{j=m} v_{k+j}, \quad (6.14)$$

где  $k$  — индекс обрабатываемого значения,  $2m + 1$  — число данных, используемых для усреднения (ширина фильтра).

За счет усреднения данных уровень шумов уменьшается. Однако этот метод не позволяет уменьшить величину временного дрейфа результатов, если он присутствует. Ширину фильтра следует выбирать так, чтобы не искажать общую структуру данных. На рис. 6.6 показаны результаты фильтрации данных с применением 5-точечного и 11-точечного фильтров. Уже при ширине фильтра 5 точек форма пиков заметно искажается (кривая 1). При ширине 11 точек этот эффект выражен еще сильнее (кривая 2).

### Полиномиальное сплайсное: фильтр Савицкого-Голея

В методе скользящего среднего все данные усредняются с одним и тем же коэффициентом, равным  $1/(2m+1)$ . Более эффективно сплайсное сглаживание данных можно осуществлять при помощи фильтров, использующих шпательное усреднение. Вес можно выбрать так, чтобы аппроксимировать данные многочленом второй степени. Этот метод сглаживания называется фильтрацией по Савицкому-Голею. При ширине фильтра  $2m+1$  точек средние значения равны

$$w_k = \frac{1}{NORM} \sum_{j=-m}^{j=m} c_j w_{k+j} \quad (6.15)$$

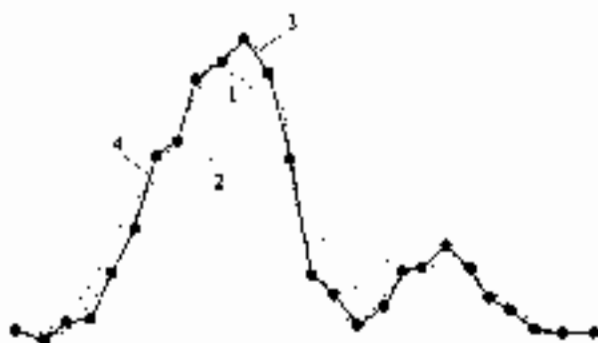


Рис. 6.6. Сравнение данных при помощи различных цифровых фильтров. 1 — скользящее среднее, 5 точек; 2 — скользящее среднее, 3 точки; 3 — фильтр Савицкого-Голея, 5 точек; 4 — интерполированный фильтр.

Весовые коэффициенты  $c_j$  для фильтров различной ширины табулированы (табл. 6.5). Значение  $NORM$  равно сумме всех значений  $c_j$ . Кривая 3 рис. 6.6 демонстрирует применение к исходным данным фильтра Савицкого-Голея шириной 5 точек. По сравнению с фильтрацией методом скользящего среднего в той же шириной окна структура исходных данных сохраняется значительно лучше.

Для выбора подходящего фильтра можно пользоваться следующими правилами.

- **Ширина фильтра** должна быть приблизительно равна половине ширины пика (полки). Если ширина фильтра слишком мала, сглаживание будет недостаточным. В случае слишком широкого фильтра форма пиков искажается (рис. 6.6).
- **Искажение пиков** меньше сказывается на их площади, чем на их высоте. Поэтому, если требуется вычислить площадь пиков, ширину фильтра можно выбрать побольше.
- При изохотропном применении одного и того же фильтра хемоблизкий эффект сглаживания (> 95%) достигается при ширинной фильтрации. Поэтому обычно бывает достаточно применить фильтр только один раз.

Существуют и специальные рекурсивные фильтры, использующие уже сглаженные данные и позволяющие осуществлять быструю фильтрацию непосредственно в процессе регистрации данных. Среди рекурсивных фильтров чаще всего используют **фильтр Калмана**.

Таблица 6.8. Весовые коэффициенты для сглаживающих фильтров Савицкого-Голена различной ширины (см. уравнение (6.15)).

Ширина фильтра (число точек)	15	17	11	9	7	5
-7	-78					
-6	-13	-11				
-5	42	0	-36			
-4	87	9	9	-21		
-3	122	16	44	14	-2	
-2	147	21	69	39	3	-3
-1	162	24	81	54	6	12
0	167	25	89	59	7	17
1	162	24	84	54	6	12
2	147	21	69	39	3	-3
3	122	16	44	14	-2	
4	87	9	9	-21		
5	42	0	-36			
6	-13	11				
7	-78					
NOIAM	105	143	128	201	21	35

### Дифференцирование и интегрирование данных:

Фильтр Савицкого-Голена может быть использован и для дифференцирования или интегрирования данных. Для этого следует либо, соответственно образом выбрать весовые коэффициенты. Численные методы дифференцирования и интегрирования сигналов широко применяются в стандартных математических обеспечениях аналоговых приборов.

Дифференцирование позволяет устранить постоянный сигнал фонов и улучшить разрешаемые пики. Интегрирование пиков необходимо для нахождения их площади в количественном анализе.

### Фильтрация данных с предварительным преобразованием сигнала

Существуют методы фильтрации, основанные на предварительном математическом преобразовании данных, последующем умножении результата на некоторую фильтрующую функцию и, наконец, обратном преобразовании. Чаще всего для этого используют фурье-преобразование, о котором мы упоминали в связи с НК и ЯМР-спектроскопией.

### Фурье-преобразование

Рассмотрим принцип фурье-преобразования на примере электромагнитных спектров. Обычная форма представления спектра — зависимость интенсивности от частоты излучения. Однако любой спектр можно представить и как зависимость интенсивности от времени. В этом случае он выглядит как суперпозиция периодических синусоидальных колебаний. На рис. 6.7 показано представление спектра, состоящего из двух линий (частот), в разных формах.

В данном случае преобразование сигнала из функции, представленной в шкале времени  $f(t)$ , в шкалу частот  $F(\nu)$  дает спектр, состоящий всего из двух линий с частотами 1 и  $3\text{ с}^{-1}$ . Однако подобным образом можно преобразовать и произвольный спектр, в том числе с непрерывным распределением частот.

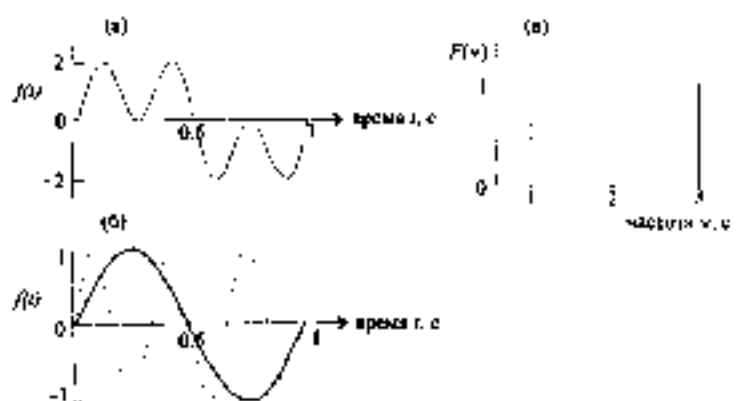


Рис. 6.7. Принципы фурье-преобразования. Суммарный спектр (а) состоит (б) из двух импульсов с периодами  $T_1 = 1\text{ с}$  и  $T_2 = 1/3\text{ с}$ . (в) — этот же спектр, представленный в виде суммарности импульсов от частоты.

Представление спектра в шкале времени дает информацию о суммарной амплитуде сигнала, однако информация о частотах в такой форме представления непосредственно не видна. Представление же в шкале частот дает информацию лишь об относительных интенсивностях сигнала при тех или иных частотах, но не его суммарной амплитуде.

В традиционных вариантах спектральных методов спектр регистрируют в шкале частот. Ряд новых методов таких, как ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием или импульсная ЯМР-спектроскопия, основаны на регистрации спектра в шкале времени. Для перехода к привычной шкале частот в этом случае необходимо выполнить фурье-преобразование.

### Дискретное фурье-преобразование

Если спектр, зарегистрированный в шкале времени, оцифровать, т.е. представить в виде дискретной последовательности значений интенсивности, то к нему можно применить дискретное фурье-преобразование. Пусть оцифрованный спектр представляет собой последовательность из  $n$  значений сигнала, выходящих на равных расстояниях друг от друга по шкале  $t$ . Тогда преобразование спектра в шкалу частот осуществляется как

$$F(\nu) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(t) e^{-i(2\pi\nu t)^i}, \quad (6.16)$$

где  $i = \sqrt{-1}$  — мнимая единица. Экспоненциальная функция от мнимого числа равна

$$e^{-i(2\pi\nu t)^i} = \cos(2\pi\nu t/n) - i \sin(2\pi\nu t/n). \quad (6.17)$$

Полученная в результате преобразования функция  $F(\nu)$  имеет действительную и мнимую часть. Спектр в шкале частот представляет собой ее действительную составляющую.

### Обратное фурье-преобразование

Преобразование спектра из шкалы частот в шкалу времени осуществляется при помощи обратного фурье-преобразования:

$$f(t) = \sum_{\nu=1}^n F(\nu) e^{2\pi i \nu t / \tau}. \quad (6.18)$$

Как видно из сравнения выражений (6.16) и (6.18), прямое и обратное фурье-преобразование можно выполнить при помощи одного и того же алгоритма. Существуют очень быстрые алгоритмы такого преобразования.

### Фильтрация данных при помощи фурье-преобразования

Фильтрацию с помощью фурье-преобразования осуществляют следующим образом. Сигнал, зарегистрированный в шкале времени, по уравнению (6.16) преобразуют в шкалу частот. Затем его умножают на подходящую фильтрующую функцию  $H(\nu)$

$$G(\nu) = F(\nu)H(\nu), \quad (6.19)$$

и затем снова преобразуют в шкалу времени согласно уравнению (6.18).

Как правило, полезный сигнал соответствует некоторой средней области частот. Поэтому фильтрующую функцию подбирают так, чтобы она подавляла крайние, высокие и (или) низкие частоты. Для подавления высоких частот, обычно представляющих собой шум, можно применить фильтрующую функцию, график которой представлен на рис. 6.8 (а). График функции для подавления низких частот (в частности, обусловленных временным дрейфом сигнала) изображен на рис. 6.8 (б).

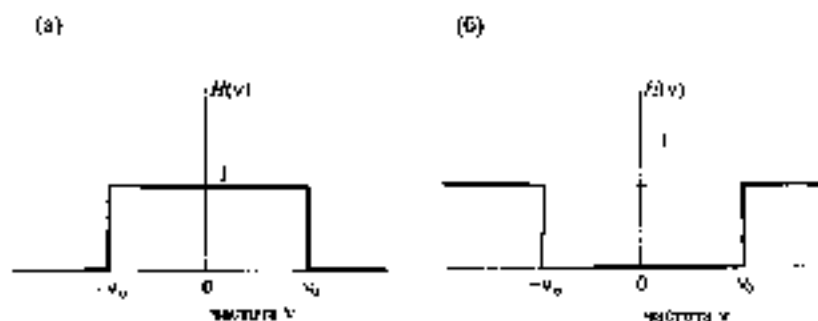


Рис. 6.8. Фильтрующие функции для подавления высоких (а) и низких (б) частот.

Фурье-фильтрация очень эффективна, когда требуется подавить лишь одну частоту (например, обусловленную наведенными помехами от сети переменного тока) или несколько определенных частот. Частичный спектр, полученный при помощи преобразования Фурье, сам по себе часто позволяет делать выво-

ды о характере и интенсивности шумов. Так, для типичных тепловых шумов, вызываемый белым шумом, имеет равномерный спектр, т. е. одну и ту же интенсивность при всех частотах. Белый шум бывает обусловлен тепловым движением частиц (тепловой шум), он часто возникает при регистрации сигнала с помощью ФЭУ. Его можно эффективно подавить при помощи простых широчесных фильтров — скатывающих среднего к Савитскому—Голлея. Временной дрейф сигнала проявляется в виде шума, интенсивность которого обратно пропорциональна частоте. Интерференционный шум, вызванный помехами со стороны сетей переменного тока, имеет очень четкую структуру с пиками при характерных частотах.

Наряду с преобразованием Фурье для тех же целей можно использовать и преобразование Адамара. Алгоритм преобразования Адамара не требует работы с комплексными числами.

### 6.3. Многомерные методы: обработка массивов данных

Аналитические приборы, снабженные компьютерами, позволяют собирать и обрабатывать большие массивы данных. Так, обычный ИК-спектр может быть представлен в виде массива из 2000 чисел, а хромато-масс-спектр — из 600000 чисел. Объемы информации многократно возрастают при анализе сложных многокомпонентных смесей. В частности, проба почвы может содержать до 1000 компонентов.

Методы хемометрики для работы с массивами данных можно разделить на три основные группы.

- Методы многомерного моделирования для предсказания при использовании неинвазивных методов (одновременный многокомпонентный анализ) и планирования эксперимента (метод поверхностей отклика);
- Методы группировки данных (кластерный анализ) для установления степени сходства между различными объектами — спектрами, химическими структурами, элементными и вещественными составами образцов;
- Методы классификации, т. е. отнесения исследуемого объекта к тому или иному классу. Например, в криминалистике бывает необходимо на основании химического анализа образца автомобильного лака определить его сорт.

Методы хемометрики позволяют анализировать весьма большие массивы данных, которые невозможно обработать без помощи компьютера. Для этого применяют как общестатистическое, так и специализированное химико-аналитическое программное обеспечение.

### Математическое моделирование аналитических данных

В аналитической химии, как и в других областях, математическое моделирование служит для выявления взаимосвязей между числовыми величинами. Напри-

мер, в жидкостной хроматографии можно построить математическую модель, описывающую зависимость разрешения пиков от величины рН элюента.

В частности, математическое моделирование позволяет оптимизировать зависимость аналитического сигнала от концентраций компонентов для неэффективных методов анализа. Это важнейшее применение математического моделирования в аналитической химии называется *многокомпонентным анализом*. Так, с использованием методов многокомпонентного анализа можно одновременно определить содержание влаги и белка в образцах зерна при помощи ИК-спектроскопии в ближней области (см. раздел 3.3.1).

Чаще всего используют *линейные модели*. Слово «линейный» означает здесь, что модель представляет собой линейную функцию относительно оцениваемых параметров. Простейшей линейной моделью является уравнение прямой линии. Оно представляет собой функцию зависимой переменной  $y$  от независимой переменной  $x$  и включает два параметра - свободный член  $b_0$  и угловой коэффициент  $b_1$ :

$$y = b_0 + b_1 x. \quad (6.20)$$

Однако и квадратичная зависимость  $y$  от  $x$  также представляет собой линейную (относительно параметров!) модель:

$$y = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 \quad (6.21)$$

Все параметры линейных моделей можно оценить методами линейной алгебры. При этом общие подходы и алгоритмы такой оценки применительно как к простейшей модели (6.20), так и к весьма сложным моделям для многокомпонентного анализа охватываются одними и теми же. Начнем с рассмотрения самой простой одномерной линейной модели

### Одномерное моделирование: линейный регрессионный анализ

Модель, описываемую уравнением (6.20), часто применяют для градуировки (см. рис 1.14 и уравнение (1.3)). Значения параметров  $b_0$  и  $b_1$  можно оценить методом линейного регрессионного анализа. При наличии  $n$  пар данных  $(x_i, y_i)$ , соответствующие расчетные формулы выглядят следующим образом:

$$b_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (6.22)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}, \quad \text{где} \quad (6.23)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (6.24)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i. \quad (6.25)$$

Дисперсии рассчитанных значений параметров равны

$$s_{b_1}^2 = \frac{s_y^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}, \quad (6.26)$$

$$s_{b_0}^2 = \frac{s_y^2 \sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}. \quad (6.27)$$



Величина  $s_y^2$  называется *испытательной дисперсией*. Она характеризует разброс между экспериментальными величинами  $y_i$  и значениями  $\hat{y}_i$ , рассчитанными из модели по уравнению (6.20). Величина  $s_y^2$  равна

$$s_y^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}. \quad (6.28)$$

В приведенных формулах суммирование всегда производится по всем  $n$  значениям.

Используя уравнение (6.20) как градуировочную модель, можно по измеренному значению аналитического сигнала  $y_n$  рассчитать соответствующее значение концентрации  $x_0$  (см. уравнение (1.4)):

$$x_0 = \frac{y_n - b_0}{b_1}. \quad (6.29)$$

Если для расчета использовано среднее значение  $\bar{y}_0$  из  $p$  параллельных измерений, то стандартное отклонение полученной величины  $x_0$  равно

$$s_0 = \frac{s_y}{b_1 \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{k^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}}. \quad (6.30)$$

При использовании математического моделирования всегда необходимо проверить адекватность рассчитанных величин параметров. Исключимые, т. е. статистически неотличимые от нуля, параметры следует исключить из модели. Следует также проверить адекватность модели в целом, т. е. степени ее соответствия экспериментальным данным. Для этого служат специальные статистические тесты — критерии согласия, реализованные в стандартном статистическом программном обеспечении.

Прежде, чем рассмотреть задачу линейного регрессионного анализа в общем виде, перепишем уравнение модели (6.20) в матричном виде. При наличии  $n$  пар данных оно выглядит как

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \end{pmatrix}, \quad (6.31)$$

или, в сокращенном виде,

$$y = Xb. \quad (6.32)$$

Здесь и далее мы будем изображать векторы полужирными строчными, а матрицы — полужирными прописными буквами.

Аналогично, линейную модель, представленную уравнением (6.21), можно записать как

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ 1 & x_2 & x_2^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_n & x_n^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_{11} \end{pmatrix}, \quad (6.33)$$

что в сокращенном виде снова записывается как уравнение (6.32). Это уравнение является общей формой записи любой линейной регрессионной модели.



Вектор неизвестных параметров в уравнении (6.32) можно рассчитать с помощью стандартных методов линейной алгебры:

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y. \quad (6.34)$$

Верхние символы  $T$  и  $-1$  означают, соответственно, операции транспонирования и обращения матрицы.

### Многомерное моделирование

Многомерные модели представляют собой линейные (относительно параметров) зависимости, которые могут включать в себя несколько как независимых, так и зависимых переменных. Рассмотрим градуировочную модель для многокомпонентного спектрофотометрического анализа. В этом случае зависимая переменная  $y$  представляет собой массив значений оптических плотностей, а независимые переменные  $x$  соответствуют концентрациям отдельных компонентов. Для измерений оптической плотности при  $p$  длинах волн при наличии в смеси  $m$  компонентов имеем систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} y_1 &= k_{10} + k_{11}x_1 + k_{12}x_2 + \dots + k_{1m}x_m \\ y_2 &= k_{20} + k_{21}x_1 + k_{22}x_2 + \dots + k_{2m}x_m \\ &\vdots \\ y_p &= k_{p0} + k_{p1}x_1 + k_{p2}x_2 + \dots + k_{pm}x_m \end{aligned} \quad (6.35)$$

или, в матричной форме,

$$y = Kx. \quad (6.36)$$

Элементы матрицы  $K$  являются коэффициентами поглощения, точнее, произведения молярных коэффициентов поглощения на толщину прощающего слоя. Система уравнений (6.35) может рассматриваться как математическое выражение закона Ламберта-Бэра для многокомпонентной системы (см. раздел 3.3.2).

#### Прямая градуировка

Прямую градуировку можно осуществить, если известны все коэффициенты поглощения для индивидуальных компонентов, входящие в матрицу  $K$ . В этом случае вектор неизвестных концентраций  $x_0$  компонентов пробы можно рассчитать с использованием вектора значений оптической плотности  $y_0$  и матрицы коэффициентов поглощения  $K$ . Если число длин волн равно числу компонентов ( $p = m$ ), то такой расчет можно выполнять как

$$x_0 = K^{-1}y_0. \quad (6.37)$$

Если же число длин волн превышает число компонентов ( $p > m$ ), то

$$x_0 = (K^T K)^{-1} K^T y_0. \quad (6.38)$$

#### Непрямая градуировка

Часто значения коэффициентов поглощения отдельных компонентов заранее неизвестны — как, например, при анализе зерна методом ИК-спектроскопии в ближней области (раздел 3.3.1). В этих случаях необходимо предварительно найти элементы матрицы  $K$  по данным измерений для стандартных смесей.

Пусть для градуировки использованы  $n$  стандартных смесей по  $m$  компонентам, и измерения выполнены при  $r$  длинах волны. В этом случае имеем следующую систему уравнений, выписанную на следующей странице:

$$\begin{pmatrix} y_{11} & y_{21} & \dots & y_{r1} \\ y_{21} & y_{22} & \dots & y_{r2} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ y_{n1} & y_{n2} & \dots & y_{nr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1p} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{np} \end{pmatrix}.$$

или

$$Y = XK, \quad (6.39)$$

Решение этой системы относительно коэффициентов матрицы  $K$  имеет следующий вид (пр. с уравнением (6.38)):

$$K = (X^T X)^{-1} X^T Y. \quad (6.40)$$

После того, как элементы матрицы  $K$  найдены, можно рассчитать вектор неизвестных значений концентраций компонентов  $x_0$  (см. уравнение (6.38)):

$$x_0 = (K^T K)^{-1} K^T y_0. \quad (6.41)$$

Недостаток метода неяркой градуировки состоит в том, что здесь приходится два раза выполнять операции обращения матрицы — для нахождения коэффициентов поглощения (уравнение (6.40)) и для расчета концентраций (уравнение (6.41)). Это может значительно ухудшить точность результатов, особенно в случае так называемой плохой обусловленности обращаемой матрицы — явления, когда зависимость между ее строками или столбцами близка к линейной. Плохая обусловленность может возникнуть как результат схождения спектров отдельных компонентов или неудачного выбора концентраций для стандартных смесей. Во всех случаях, особенно при плохой обусловленности, для обращения матриц лучше использовать устойчивые численные алгоритмы, основанные на сингулярном разложении.

При отклонениях оптических плотностей исследуемых смесей от закона аддитивности, а также при наличии в образцах дополнительных неизвестных компонентов неяркая градуировка дает более точные результаты, чем яркая градуировка с использованием матрицы коэффициентов поглощения индивидуальных компонентов.

Существует и метод *обращенной градуировки*. Здесь оптические плотности двухматриандты как неизменяемые, а концентрации — как изменяемые переменные. В программном обеспечении, поставляемом вместе с аналитическими приборами, для многомерной градуировки часто используются современные высокоэффективные методы регрессионного анализа такие, как регрессия на главных компонентах или блокный (дробный) метод наименьших квадратов. Однако в этих случаях коэффициенты градуировочной матрицы  $K$  являются лишены определенного физического смысла.

## Методы распознавания образов и классификации

Суть задач, решаемых с помощью методов распознавания образов и классификации, поясним на конкретном примере. В ходе исследования убийств на жертве

был найден фрагмент волос. Необходимо установить, кому из трех подозреваемых лиц принадлежит этот волос. Для этого был выполнен элементный анализ образцов волос подозреваемых на содержание  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{I}$ . Для каждого подозреваемого была сделана по три параллельных анализа. Соответствующие данные представлены в табл. 6.9.

Таблица 6.9. Элементный состав образцов волос трех человек (содержание в % от массы волос).

Номер образца	$\text{Cu}$	$\text{Mn}$	$\text{Cl}$	$\text{Br}$	$\text{I}$
1	9,2	0,30	1730	12,0	3,6
2	12,4	0,39	900	50,0	2,3
3	7,2	0,32	2750	65,3	3,4
4	10,2	0,36	1500	3,4	5,3
5	10,1	0,50	1040	39,2	1,9
6	6,5	0,20	2490	90,0	4,6
7	5,6	0,20	2940	88,0	5,8
8	11,8	0,42	867	43,1	1,5
9	8,5	0,25	1620	5,2	6,2

Для решения поставленной задачи в первую очередь необходимо убедиться, что данные химического анализа волос позволяют однозначно установить, кому принадлежит исследуемый образец. Это можно сделать при помощи химических методов группировки данных. После этого по результатам анализа исследуемого образца можно отнести его к одному из подозреваемых.

Разумеется, подобная задача можно решать применительно к объектам любой природы. Вместе образцов волос могут быть археологические объекты, образцы материалов, органические соединения и т. д. Будем обобщенно называть их просто объектами. Качественные характеристики объектов, служащие основанием для классификации, называются признаками. В нашем случае признаки — это содержания определенных элементов. В других случаях признаками могут служить разнообразные физические параметры или численные характеристики (дескрипторы) химической структуры. Спектральные или хроматографические данные также могут служить источником признаков.

Расположим все данные в виде матрицы  $X$ , в которой каждая из  $n$  строк соответствует определенному объекту, а каждый из  $p$  столбцов — определенному признаку:

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{pmatrix} \quad (6.42)$$

### Предварительная подготовка данных

В первую очередь необходимо проверить данные на полноту. Все ли позиции в матрице  $X$  заполнены? Если какие-то позиции пусты, их можно заполнить средними значениями по соответствующему столбцу или случайными величинами в пределах диапазона изменения соответствующего признака.

Признаки, имеющие постоянное значение (не изменяющиеся или практически не изменяющиеся при переходе от образца к образцу) или сильно коррелирующие с другими признаками, не представляют интереса для классификации и должны быть исключены из рассмотрения.

Как видно из табл. 6.9, отдельные признаки могут сильно различаться по своей величине. Поэтому значения признаков необходимо масштабировать. Один из наиболее распространенных способов масштабирования — автомасштабирование. Для значений признаков, содержащихся в  $k$ -м столбце, автомасштабирование выполняется как

$$x'_{ik} = \frac{x_{ik} - \bar{x}_k}{s_k}, \quad (6.43)$$

Здесь  $\bar{x}_k$  — среднее значение признака в  $k$ -м столбце, а  $s_k$  — стандартное отклонение:

$$s_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}{n-1}}.$$

После автомасштабирования каждый признак будет иметь среднее значение равное нулю, и стандартное отклонение равно единице.

### Методы неконтролируемого обучения

Методы неконтролируемого обучения предназначены для группировки наборов признаков, характеризующих объекты, в определенные классы. Для группировки используют проекционные методы и методы кластерного анализа.

#### Проекционные методы

Основным проекционным методом является метод главных компонент. Для этого исходную матрицу признаков преобразуют так, чтобы по возможности сократить размерность пространства, охватывающего векторы признаков. Векторы, характеризующие направления осей координат в новом пространстве (уменьшенной размерности), называются главными компонентами. Если для описания массива признаков достаточно всего двух или трех главных компонент, данные можно представить графически и сгруппировать в классы визуально.

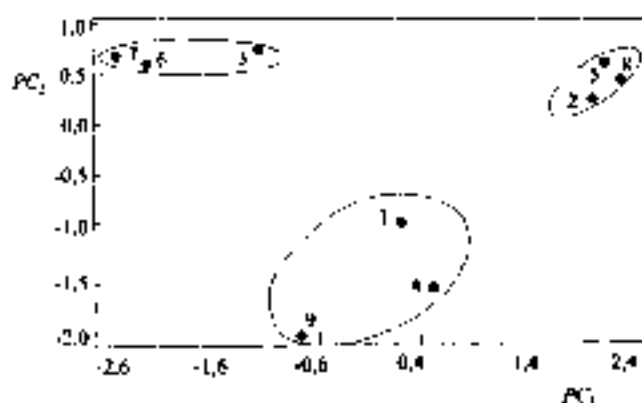
Вернемся к нашим данным криминалистического анализа. Координата вектора  $i$ -го объекта по первой (а также любой другой) оси главных компонент  $PC_1$  является некоторой линейной комбинацией всех возможных значений признаков объекта:

$$PC_{1i} = a_{11}x_{i1} + a_{12}x_{i2} + \dots + a_{1p}x_{ip}. \quad (6.44)$$

Коэффициенты  $a_{1j}$  можно рассчитать методами линейной алгебры путем анализа собственных (или сингулярных) значений исходной матрицы. Число главных компонент обычно выбирают так, чтобы размерность полученного пространства позволяла описать заранее обуславливающую, достаточно большую, долю дисперсии исходных данных. В нашем примере двух главных компонент достаточно для того, чтобы описать 92,9% дисперсии. Таким образом, весь массив исходных данных можно с хорошим приближением представить как множество

точек, расположенных в одной плоскости. Взаимное расположение точек, характеризующих составы образцов волос, в плоскости первых двух главных компонент показано на рис. 6.9. Как видно из рисунка, в этой плоскости четко различаются три отдельные области. Можно заключить, что образцы, расположенные в пределах каждой области, принадлежат одному и тому же человеку. Таким образом, данные (содержания указанных элементов) позволяют однозначно отнести образец волос определенному человеку.

Рис. 6.9. Представление массива данных из табл. 6.9 при помощи первых двух главных компонент. Числа при точках соответствуют номерам образцов.



### Кластерный анализ

Другой метод группировки данных называется кластерным анализом. В этом методе производят последовательную, шаг за шагом, группировку объектов на основании максимальной близости значений их признаков. В результате образуются группы объектов (кластеры), вышедшие иерархическую структуру (рис. 6.10).

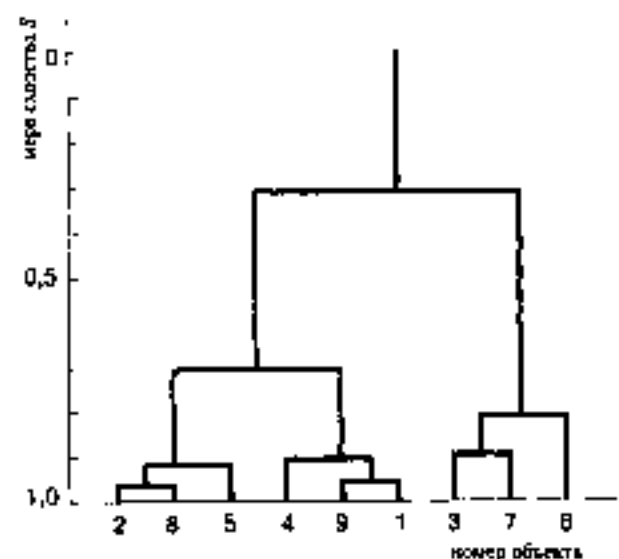


Рис. 6.10. Результат кластерного анализа данных табл. 6.9, представленный в виде дендрограммы. По оси ординат отложены значения меры сходства между объектами — величины  $S_{ij}$ , рассчитываемых из нормированных евклидовых расстояний (формулы (6.46)).

Для оценки степени близости объектов друг другу используют ту или иную меру расстояния между ними. Чем меньше расстояние между объектами, тем они более похожи. Чаще всего применяют величину евклидова расстояния. Евклидовым расстоянием  $d_{ij}$  между объектами  $i$  и  $j$  называется величина

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^p (x_{ik} - x_{jk})^2}. \quad (6.45)$$

Если представить каждый объект в виде точки в  $p$ -мерном пространстве, координаты которой равны значениям соответствующих признаков, то евклидово расстояние есть длина отрезка, соединяющего две такие точки. Рис. 6.11 иллюстрирует понятие евклидова расстояния для случая, когда каждый объект характеризуется всего двумя признаками.

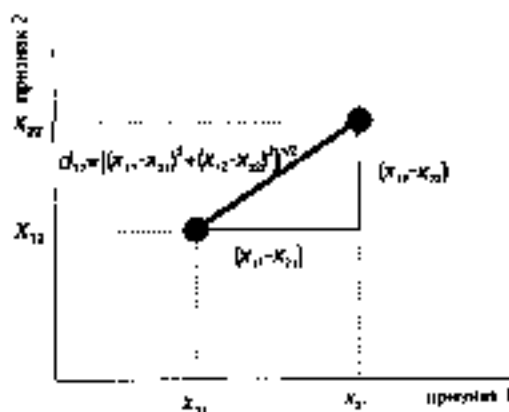


Рис. 6.11. Евклидово расстояние между  $i$  и  $j$ -м объектами, описываемыми при помощи двух признаков.

Чем больше евклидово расстояние, тем больше различие между объектами. Вместо меры различия в кластерном анализе часто используют меру сходства между объектами. Мера сходства между  $i$ -м и  $j$ -м объектами определяется как

$$S_{ij} = 1 - \frac{d_{ij}}{d_{ij}(\max)}, \quad (6.46)$$

где  $d_{ij}(\max)$  есть максимальное среди всех значений  $d_{ij}$ . Для пары полностью тождественных объектов  $S_{ij} = 0$ . Для объектов, максимально различающихся между собой,  $S_{ij} = 1$ .

Для проведения иерархической кластеризации объектов следует в первую очередь рассчитать все евклидовы расстояния между парами объектов. В табл. 6.10 эти расстояния представлены в виде матрицы расстояний.

Ввиду того, что матрица расстояний симметрична, приведена только ее нижняя часть. Наименьшее евклидово расстояние, равное 0,866, наблюдается между объектами 2 и 8. Эти два объекта объединим в один кластер и рассчитаем расстояния всех остальных объектов до центра тяжести этого кластера. Такой расчет проще всего выполнить путем усреднения расстояний до объектов, образующих кластер. Например, расстояние от объекта 1 до кластера, образованного

объектам 2 и 8, равно

$$d(\text{новое}) = \frac{d_{21} + d_{81}}{2} = \frac{2,405 + 2,562}{2} = 2,484.$$

Таблица 6.10. Матрица расстояний для объектов из табл. 6.9.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	И								
2	2,405	И							
3	2,250	3,392	О						
4	1,321	2,570	3,117	О					
5	2,713	1,613	3,391	2,719	О				
6	3,082	4,232	1,724	3,766	4,621	О			
7	3,378	4,611	1,666	3,713	4,655	4,337	О		
8	2,562	0,666	3,531	2,821	1,189	4,528	4,880	О	
9	1,617	1,603	2,891	1,511	3,947	3,116	3,316	3,910	О

В результате получим новую матрицу расстояний, уже меньшего размера. Затем вновь найдем два объекта (или кластера), наиболее близкие между собой, и повторим описанную процедуру. Иерархическую структуру формируемых при этом кластеров можно представить в виде дендрограммы (рис. 6.10).

На сколько же кластеров следует в итоге разделить исходные данные? Число кластеров зависит от характера решаемой задачи. В нашем случае заранее известно, что образцы волос принадлежат трем различным людям. Поэтому на дендрограмме следует провести горизонтальные срезы так, чтобы они пересекали три вертикальных отрезка. В этом случае данные разделятся на три кластера. Такое решение можно принять, например, при  $S = 0,75$ . К трем полученным кластерам относятся образцы 2,8,5; 1,9,4 и 3,7,8, соответственно (табл. 6.11). Систем включенных кластеров идентичен тому, который был ранее установлен посредством анализа главных компонент (рис. 6.9).

Таблица 6.11. Результаты группировки образцов волос, системы которых приведены в табл. 6.9, методом кластерного анализа

Номер образца	Принадлежность
1	В
2	А
3	С
4	В
5	А
6	С
7	С
8	А
9	В

Если число кластеров заранее неизвестно, то его можно выбрать, пользуясь эмпирически определенными величинами расстояния между различными объектами.

### Контролируемое обучение

Контролируемым обучением называется собственно процесс классификации, т. е. отнесения неизвестного объекта к тому или иному классу на основании значений



его признаков. Классы могут быть известны заранее или установлены при помощи методов неконтролируемого обучения. Для осуществления классификации каждый класс обычно предварительно описывают некоторой математической моделью.

В типичном случае задача классификации состоит в том, чтобы отнести образец волеи, найденный на месте преступления, одному из людей А, В или С — на основании результатов его элементного анализа (табл. 6.12).

Таблица 6.12. Элементный состав образца волеи (мг/г) на элемент, подлежащего классификации.

Сп	Мп	Сп	Вг	Г
2,2	0,27	2,00	9,5	4,7

Наиболее распространенным методом классификации является линейный дискриминационный анализ (ЛДА). В основе ЛДА лежит построение линейных дискриминирующих функций и их использование для последующей классификации. Одним из способов построения дискриминирующих функций состоит в нахождении собственных значений и собственных векторов некоторой матрицы с использованием численных величин признаков объектов, а также информации о принадлежности каждого объекта определенному классу. Дискриминирующие функции строятся последовательно. Так, первый собственный вектор  $w_1$ , соответствующий наибольшему собственному значению, описывает первую дискриминирующую функцию

$$x_1 = w_{11}x_1 + w_{12}x_2 + \dots + w_{1p}x_p \quad (6.47)$$

Затем находят следующее по величине собственное значение и соответствующий ему собственный вектор  $w_2$  и строят вторую дискриминирующую функцию:

$$x_2 = w_{21}x_1 + w_{22}x_2 + \dots + w_{2p}x_p \quad (6.48)$$

Дискриминирующих функций строят столько, сколько необходимо, чтобы с их помощью однозначно решить задачу классификации.

Например, для данных, представленных в табл. 6.9, первые две дискриминирующие функции имеют вид

$$x_1 = 0,227x_{\text{Сп}} - 0,694x_{\text{Мп}} + 1,200x_{\text{Сп}} - 0,0304x_{\text{Вг}} + 0,0514x_{\text{Г}} \quad (6.49)$$

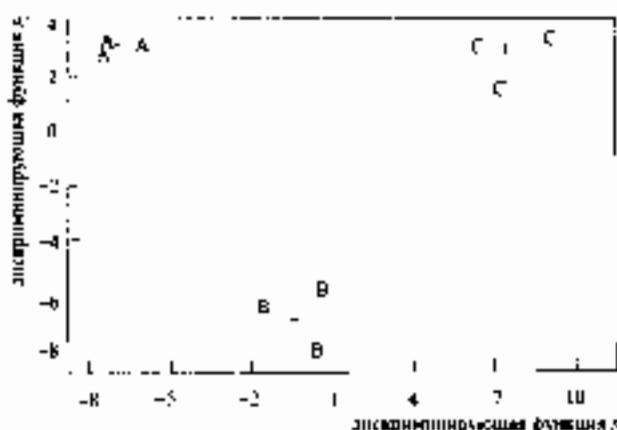
$$x_2 = 0,08672x_{\text{Сп}} + 0,936x_{\text{Мп}} - 0,711x_{\text{Сп}} + 1,342x_{\text{Вг}} - 0,395x_{\text{Г}} \quad (6.50)$$

Первая дискриминирующая функция описывает 63,39% общей дисперсии данных, а вторая — еще 36,61%. Таким образом, двух дискриминирующих функций достаточно для того, чтобы в совокупности описать все 100% дисперсии данных. Графическое представление величин первой и второй дискриминирующей функций как координат точек на плоскости (рис. 6.12) наглядно показывает группировку объектов по трем классам.

Чтобы классифицировать неизвестный объект, для него вычисляют дискриминирующие функции на основании значений его признаков. Совокупность полученных значений определяет координаты некоторой точки в пространстве дискриминирующих функций. Объект относят к тому классу, для которого минимально расстояние от полученной точки до центра тяжести класса наименьшее.

В нашем случае подстановка значений признаков неизвестного образца в (6.12) в выражения для дискриминирующих функций (6.49) и (6.50) дает значения  $x_1 = 4.416$  и  $x_2 = -7.15$ . Используя эти значения и координаты центров тяжести трех классов, находим, что для класса А евклидово расстояние составляет 15,66, для класса В - 1,93 и для класса С - 10,52. Следовательно, можно сделать однозначный вывод о том, что образец волос принадлежит человеку Ш.

Рис. 6.12. Значения дискриминирующих функций для девяти объектов, составы кистовых представлений в табл. 6.9. Центр тяжести каждого класса показан крестиком.



Предпосылкой применимости линейного дискриминантного анализа является подчинение данных нормальному закону распределения. Кроме того, классы объектов должны иметь значительные различия в положениях их центров тяжести, а дисперсии значений внутри классов должны быть одинаковы.

Альтернативой ЛДА служит метод классификации, называемый *методом К ближайших соседей*. Для его применения соблюдены перечисленные выше требования обязательно. Этот метод основан на вычислении расстояний от неизвестного объекта до некоторого заранее заданного общего числа объектов его ближайших соседей. Неизвестный объект относят к тому классу, который содержит больше всего своих представителей среди общего числа ближайших соседей.

## 6.4. Литература

- K.Doerffel, Statistik in der Analytischen Chemie, 5. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- B.Hentton, G.Hentton, Methoden zur Interpretation multivariater Daten mit Beispielen aus der analytischen Chemie, Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
- M.Otto, Chemometrics, VCH, Weinheim, 1997.
- D.L.Massart, B.G.M.Vanlogten, S.N. Deming, I.M.C. Boeydens, S. DeJong, P.J.Lewis, J.Sneyers-Verbeke, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A and B: Elsevier, Amsterdam, 1997 and 1998.

## ГЛАВА 7

# АВТОМАТИЗАЦИЯ АНАЛИЗА И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### 7.1. Механизация и автоматизация лабораторий

Постоянно возрастающее число химических анализов в самых разных сферах деятельности — медицине, фармацевтике, промышленности, службах контроля окружающей среды — вызывает возрастающую потребность в легкой, по крайней мере, частичной механизации и автоматизации аналитического процесса. Прогресс в этой области аналитической химии заметно отстает по темпам от развития собственно методов химического анализа.

Основные цели, которые преследует механизация и автоматизация химического анализа, следующие:

- Возможность выполнения *большого* числа анализов в ограниченное время, что бывает крайне актуально, например, для медицинской диагностики.
- Значительное сокращение расходов на оплату труда персонала. Автоматические анализаторы могут обслуживаться меньшим числом работников более низкой квалификации. Однако существенная экономия средств будет наблюдаться лишь в том случае, если число выполняемых анализов достаточно велико.
- Возможность выполнения сложных и многостадийных аналитических операций.
- Сокращение времени анализа, в частности, за счет одновременного выполнения нескольких однотипных действий или сокращения времени между выполнением отдельных стадий методики. Часто автоматизация анализа приводит к созданию значительному выигрышу во времени, если в ходе традиционной методики не требуется установление химического равновесия между реагирующими веществами, например, в квантитативных методах анализа.
- Предотвращение загрязнения прибора посторонними веществами из окружающей среды при определении следовых количеств путем использования роботов-манипуляторов, способных работать в лабораториях, специально предназначенных для анализа особо чистых веществ, например, в лазерных боксах.

Повышение точности результатов за счет исключения субъективных источников погрешностей. Не будучи подверженными усталости, роботы позволяют обеспечить одинаковые точностные показатели на протяжении длительного периода работы. Кроме того, автоматизация анализа позволяет повысить точность за счет сокращения времени анализа и улучшения организации всего аналитического процесса в целом.

- Увеличение эффективности использования информации за счет автоматизированного сбора и обработки данных.

Механизация процесса анализа может быть осуществлена с различной степенью полноты. Операции, выполняемые вручную, могут быть механизированы частично или целиком вплоть до создания полностью автоматизированных аналитических систем, работающих без вмешательства человека непосредственно с исходной пробой, не подвергнутой пробоподготовке и непосредственно выдающих конечный результат анализа.

Понятие «автоматизация» в строгом смысле слова означает создание механизмов и инструментов, в совокупности образующих информационно замкнутую систему. Это предусматривает наличие в такой системе множества обратных связей. Применительно к процессу анализа мы будем трактовать понятие «автоматизация» более широко — как разработку и использование инструментов, позволяющих или частично заменяющих человеческий труд на различных этапах анализа, включая обработку результатов.

Как правило, все методики анализа так или иначе включают в себя ряд однотипных, повторяющихся действий, которые мы будем называть основными операциями. Перечень таких типичных основных операций приведен в табл. 7.1. Разумеется, не обязательно все из них должны входить в каждую методику.

Таблица 7.1. Основные операции, входящие в состав методики количественного анализа.

Операции	Примеры
Приготовление	высушивание, сублимация, измельчение
Отбор определенного количества пробы	измельчение, отбор aliquоты раствора
Вскрытие пробы	растворение, разложение
Разделение, концентрирование	испарение, фильтрация, экстракция, диализ, хроматография
Добавление реагентов, перемешивание раствора	добавление реактивов буфера, маскирующих реагентов, индикатор, ферментов
Измерение	измерение оптической плотности, потенциала, площади пика, эквивалентного объема (при титровании)
Градуировка	выбор образцов сравнения, построение градуировочной зависимости
Обработка результатов измерения	расчет содержания, концентрации, оценка точностных характеристик
Представление результатов	выдача результатов в числовой или графической форме

Одна из задач механизации аналитического процесса — обеспечение наилучшей «стыковки» отдельных его этапов между собой. Для этого можно использовать как дискретный, так и непрерывный способ механизации. Такие операции,

как гомогенизация и взвешивание пробы, титрование, естественно осуществлять в дискретном режиме, в то время как все операции, связанные со смешением растворов, или дилуто, можно проводить как дискретно, так и непрерывно.

Сбор, хранение, обработка и представление данных выполняются главным образом при помощи компьютера. Этот этап аналитического процесса в настоящее время автоматизирован наиболее полно, и в дальнейшем мы не будем его подробно рассматривать. Существуют и примеры датировки с помощью датчиков других стадий анализа. Например, в медицинской лаборатории стали возможным измерять до 3000 определений в час 20 различных компонентов в пробах плазмы крови объемом по 0,5 мл.

## Дискретные анализаторы

### Механизированная обработка проб

Анализаторы, работающие по дискретному принципу, обрабатывают каждую пробу отдельно.

Рассмотрим дискретный способ автоматизации анализа на примере операции смешения реагирующих веществ. Для этой можно заранее приготовить необходимые растворы и при каждом определении отмерять и смешивать их определенные порции. Можно также смешивать отдельные, заранее подготовленные, порции реагентов. В обоих случаях смешение обычно осуществляют непосредственно в измерительной ячейке, например, в фотометрической кювете.

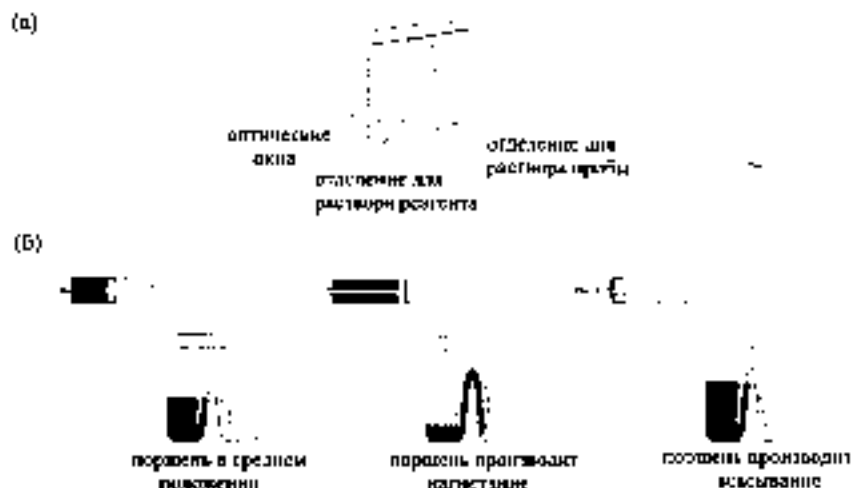


Рис. 7-1. Простейшая конструкция ячейки для автоматизированного фотометрического анализа. (а) Устройство измерительной ячейки. (б) Последовательность операций, предназначенных для измерения.

Процесс автоматического дозирования и смешения порции двух растворов схематически показан на рис. 7.1 на примере фотометрического определения. Даже если перемещение растворов будет неполным, стандартизация условий автоматического смешения позволяет получать правильные результаты.

Для механизированной обработки пробы используются различные перемещаемые пластины, конвейерные ленты или карусельные устройства. На рис. 7.2 схематически показаны карусельное устройство для транспортировки ячейки, изображенной на рис. 7.1.

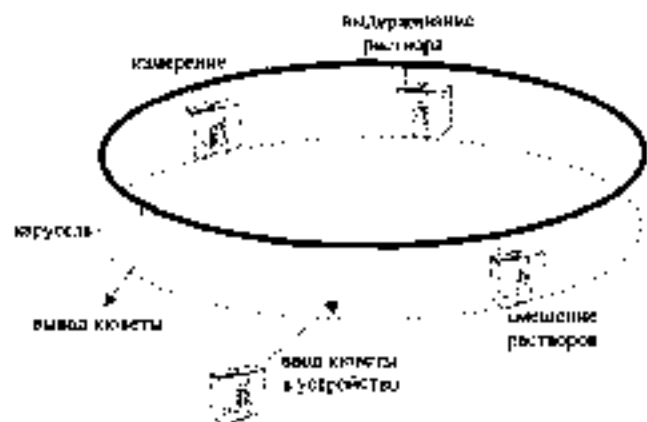
Транспортные карусельные устройства работают по заранее заданной программе и управляются от компьютера. Различные управляющие программы можно создавать, например, для отдельных методов ферментативного анализа в медицине.

Преимущества дискретных анализаторов состоят в следующем.

Преимущества механизации стандартных методов.

- Гибкость, возможность более быстрого, чем при использовании непрерывных индукторов, изменения программы работы, последовательности и продолжительности отдельных операций.
- Уменьшение расхода реагентов по сравнению с непрерывными анализаторами.

Рис. 7.2. Транспортная карусель для механизации фотохимической обработки.



Основным недостатком дискретных анализаторов является сравнительно низкая надежность в работе из-за большой сложности механического устройства.

### Дискретные анализаторы: «безреактивный» анализ

Применение дискретных анализаторов позволяет не только механизировать последовательность операций, выполняемых вручную, но в принципе исключить или, по крайней мере, свести к минимуму некоторые из них. В первую очередь это относится к операциям дозирования и смешения растворов. Весь анализ можно выполнить на одной тестовой пластинке, состоящей из последовательности слоев пористых материалов (мембран), пропитанных растворами необходимых реагентов. Перемещение раствора пробы от слоя к слою осуществляется само собой под действием диффузии или силы тяжести. В отдельных слоях могут осуществляться все необходимые стадии пробоподготовки, разделения, проведения химических реакций и измерения.

Рассмотрим использование такой техники анализа на примере определения мочевины в крови. Устройство соответствующей тестовой пластинки схематически представлено на рис. 7.3. Каплю анализируемой пробы объемом порядка 10 мкл помещают на пластинку. В ходе проникновения в самый верхний слой порция крови равномерно в нем распределяется. Второй (сверху) слой содержит фермент уреазу, вызывающий гидролиз мочевины с образованием аммиака (см. уравнение (7.5)). Выделившийся аммиак диффундирует сквозь следующую слой, представляющую собой полупроницаемую мембрану, в слой, пропитанный раствором кислотно-основного индикатора, и вызывает изменение рН этого раствора и, следовательно, окраски индикатора. Анализ производится фотометрическим методом: направляя луч света через прозрачное окошко в нижней части пластинки. Нижний подложный слой самого верхнего слоя частично отражает свет, поэтому пластинка представляет собой аналог обычной фотометрической кюветы для измерений в проходящем свете.

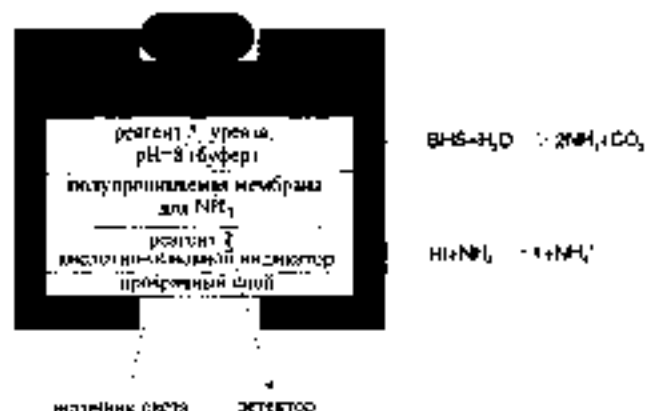


Рис. 7.3. Тестовая пластинка для определения мочевины в крови. Мочевина в результате ферментативной реакции превращается в аммиак, который определяет фотометрически при помощи кислотно-основного индикатора III.

Подобным образом можно осуществлять не только принцип диффузионного транспорта и мембранного разделения компонентов раствора, но и фильтрование, селективную адсорбцию, стабилизацию реагентов, замедление процессов химического взаимодействия, окисление и прочие химические реакции, в том числе с участием нескольких реагентов. Такие тестовые пластинки широко применяются в кинетических, особенно ферментативных, методах анализа, например, для определения различных субстратов в присутствии ферментов или кофакторов (раздел 8.3).

Миниатюрные тестовые пластинки могут служить одноразовыми химическими сенсорами (датчиками). Более подробно об этом мы поговорим в разделе 7.2 на примере оптических датчиков.

Существуют и одноразовые потенциометрические датчики (одноразовые кондуктивные электроды). Их применяют в медицине для определения различных ионов в биологических жидкостях. Схема устройства одноразового индифференциального электрода для определения калия приведена на рис. 7.4.

Устройство состоит из двух идентичных кондуктивных электродов для анализируемого раствора и раствора сравнения с известной концентрацией ка-

тив. Электролитический контакт между обложки электродами осуществляется при помощи полоски влажной бумаги. Концентрацию калия в анализируемом растворе находят, измеряя разность потенциалов между электродами. Достоинства таких миниатюризованных средств клинической диагностики состоят в следующем.

- Дешевизна устройства.

Отсутствие необходимости периодически заменять ионообменной мембраны.

Отсутствие отравления мембраны в результате адсорбции белков из плазмы крови и связанного с этим снижения чувствительности.

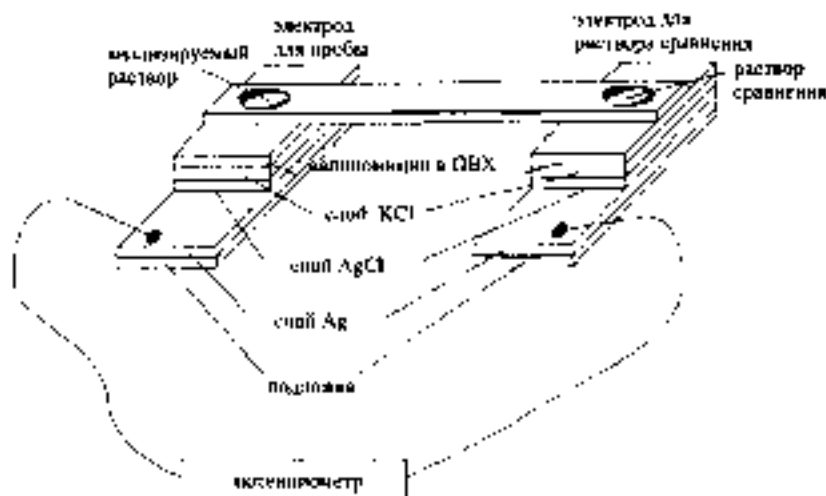


Рис. 7.4. Определение калия в сыворотке крови при помощи одноразового ионселективного электрода.

Очевидным недостатком любого одноразового датчика является невозможность его повторного использования.

## Непрерывные анализаторы

Непрерывные анализаторы работают по принципу анализа в потоке. Раствор пробы, буфера и всех необходимых реагентов вводят в поток жидкости, перемешивают и регистрируют аналитический сигнал при помощи соответствующей детектора. Различают процессные методы анализа с использованием и без использования сегментации потока. Для сегментации используют пузырьки воздуха, вводимые в поток жидкости с определенной периодичностью. Методы с сегментацией потока называются методами *непрерывного проточного анализа (НПА)*, а без сегментации — методами *продольно-периодического анализа (ППА)*.



### Непрерывный проточный анализ (НПА)

Метод непрерывного проточного анализа предложил Л.Т.Сметте в 1958 г. Анализруемый раствор подается при помощи перистальтического насоса в непрерывный поток жидкости, содержащий реагенты и буфер, и смешивается с ним в смешивающей спирали. Полученную смесь в ряде случаев ковергируют дополнительным шприцем, например, термостатированную или джализу. Продукт реакции определяют в проточной ячейке при помощи соответствующего детектора. Чтобы уменьшить размывание зоны продукта реакции вследствие диффузии, поток жидкости сегментирует при помощи периодически вводимых пузырьков воздуха. Схематическое устройство непрерывного проточного анализатора показано на рис. 7.5.



Рис. 7.5. Схема непрерывного проточного анализатора с сегментацией потока пузырьками воздуха и фотоэлектрическим детектированием (согласно Сметте).

Перед детектированием из потока жидкости удаляют пузырьки воздуха при помощи сепаратора. Возможно и детектирование непосредственно в сегментированном потоке. Помехи со стороны пузырьков в этом случае устраняют при помощи электронных устройств.

В НПА-анализаторах применяют и многоканальные насосы, управляющие несколькими потоками реагентов. Устройства для непрерывного проточного анализа позволяют автоматизировать множество операций химического анализа: дозирование раствора пробы, разделение компонентов, разбавление, дробление реагентов, перемешивание, термостатирование, выдерживание (инкубирование) растворов, измерение, обработку и представление результатов. Детектирование чаще всего осуществляют фотометрическими методами в УФ- или видимой области. Часто используют и другие методы детектирования: флуориметрию, фотометрию пламени, потенциометрию с использованием ионно-селективных электродов.

Анализ неизвестного образца можно связать с градуировкой. Ввод в анализатор порции растворов пробы и стандартных растворов в чередующемся порядке. НПА можно использовать и в кинетических, в частности, ферментативных методах анализа, выдерживая реакционную смесь перед измерением в течение некоторого определенного времени (см. раздел 2.7).

Применение многоканальных насосов позволяет выполнять одновременный анализ нескольких проб или анализ одной пробы на несколько компонентов. Например, в одном кубе можно определять восемь компонентов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,

Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, глюкозу, мочевинный азот, альбумин и общее содержание белков — с производительностью до 2000 полных анализов в час. В кинетических методах можно использовать большие времена инкубации реакционных смесей (и, соответственно, медленнее протекающие реакции), поскольку вследствие сегментирования потока продольная диффузия и размывание зон весьма незначительны. В механическом отношении устройство ППА-анализаторов достаточно простое, поэтому они надежны в работе.

Недостатком метода является возможность загромождения реакционной и результирующей продолжительного движения по жидкостной системе. *Переоборудование* ППА-анализаторов для решения другой задачи оказывается сложнее, чем в случае дискретных анализаторов или при использовании технологии ПИА (см. ниже). ППА-анализаторы приспособлены лишь для выполнения множества серийных анализов: приходится оседелывать нестандартные анализы с их помощью невозможно или нецелесообразно. Многие методики ППА описаны в официальных нормативных документах. Например, сборник германских стандартов DIN содержит методики определения аммония, нитритов, нитратов, цианидов и фторидов в водах методом ППА. Как правило, в подобных случаях в сборниках стандартов включаются и методики ПИА для решения тех же задач.

Конструкция непрерывных проточных анализаторов с середины 1970-х годов практически не изменилась.

### Проточно-инжекционный анализ (ПИА)

Дальнейшим развитием проточных методов явилось создание в 1974 г. Пунгором и, независимо, Ружичкой метода проточно-инжекционного анализа. В этом методе определенный объем пробы, около 100 мкл, вводят в ламинарный сегментированный непрерывный поток жидкости (носителя или раствора реагента) и осуществляют детектирование приблизительно через 30 с. Первоначально поток жидкости создавали самотеком, под действием силы тяжести. Затем для этой цели стали применять высокоэффективные жидкостные насосы. По своему устройству проточно-инжекционный анализатор сходен с высокоэффективным жидкостным хроматографом без разделяющей колонки (рис. 7.6).

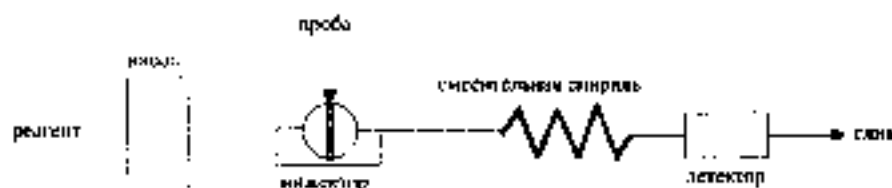


Рис. 7.6. Схема проточно-инжекционной установки в одноканальном проточно-инжекционном анализаторе.

В ПИА обычно используют перистальтические насосы с круговым движением прижимных роликов (см. рис. 7.5). Они позволяют регулировать скорость потока в пределах от 0,0005 до 40 мл/мин. Для ввода пробы используют всасывающие, аналогичные применяемым в ВЭЖХ. Объемы вводимого раствора пробы обычно составляют от 10 до 30 мкл.

Перемещение в растворе реагентов и пробы происходит под действием конвекции и диффузии. Пиковый перемещение при этом обычно не достигается, и сигнал имеет форму пика, а не плато (рис. 7.7).

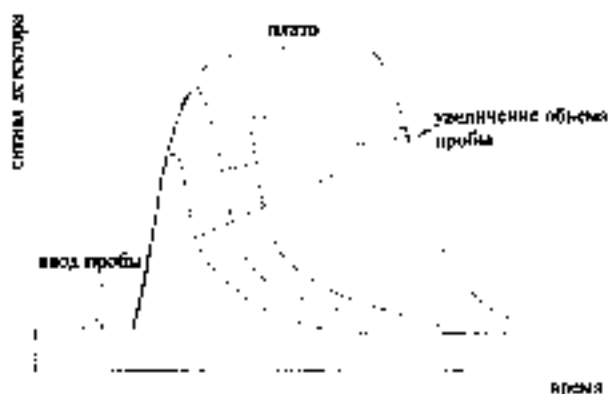


Рис. 7.7. Влияние объема пробы на форму и величину сигнала в ПИА

Обычно детектирование осуществляют фотометрическим методом. Определять содержание вещества можно как по площади, так и по высоте пика. Соответственно способом необходимо приводить и градуировку. В методе ПИА не требуется полного завершения реакции, поэтому производительность метода очень высокая — до 100 и более анализов в час (рис. 7.8).

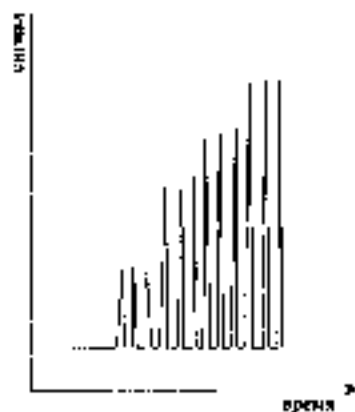


Рис. 7.8. Сигналы детектора при ПИА при возрастающей концентрации. Каждую пробу анализируют сразу.

В жидкостных системах для ПИА используется поток узкие трубки с диаметром, обычно не превышающим 0,5 мм. Скорость потока необходимо устанавливать очень точно, чтобы обеспечить воспроизводимое размывание зон вследствие диффузии. Размывание зон характеризуют величиной дисперсии  $D$ . Она равна отношению концентрации анализируемого раствора  $c_0$  к концентрации  $c$  в максимум пика:

$$D = \frac{c_0}{c} \quad (7.1)$$

Дисперсия, равная единице, соответствует сигналу, имеющему форму плато (рис. 7.7). Это возможно лишь в случае, если в потоке не происходит ни формирования зоны продукта реакции с окружающей жидкостью, ни разбавления анализируемого раствора. Однако, если реагент не содержится в потоке носителя, а выводится дополнительно, то разбавление оказывается неизбежным. Поэтому величины дисперсий в ПИА всегда больше единицы.

При увеличении как длины смесительной спирали, так и скорости потока дисперсия возрастает. При этом вследствие конвекции и диффузии изменяет-

он также форма пика (из исходной прямоугольной она становится размытой) и увеличивается его ширина (рис. 7.9).



Рис. 7.9. Влияние конвекции и диффузии на концентрационный процесс зоны определения вещества и форму сигнала детектора.

В ходе дальнейшего развития ПНА стало возможным двукратно уменьшить объемы анализируемой пробы. Получили распространение и другие методы детектирования: потенциометрический и исследованным ИСС, атомно-эмиссионный с ИСП, атомно-абсорбционный. Перенесение обычной методики химического анализа в приборно-инжекционный вариант, как правило, требует специального дополнительного исследования. Тем не менее в ходе пролонгированного анализа можно осуществить множество видов пробоподготовки (табл. 7.2). В табл. 7.3 указаны некоторые стандартизованные методики анализа, осуществляемые при помощи ПНА.

Таблица 7.2. Виды пробоподготовки, осуществляемые в ходе ПНА

Вид пробоподготовки	Примечание
Установка pH	как правило, требуется всегда
Растворение под действием УФ-излучения или ионизирующего излучения	определение оксалатов, фосфатов
Диализ	анализ окрашенных растворов, отделение матрицы
Отгонка	отделение определяемых компонентов от матрицы
Экстракция, ионный обмен	отделение матрицы, концентрирование
Разбавление	анализ концентрированных растворов

В качестве примера рассмотрим определение анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) — сульфатов и сульфатов — при помощи красителя метиленового голубого (хлорида метилтениония). Эта методика не пользуется для оценки эффективности или биологической очистки сточных вод на очистных сооружениях. Катионный краситель метилтенионий (рис. 7.10) образует с анионными

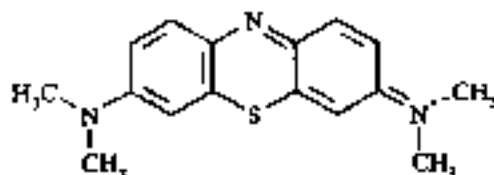


Рис. 7.10. Одна из изомерных форм метиленового голубого — реагента для определения анионных поверхностно-активных веществ.

ПАВ ионный ассоциат, экстрагируемый хлороформом. Его концентрацию можно определить фотометрически при 650 нм.

Таблица 7.3. Методы проточной-инжекционной анализа, включенные в стандарты Германии.

Определяемый компонент	Диапазон концентрации, мкг/л	Метод, реагенты	Стандарт
Аммиак	0,1–10	Пертло (газовая диффузия)	DIN 38405 E 23
Нитриты	0,01–1	реакция Грисса	DIN 38405 D 26
Нитраты	0,1–10	NO-редуктор, реакция Грисса	DIN 38405 H 26
Общий азот	0,02–1	капельная окислительная реакция Грисса	ISO 573 11905
Хлориды	10–500	НУЭ, тиньянат	готовится
Фосфорный ангидрид	0,01–1	4-азидная пиридин	готовится
Сиванды	0,01–1	хлоранн Т, барбитурат	готовится

На рис. 7.11 схематически изображена проточная-инжекционная установка для определения анионных ПАВ. Пробу вводят в поток носителя, представляющего собой дегазированную воду. Реактив реагента (метилдиовый голубой в метаноле при рН 7 — фосфатный буфер) подается отдельным потоком. Органическую фазу (хлороформ) закачивают в поток воды и приводит к равновесию с водно-метанольной фазой, содержащей пробу и реагент, в экстракционной спирали. Органическую фазу отделяют в сепараторе и измеряют сигнал при помощи фотометрического детектора.

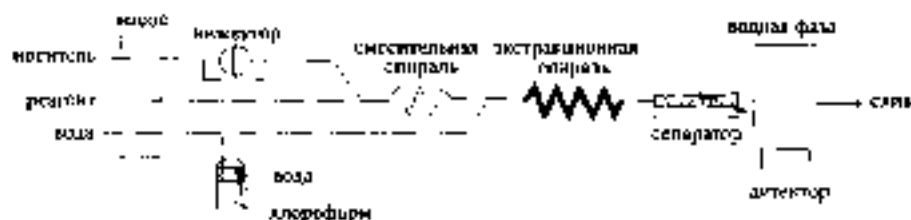


Рис. 7.11. Устройство для проточной-инжекционного определения анионных ПАВ при помощи метилдиового голубого и экстракции хлороформом

Часто возникает вопрос, какой из двух проточных методов — НПА или ППА — использовать для решения той или иной задачи. Как правило, выбор определяется лишь необходимым числом анализов и временем, отводимым для них. Некоторую роль может играть и природа определяемого вещества, а также состав матрицы. В целом метод ППА предпочтительнее для выполнения небольших серий анализов, поскольку в ППА перекастроить оборудование для выполнения другой методики проще, чем в НПА. Для выполнения же большой серии стандартных анализов, а также достижения максимальной возможной автоматизации процесса лучше использовать НПА. Этот метод более пригоден для выполнения возможности выполнения одновременных параллельных анализов при помощи многоканальных анализаторов. Часто метод ППА оказывается и чувствительнее, чем ППА, поскольку сегментация потока газырыками воздуха усиливает



дисперсию и размывание пиков. Однако при использовании предварительного концентрирования, применяемого, например, в виде экстракции хлороформом при определении фиксального индикса, метод ПИА по чувствительности может превосходить НПА.

### Центрифужные анализаторы

Методы проточного анализа НПА и ПИА позволяют, как правило, осуществлять лишь последовательный анализ проб. Если требуемое время анализа достаточно велико как, например в кинетическом методе, то это обстоятельство не позволяет достичь высокой производительности. Поэтому разработаны специальные анализаторы, предназначенные для одновременного анализа целой серии проб. Смешение растворов всех проб с раствором реагента в них производится одновременно. Такие анализаторы находят применение в медицинских лабораториях для выполнения анализа кинетическими методами.

Контрастным принадлежностью подобных устройств в виде центрифуг (рис. 7.12). Держатель для проб имеет форму диска и содержит множество гнезд, расположенных по периметру. Каждое гнездо имеет отсеки для раствора реагента и пробы. Перед началом анализа отсеки заполняют соответствующими реагентами, а затем на короткое время приводят диск во вращение со скоростью около 3500 оборотов в минуту при помощи центрифуги. При этом под действием центробежной силы растворы в каждом гнезде одновременно перемешиваются и поступают в фотометрическую ячейку. Иногда для ускорения перемешивания используют поток воздуха. После этого в каждой ячейке возможно измерить скорость химической реакции при помощи фотометрической индикации любым доступным способом — методом фиксированного времени или по наклону начального участка кинетической кривой (раздел 2.7).

Рис. 7.12. Центрифужный анализатор для одновременного анализа нескольких проб кинетическим методом



Такие анализаторы особенно часто используют для определения ферментов. В отличие от традиционного варианта ферментативных методов, применяемого для определения субстрата, здесь изучают зависимость скорости реакции от концентрации фермента, а не субстрата.

### Элементные анализаторы

В органической химии элементный анализ был и остается одним из основных методов определения состава молекул. Разработаны методики определения всех

элементов, которые могут входить в состав органических веществ. Однако в автоматическом режиме чаще всего определяют лишь важнейшие из них, а именно углерод, водород, азот, а также кислород и серу. В автоматических элементных анализаторах (так называемых СНН-анализаторах) пробу сжигают, образующиеся газы разделяют газо-хроматографическим или адсорбционным методом и определяют, используя обычно детектор теплопроводности (катарометр)

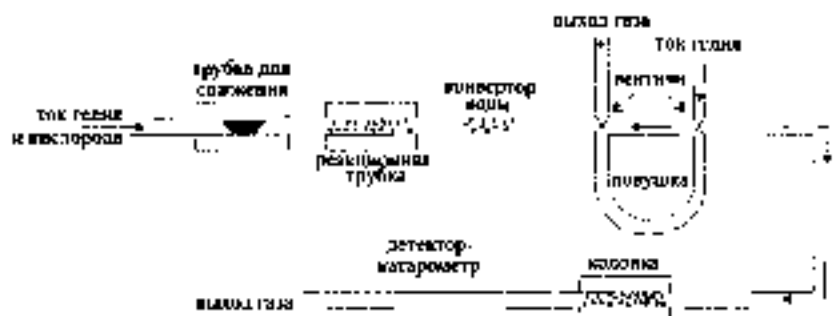


Рис. 7.13. Схема СНН анализатора на основе газохроматографического разделения.

Масса навески пробы составляет 0,1–0,3 мг. Сожжение производится в атмосфере кислорода при 900°C (рис. 7.13). При этом углерод превращается в CO, и частично CO, водород сгорает до воды, а азот высвобождается в форме N<sub>2</sub> или оксидов азота. Газовую смесь пропускают через реактор — трубку, заполненную порошкообразным реагентом (на основе оксида меди) и нагретую до 750°C. В реакторе CO полностью окисляется до CO<sub>2</sub>, оксиды азота превращаются в N<sub>2</sub>, а избыток кислорода удаляется. Далее смесь газов следует через конвертер воды — трубку, заполненную карбидом кальция. При этом вода превращается в ацетилен — вещество, находящееся, в отличие от воды, в газообразном состоянии и при температуре ниже 100°C. Для отделения анализируемой газовой смеси от примесей и других продуктов сгорания не пропускают через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Наконец, ловушку и газовую смесь анализируют методом газовой хроматографии, используя в качестве газ-носителя гелий, а в качестве детектора — катарометр. По окончании анализа на ловушке удаляют конденсат, пропуская через нее ток газа в обратном направлении.

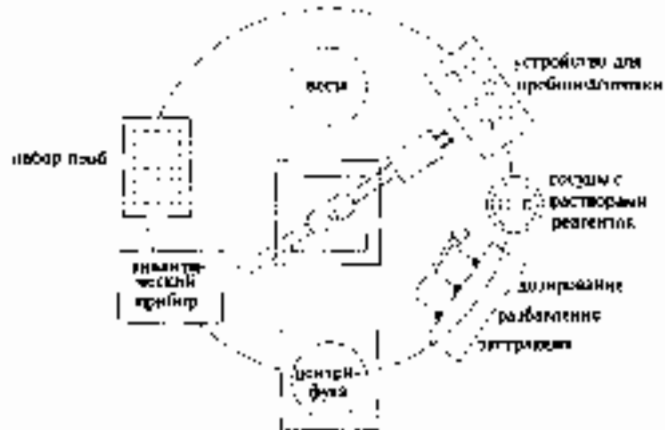
Этим методом невозможно определить кислород и серу. Их определяют отдельно, превращая в диоксид углерода и диоксид серы, соответственно. Для определения кислорода пробу подвергают пиролизу в присутствии платинированного угля, при этом кислород превращается в CO. Далее CO окисляют до CO<sub>2</sub> в реакторе с оксидом меди, как описано выше.

## Лабораторные роботы

Еще одно направление автоматизации процесса анализа — использование лабораторных роботов. Лабораторный робот представляет собой механический манипулятор, устроенный подобно человеческой руке. Он имеет несколько подвижных стержней, аналогичных пальцам, которые приводятся в движение при

помощи системы двигателей и могут перемещаться в различных плоскостях. С помощью таких манипуляторов можно выполнять самые разнообразные механические действия с анализируемой пробой: взвешивание, диспергирование (разбавление), операции пробоподготовки, включая смешение с реагентами, управление измерительными приборами (рис. 7.14). Выполнение всей последовательности операций можно осуществлять программным путем.

Рис. 7.14. Лабораторный робот и его переключение.



Лабораторные роботы широко применяются при манипуляциях с токсичными веществами и пробами неизвестного состава. Так, в производственных лабораториях все чаще анализ органических веществ методом ЯМР выполняется при помощи роботов с тем, чтобы оператор не вступал в непосредственный контакт с известным веществом.

## 7.2. Химические сенсоры

Потребность в разработке химических датчиков (сенсоров) обусловлена многими причинами. Во-первых, сенсоры призваны хотя бы отчасти замечить собой выполнение длительных и трудоемких методов химических методов анализа. Характерным примером может служить тенденция к замене метода фотометрии пламени для определения калия, натрия, лития и кальция в крови на химические датчики на основе ионселективных электродов.

Во-вторых, использование сенсоров неразрывно связано с автоматизацией производственных процессов. Для управления и контроля производства необходимо постоянное измерение количества химических параметров. Наиболее эффективным средством таких измерений непосредственно в технологическом производственном потоке (раздел 7.3) являются химические сенсоры. Для использования на производстве к сенсорам предъявляется много требований. Они должны быть надежны в эксплуатации, иметь большой срок службы и быть устойчивыми к воздействиям высоких и низких температур.

В таких областях, как водное хозяйство, охрана окружающей среды, служба техники безопасности, медицина, необходимо постоянное наблюдение и кон-



троль (мониторинг) целого ряда химических параметров. Примерами самых простых задач такого рода могут служить непрерывный контроль величины pH в мутности питьевых или сточных вод. Для решения этих задач можно использовать стеклянный электрод и оптический сенсор. В ближайшем время, вероятно, увеличится потребность в организациях такого же непрерывного анализа лабораторного контроля за содержанием тяжелых металлов или органических веществ в водах. Соответствующие сенсоры должны не реагировать на ивредные дутьельные вещества, а измерять с приемлемой точностью загрязненности.

В области охраны окружающей среды актуальной задачей является контроль за выбросами из дымовых труб, за содержанием оксидов азота и серы в атмосфере. Очень удобным средством такого контроля могут служить газовые сенсоры (оптические и микрорелектронные). Значительно труднее организовать непрерывный контроль загрязнения почвы или донных отложений. Для этого потребуются сенсоры, способные осуществлять дистанционный анализ твердых тел.

Для оценки общего уровня загрязненности нужны индикаторы, выпускаемые массивными пористыми датчиками, от которых требуется регистрация либо суммарных (за определенный период времени) или максимальных (пиковых) показаний. Для горюдодобывающей промышленности необходимы датчики на карбонильные газы, а для метеорологии — датчики влажности или содержания CO в атмосфере.

В медицине бывает необходимо непосредственно в ходе хирургической операции постоянно контролировать соотношение калия и натрия в отдельно взятой клетке организма, поскольку эта величина является одним из важнейших показателей общего состояния пациента. Роль подобных измерений не сама непрерывно возрастает. Химические сенсоры незаменимы и для контроля за концентрацией в организме лекарственных средств и продуктов их метаболизма, анестетиков. В перспективе подобные задачи призваны решать сенсоры нового поколения, непосредственно в организм. Уже есть примеры использования такого рода сенсоров для определения глюкозы в крови на неинвазивном путем регистрации спектра инфракрасной и ближней ИК области.

## Требования к химическим сенсорам и основные принципы их действия

Официальное определение химического сенсора гласит:

*Химический сенсор — это измерительное устройство, обычно небольшого размера, способное непрерывно измерять концентрации какого-либо компонента в газовой или жидкой среде и преобразовывать химическую информацию в электрический или оптический сигнал.*

Сенсор состоит из химически чувствительного слоя (распознавателя вещества), преобразователя исходной химической информации в электрический или оптический сигнал и устройства регистрации и вывода данных, интегрированного в корпус сенсора. Примером химического сенсора может служить ионселективный электрод. В нем химически чувствительным слоем является твердая или жидкая мембрана, а исходная химическая информация преобразуется в электри-



ческий сигнал — величину потенциала, которую можно измерить при помощи соответствующего измерительного прибора.

К химическим сенсорам предъявляется множество разнообразных требований. Часть из них является общими для любых методов анализа, часть — специфическими. Важнейшие из требований представлены в табл. 7.4.

**Таблица 7.4.** Основные характеристики химических сенсоров и требования, предъявляемые к ним

Характеристика, требование
Чувствительность
Динамический диапазон
Селективность, специфичность
Проживая дрейф
Восприимчивость
Возможность миниатюризации
Механическая устойчивость
Время отклика
Срок эксплуатации
Совместимость с окружающим условием (давление, температура, влажность, радиация, электромагнитное излучение, биосовместимость, стерильность)

Наличие такого множества различных требований означает, что не может быть единой принятой рамки химического сенсора, пригодного для всех случаев. Обзор основных принципов действия химических сенсоров приведен в табл. 7.5. Некоторые из них мы уже обсуждали в главах, посвященных соответствующим методам анализа, поэтому здесь мы остановимся лишь на особенностях реализации этих принципов применительно к сенсорам. Новые принципы, положенные в основу микроэлектронных и оптоволоконных сенсоров, мы рассмотрим подробнее.

**Таблица 7.5.** Основные типы химических сенсоров и принципы их действия

Принцип действия	Тип сенсора
Изменение электропроводности	оксидно-полупроводниковые на основе органических полупроводников
Изменение capacitance	интерферентные электроды твердотельные газоды на основе пористых транзисторов
Изменение силы тока	каптонетрические (датчик Кларка, ферментные, иммуносенсоры, анализ на основе твердых мембран)
Изменение резонансной частоты	пьезоэлектрические или кварцевые поверхностно-акустические
Изменение оптических характеристик	датчики на основе/пропускания, люминесценции, флуоресценции, поляризации дифракции
Термометрические датчики	физикоакустические
Тепловые эффекты	термохимические/калориметрические датчики

## Электрохимические и микроэлектронные сенсоры

### Потенциометрические сенсоры

К потенциометрическим сенсорам относятся ионселективные электроды, рассмотренные ранее в разделе 4.3.

Принцип потенциометрических измерений можно применить и для определения газов таких, как диоксид углерода или аммиак, а также некоторых органических веществ, например мочевины.

### Сенсоры на основе твердых электролитов

Для создания сенсоров можно использовать явление электропроводности многих твердых тел при повышенных температурах. Особенно большое практическое значение имеют оксиды, электропроводность которых обусловлена оксид-ионами. Оксидные структуры напоминают металлическим или окислительно-восстановительные электроды. Основой оксидных электродов служит обычно  $ZrO_2$  с добавками  $CaO$  или  $Y_2O_3$ , вызывающими образование вакансий в кристаллической структуре и тем самым увеличивающими электропроводность. Сенсоры на основе оксида циркония применяются для определения кислорода при высоких температурах — в топливных газах или в черной металлургии (кислородно-конверторный процесс, проходящий при температурах выше  $1000^\circ C$ ).

Зависимость потенциала оксидных электродов от содержания кислорода обусловлена окислительно-восстановительным равновесием



Возможно определение кислорода непосредственно в растворе с использованием оксидных и платиновых электродов. Для определения кислорода в газовой фазе применяют электрод из пористой платины, поры которого заполнены оксидным материалом. В этом случае электродом сравнения служит идентичный электрод, находящийся в камере сравнения — газовой среде с известным содержанием кислорода (обычно это воздух).

В соответствии с уравнением Нернста разность потенциалов между измерительным электродом и электродом сравнения зависит от парциальных давлений кислорода в измерительной камере  $p$  и камере сравнения  $p_0$  как

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_0}{p}. \quad (7.3)$$

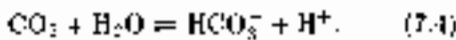
Оксидные электроды используют и для определения содержания кислорода в выхлопных газах автомобильных двигателей. На основе полученных данных производится необходимая регулировка двигателя.

### Газочувствительные сенсоры

В принципиальном отношении газочувствительные сенсоры не представляют собой ничего нового. Основу их конструкции составляет обычная электрохимическая ячейка с селективным электродом и электродом сравнения. Оба электрода погружены во внутренний раствор электролита. Снаружи раствор электролита отделен от анализируемого раствора селективной мембраной (рис. 7.15). Мембрана может быть гомогенной или микропористой и обычно имеет толщину порядка 0,1 мм. Микропористые мембраны изготавливают из гидрофобного полимера — тефлона или полипропилена. Объем пор составляет около 70%, размер — менее 1 мкм. Сквозь такие поры из анализируемого раствора во внутреннюю электродную среду проникают молекулы газа, а молекулы воды и растворенные в ней ионы задерживаются гидрофобной мембраной.

Основой гидрогенных мембран являются силиконовые резины. В такой мембране газ растворяется и диффундирует во внутренний раствор. Для обеспечения как можно более высокой скорости приближения газа к мембране мембраны обычно имеют гораздо меньшую толщину, чем микропористые, порядка 0,02 мм.

Рассмотрим, как работает газовый сенсор для определения  $\text{CO}_2$ . Газ, диффундирующий через мембрану, проникает во внутренний раствор электролита в данном случае это  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ . При этом происходит кислотно-основная реакция:



Поскольку гидробикарбонат-ион находится в большом избытке, зависимость между концентрацией  $\text{CO}_2$  во внешнем растворе и  $\text{H}^+$  во внутреннем растворе близка к линейной. Для измерения концентраций  $\text{H}^+$  можно использовать любой подходящий неспецифичный электрод, например стеклянный. Аналогичным образом можно определять концентрации и других газов, обладающих в водных растворах кислотнo-основными свойствами, например,  $\text{SO}_2$  или  $\text{NO}_2$ . Соответствующие реакции приведены в табл. 7.6.

Таблица 7.6. Газы, для определения которых существует промышленно выпускаемые сенсоры.

Определяемый газ	Реакция во внутреннем растворе	Неспецифичный электрод
$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	pH (стеклянный)
$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$	pH (стеклянный) или $\text{NO}_2^-/\text{HCO}_3^-$
$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	pH (стеклянный)
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	pH (стеклянный)
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Ag}_2\text{S}-\text{HCO}_3^-$
$\text{HCN}$	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Ag}_2\text{S}-\text{HCO}_3^-$
$\text{HF}$	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} = \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{LaF}_3-\text{HCO}_3^-$

Газы, претерпевающие во внутреннем растворе односторонние реакции, мешают определять друг друга. Так, определение  $\text{NO}_2$  с использованием стеклянного электрода мешают  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ , поскольку они, как и  $\text{NO}_2$ , в водном растворе выделяют протон. Однако, если использовать нитрат-селективный электрод, то этого мешающего влияния уже не будет.

В табл. 7.6 приведены и другие примеры определения газов с использованием ИСЭ. Недостатками газовых сенсоров описанного типа являются значительное время отклика и невысокая чувствительность.

### Биокаталитические мембранные сенсоры

Еще одна разновидность сенсоров представляет собой сочетание неспецифичных электродов с биохимическими реакциями, катализируемыми ферментами,



Рис. 7.15. Устройство газочувствительного потенциометрического электрода.

например, преобразование мочевины в аммиак и диоксид углерода. Обратяющиеся в продукты можно определять, в частности, при помощи газочувствительных сенсоров, описанных выше. С помощью биокаталитических сенсоров обычно определяют вещества, представляющие интерес для биологии и биохимии, в том числе достаточно сложные органические молекулы. В биосенсорах можно использовать простые в эксплуатации неспецифические электроды с малым временем отклика. Применение биологических катализаторов (ферментов) обеспечивает высокоselectивное протекание реакций в мягких, с точки зрения величин pH и температуры, условиях при минимальном расходе субстрата.

Чтобы предотвратить потери достаточно дорогого фермента, его иммобилизуют. Иммобилизацию можно осуществлять как непосредственно на поверхности мембраны, так и в специальном слое, покрывающем мембрану.

Примером субстрат-selectивного мембранного электрода может служить электрод для определения мочевины на основе аммоний-selectивного стеклянного электрода. Ион аммония является одним из продуктов реакции гидролиза мочевины, протекающей под действием фермента уреазы:

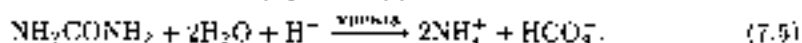


Рис. 7.18. Устройство биокаталитического мембранного сенсора на основе аммоний-selectивного электрода и фермента уреазы

Уреаза иммобилизуется в полиакриламидном слое, нанесенном на поверхность аммоний-selectивного электрода (рис. 7.16). К сожалению, жидкий электрод недостаточно селективен к ионам аммония, поэтому при анализе биологических жидкостей заметны мешающее влияние ионов натрия и калия.

Вместо стеклянного электрода можно использовать газоустойчивый электрод для определения аммиака описанного выше типа. Однако у такого электрода несколько чувствительность, поскольку оптимальные значения pH для протекания ферментативной реакции (около 7) и для определения аммиака (8–9) различаются.

Выпускаемые промышленностью тест-системы для кистовых определений мочевины устроены как проточные реакторы с иммобилизованным ферментом. Раствор пробы пропускают через такой реактор, затем подсчитывают и определяют выделяющийся аммиак при помощи газоувствительного датчика (см. табл. 7.6).

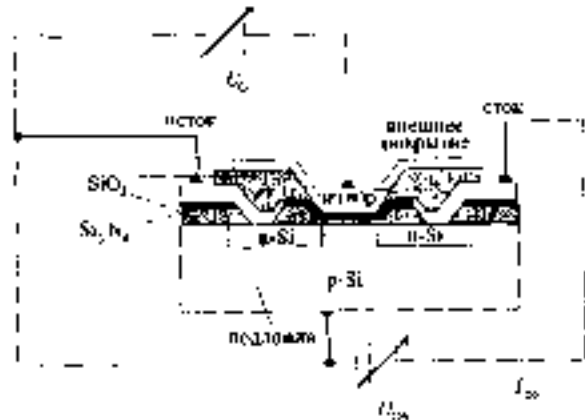
### Сенсоры на основе полых проводящих полимеров

Все рассмотренные ранее типы потенциометрических сенсоров включают чувствительную мембрану, электрический контакт которой с остальными элементами цепи осуществляется посредством раствора электролита. Для усиления и регистрации электрического сигнала в этом случае необходимо отдельное устройство.

Однако возможно интегрирование сенсора и устройства для последующей обработки сигнала в одно целое, если использовать полые проводящие полимеры. Такие сенсоры, впервые разработанные Бергфельдом, называются химическими или

миноритивными полыми транзисторами (ИСНТ). Основой ИСНТ служит известное микроэлектронное устройство — металлооксидный полевой транзистор (рис. 7.17). Он состоит из кремниевой подложки с р-проводимостью, контактирующей с двумя областями из кремния с n-проводимостью. Эти области называются истоком и стоком и посредством металлических контактов (напыленный алюминий) могут быть включены в электрическую цепь. Подложка, сток и исток покрыты слоем изолятора, диоксида кремния. N транзистора, изображенного на рис. 7.17, имеется еще один дополнительный защитный слой из нитрида кремния.

Рис. 7.17. Схема устройства металл-оксидного полевого транзистора.



Если к истоку и стоку приложить напряжение  $U_{DS}$ , то между ними не потечет никакой ток, поскольку в любом случае один из р-п-переходов — между истоком и подложкой или подложкой и стоком — окажется запертым. Однако полевой транзистор содержит еще один электрод, называемый затвором. Он отделен от подложки изолирующим слоем из диоксида кремния.

Если приложить напряжение к затвору и подложке  $U_{GS}$ , то в канале (слое подложки между истоком и стоком) возникает линейчатое поле. Под его воздействием между истоком и стоком начнет протекать ток  $I_{DS}$ . Величина этого тока зависит от приложенного напряжения  $U_{GS}$ , причем вполне измеримый ток будет наблюдаться даже при очень малых значениях  $U_{GS}$ . В то же время, поскольку затвор отделен от подложки слоем диэлектрика, ток между затвором и подложкой пренебрежимо мал. Полевые транзисторы очень удобны как высокоомные входы вольтметров для потенциометрических измерений и часто используются так в качестве усилителей. Зависимость силы тока  $I_{DS}$  в цепи исток-сток от напряжения  $U_{GS}$  называется вольт-амперной характеристикой полевых транзистора.

Для создания селективного электрода на основе полевого транзистора достаточно заменить слой  $SiO_2$ , отделяющий затвор от подложки, на соответствующую ионселективную мембрану (рис. 7.18). Контакт в этом случае осуществляется посредством обычного электрода сравнения. В присутствии иона, к которому чувствительна мембрана, ее потенциал изменяется. Напряжение  $U_{GS}$ , подаваемое на затвор, составляет с напряжением, возникающим на мембране. Это

приводит к параллельному сдвигу вольтамперной характеристики транзистора на величину, равную изменению потенциала мембраны. В идеальном случае для однозарядного иона величина этого сдвига в соответствии с уравнением Нернста составляет 59 мВ при изменении концентрации иона в 10 раз (рис. 7.19).

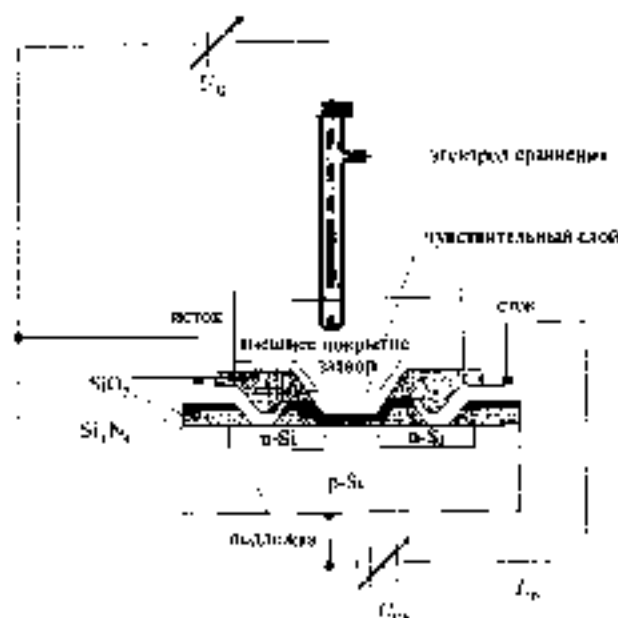


Рис. 7.18 Сенсор на основе мембранного полевого транзистора (ИСПТ)

На практике при потенциометрических измерениях с использованием ИСПТ обычно схему тока в цепи истока-сток поддерживают постоянной, изменяя для этого соответствующим образом напряжение на затворе. Это изменение напряжения линейно связано с логарифмом активности потенциалопределяющего иона в соответствии с уравнением Нернста.

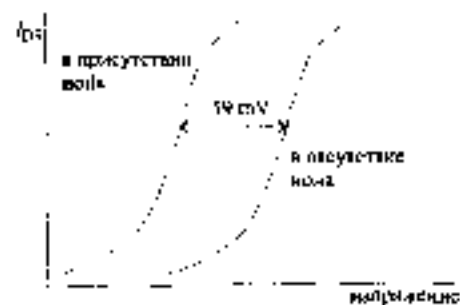


Рис. 7.19 Вольтамперные характеристики ИСПТ. Смещение кривых определяется суммой внешнего напряжения  $U_g$  и потенциала мембраны.

Впервые ИСПТ были применены для измерения pH. Для этого в качестве чувствительного слоя в принципе возможно использовать даже слой  $Si_3N_4$ , уже применяющийся в стандартных полевых транзисторах, однако в этом случае чувствительность невелика. Теоретическая нернстовская величина наклона градуировочной зависимости достигается при использовании слоя  $Ta_2O_5$ . Другие примеры применения полевых транзисторов для определения различных веществ — ковалентов, ферментов и антител — приведены в табл. 7.7. Принципиально возможно использование в полевых транзисторах ион-

селективных мембран (см. Типы, приведенных в таблицах ИСО). Это обеспечивает возможность к созданию разнообразных микроэлектронных сенсоров.

Таблица 7-7. Примеры химически селективных полупроводниковых транзисторов

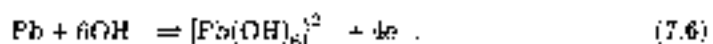
Тип	Затвор	Определяемые вещества
Полупроводниковые ИС	Pn	H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CO
Нонселективные	TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BN Галванические мембраны - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> карбонистые	H <sup>+</sup> NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>
Ферментные	гель, полимер или органический жидкий фермент	пенициллин, аспирин, сахароза
Кремниевые	акриловый или диоксид	алюминий

Принцип действия ферментных сенсоров такой же, как и у рассмотренных ранее амперометрических сенсоров (таблица 7.6) обычных ИСО. Одним из примеров известных методов анализа может служить радиометрический анализ (раздел 3.6).

В ходе разработки особо миниатюрных сенсоров на базе полупроводниковых транзисторов порой возникает ряд неожиданных проблем. В элементах микроэлектронной техники некоторые свойства очень чувствительны к воздействию окружающей среды, и при изготовлении серийных изделий их необходимо изолировать слоем оксидного или керамического материала. Для создания сенсоров эти слои необходимо удалять. Однако в этом случае показания сенсоров часто оказываются очень нестабильными, сильно зависящими от атмосферной влажности, колебаний температуры или выделений различных видов излучения. Причина состоит в том, что при таких малых размерах начинают сказываться факторы, которые при работе с изделиями большего размера пренебрежимо малы. В частности, это могут быть эффекты, связанные с поверхностным натяжением, явлениями диффузии, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, квантовомеханическими туннельными эффектами.

### Амперометрические сенсоры

Применение амперометрических измерений для создания химических сенсоров нам уже известно на примере амперометрического датчика Кларка для определения кислорода (раздел 4.4). В нем используется рабочий электрод - катод - из платины в паре с серебряным анодом. Можно использовать и электроды из других материалов - например, рабочий серебряный электрод в паре со свинцовым анодом. Электролитом в этом случае служит раствор гидроксида калия. На серебряном катоде происходит восстановление кислорода, а на свинцовом аноде - окисление свинца.



Преимущество такого сенсора перед датчиком Кларка в том, что продукт анодной реакции - гидроксокомплекс свинца - растворим в воде и не отравляет электрод. В случае же датчика Кларка продуктом анодной реакции является нерастворимый хлорид серебра, осаждающийся на электроде.



Известны амперометрические сенсоры и для определения других газов. В частности, на предприятиях по лакированию автомобилей широко используют безмембранные сенсоры для определения свободного хлора, а в составе средств защиты шахтеров входит датчик на оксид углерода. При превышении предельно допустимой концентрации он автоматически подает сигнал тревоги. Однако по основным своим характеристикам все эти сенсоры уступают датчику Кларка.

Датчик Кларка в сочетании с ферментными мембранами может использоваться для определения различных субстратов. Мы уже упоминали (раздел 4.4) о возможности определения глюкозы при помощи глюкозооксидазы. Аналогичным образом можно определять галактозу с помощью галактозооксидазы или мочевины с помощью уреаказы.

### Кондуктометрические сенсоры

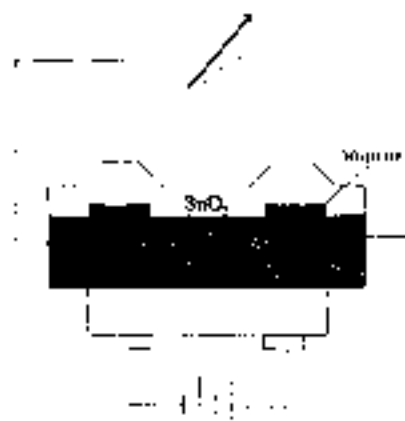


Рис. 7.20. Устройство газовой сенсора на основе  $\text{SnO}_2$

В основе работы целого ряда газовых сенсоров лежит принцип измерения электропроводности. Наиболее известны сенсоры на основе оксидных материалов с электронной проводимостью (n-типа) —  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . На рис. 7.20 показано устройство сенсора с чувствительным слоем из  $\text{SnO}_2$ . В основе действия подобных сенсоров лежит тот обстоятельство, что на поверхности чувствительного слоя всегда адсорбируется кислород. При контакте с газом, обладающим восстановительными свойствами, адсорбированный кислород взаимодействует с ним. При этом электропроводность оксидного слоя изменяется.

Таким образом, подобные сенсоры являются неселективными датчиками для определения газов-восстановителей —  $\text{H}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и других. Они могут использоваться и как датчики на кислород. Такие сенсоры отличаются исключительной простотой устройства. Наличие электронной проводимости используется и в так называемых лежестеренных сенсорах. Сенсоры этого типа конструктивно выполнены в виде двух параллельных стержней. Каждый стержень покрыт тонким слоем органического полупроводника — обычно фталоцианина или его комплекса с каким-либо ионом металла (к числу таких комплексов относятся, в частности, гемин и хлорофилл). Варьируя природу центрального атома, можно создавать сенсоры для определения различных газов —  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и других.

### Оптические сенсоры

Развитие оптических сенсоров началось с появлением световодов для передачи излучения видимого диапазона. В настоящее время уже существуют оптоволоконные световоды и, соответственно, оптические сенсоры также для УФ-

ближней и средней ИК-области спектра. Наряду с оптоволоконными разрабатываются и сенсоры на основе плазменной оптики.

В основе действия оптических сенсоров лежит зависимость той или иной оптической характеристики от концентрации вещества. С технологической точки зрения различают три поколения оптических сенсоров. Оптические сенсоры первого поколения служат, по существу, лишь устройствами для прямой связи с измерением вещества, характеризующихся традиционными широко используемые в химическом анализе оптические явления: поглощение, рассеяние, ослабление, преломление света, флуоресценция. Сенсоры второго поколения используют те же явления в сочетании с химическими реакциями. Их уже можно считать системами распознавания химических веществ (хеморесепторы). В основе оптических сенсоров третьего поколения лежат новые принципы действия и оптические явления, не имеющие аналогов в традиционных методах анализа: образование поверхностных волн, интерференция, поляризация света.

### Оптические сенсоры первого поколения

Простейший оптический сенсор представляет собой оптическую измерительную ячейку, соединенную с фотодетектором посредством световода — волоконно-оптического кабеля. Таким способом можно непосредственно измерять интенсивность окраски растворов или их флуоресценцию, например, для оценки загрязненности природных вод органическими веществами.

Рассмотрим сначала некоторые общие принципы, на которых основано использование оптических кабелей в качестве световодов. Волоконно-оптический кабель изготовлен из стекла, кварца или пластмассы и имеет диаметр от 0,05 мм до 1,6 см. Свет может передаваться как посредством одного-единственного волокна, так и по целому пучку волокон. Эти волокна могут быть расположены как случайно, так и в определенном порядке, например, при передаче цельного изображения. Передача изображения по световодам широко используется в медицине при исследовании внутренних органов.

Ход лучей в волоконном кабеле изображен на рис. 7.21. В зависимости от угла падения луча часть света отражается от границы раздела сердцевинки и оболочки, а часть проходит. Для обеспечения полного отражения света вдоль всего световода угол падения  $\theta$  должен составлять определенную величину, называемую предельным углом и зависящую от соотношения показателей преломления сердцевинки  $n_1$  и оболочки  $n_2$ . При этом показатель преломления сердцевинки должен быть больше, чем оболочки. Часто в качестве материала сердцевинки и оболочки используют стекло с показателями преломления 1,6 и 1,5, соответственно. Для работы в средней ИК-области используют другие материалы, например, халькогенидные стекла



Рис. 7.21. Отражение света от стенок световода.

(As-Sb-Te) или поликристаллические сплавы оксидов серебра, нанесенные в диаметре 2-20 мкм. Показатель преломления сердцевинки полимерного волокна, состоящего из 75% ArSe и 25% ArCl, составляет 2,21. Материалом оболочки служит полимер с показателем преломления 1,5.

С увеличением предельного угла и соответственно предельного  $n_1$  и  $n_2$  главной важной характеристикой оптического волокна, называемая численной апертурой  $NA$ :

$$NA = \sin \theta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (7.7)$$

Чем больше численная апертура, тем шире может быть входной конус светового потока.



многомодальное оптическое волокно

Вдоль световода луч света может распространяться по различным траекториям, называемым модами. Чаще всего используют многомодальным световоды. У таких световодов показатель преломления материала сердцевинки однородный, а на границе с оболочкой он скачкообразно изменяется. Существуют и *одномодальные* световоды. Они характеризуются очень тонкой сердцевинкой и достаточно толстой оболочкой — толщиной по меньшей мере в 10 раз больше диаметра сердцевинки. Траектория распространения луча вдоль такого световода близка к линейной. По таким световодам можно передавать только хорошо сфокусированные потоки света, например, генерируемые лазерами. В лабораторной практике одномодальные световоды используют главным образом лишь для интерферометрических измерений.

Световод для соединения с измерительным прибором — спектрометром или фотометром — имеет форму Y-образного кабеля (рис. 7.22). Свет, падающий от источника, посредством оптического кабеля достигает анализируемого раствора и при помощи отражателя (зеркала) попадает в другой кабель и поступает к фотометру. Длина оптического пути в этом случае вдвое больше, чем расстояние от конца кабеля до зеркала.

Возвращенный кабель играет лишь роль переносчика света от источника излучения к приемнику. В качестве промежуточной могут использоваться различные устройства — например, фотодiodы или оптоэлектронные элементы индикации. Источниками света могут служить вакуумно-дуговые светодиоды.

Возвращенный кабель играет лишь роль переносчика света от источника излучения к приемнику. В качестве промежуточной могут использоваться различные устройства — например, фотодiodы или оптоэлектронные элементы индикации. Источниками света могут служить вакуумно-дуговые светодиоды.

Примеры применения инициально-оптических генераторов первого поколения приведены в табл. 7.8. В то время как, например, фотометрические титрования с применением фотоэлектрических генераторов достаточно легко осуществлять на практике, техническая реализация непрерывного слежения за производственными процессами для обеспечения природной воды требует применения достаточно сложных устройств. Не-

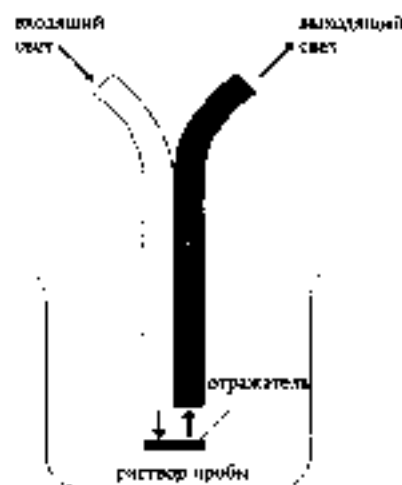


Рис. 7.22. Оптический сенсор первого поколения для измерения оптической плотности раствора.

техническая реализация непрерывного слежения за производственными процессами для обеспечения природной воды требует применения достаточно сложных устройств. Не-

посредственный контроль, основанный на измерении одной из природных вод можно осуществлять путем измерения флуоресценции. При этом измеряется лишь суммарное количество люда без определения отдельных компонентов. Кроме того, следует иметь в виду, что далеко не все промышленные загрязнители способны флуоресцировать. Можно использовать и метод комбинационного рассеяния света с применением лазерных источников возбуждения. В этом случае возможно определение загрязняющих веществ при их содержании порядка нескольких частей на миллиард на удалении до 1000 м.

Таблица 7.8. Области применения оптических сенсоров широко спектра

Определяемое вещество	Оптическая характеристика	Области применения
Ионы металлов	поглощение при 630 нм	цветная металлургия
Органические вещества	флуоресценция	контроль природных вод
С-моллюки	диффузное отражение при 610–750 нм	металлургия
Газы (газоустойчивые)	поглощение в ближней ИК-области	неизвестна

### Сенсоры с системами распознавания

Многие вещества не обладают свойствами, позволяющими определять их путем непосредственного измерения какой-либо оптической характеристики. В этом случае нужны системы химического распознавания, или хеморецепторы — устройства, изменяющие свои оптические характеристики (например, окраску) в присутствии определяемого вещества. Необходимый для этого реагент химически «связывают» или каким-либо иным образом иммобилизуют на твердой поверхности (рис. 7.23). Иммобилизацию можно осуществить путем сорбции на ионнообменной смолле, при помощи желатина или другого полимерного слоя либо просто поместив раствор реагента в небольшой сосуд, отделенный от внешнего раствора мембраной.

Первые оптические сенсоры второго поколения, называемые также *оптробажи*, применяются для определения pH. Рассмотрим устройство такого сенсора. На конце Y-образного кабеля находится иммобилизованный кислотно-основной индикатор. Например, феноловый красный в полиакриламидном геле. Изменение окраски реагента в зависимости от pH можно контролировать путем измерения оптической плотности с использованием зеркала, как описано в предыдущем разделе.

Чтобы сенсор был обратим, необходимо, чтобы была обратима реакция, лежащая в основе его действия. Рассмотрим простейший пример равновесия с участием определяемого вещества в растворе (или газовой фазе)  $\bar{A}$  и иммобилизованного реагента  $\bar{B}$ :

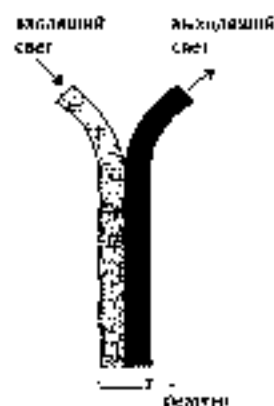


Рис. 7.23. Оптический сенсор второго поколения с иммобилизованным реагентом

Выражение константы этого равновесия записывается следующим образом:

$$K = \frac{\overline{AR}}{[A]\overline{R}} \quad (7.9)$$

В соответствии с законом Ламберта Бера величина оптической плотности продукта реакции  $\overline{AR}$ , измеряемая сенсором, прямо пропорциональна его концентрации в кювете равна

$$\overline{AR} = K[A]\overline{R} \quad (7.10)$$

Примем для простоты, что концентрация вещества в растворе равна общей концентрации определяемого вещества:  $[A] = c_d$ . Концентрация свободной формы иммобилизованного реагента  $\overline{R}$  равна разности его общей концентрации и концентрации продукта реакции:  $\overline{R} = c_d - \overline{AR}$ . Подставляя эти концентрации в уравнение (7.10), получаем следующее выражение зависимости  $\overline{AR}$  от концентрации определяемого вещества:

$$\overline{AR} = \frac{Kc_d c_n}{1 + Kc_d} \quad (7.11)$$

Величины  $K$  и  $c_n$  можно считать постоянными. В этом случае график зависимости концентрации продукта реакции в иммобилизованном слое и, следовательно, сигнала сенсора от концентрации определяемого вещества имеет вид, изображенный на рис. 7.24.

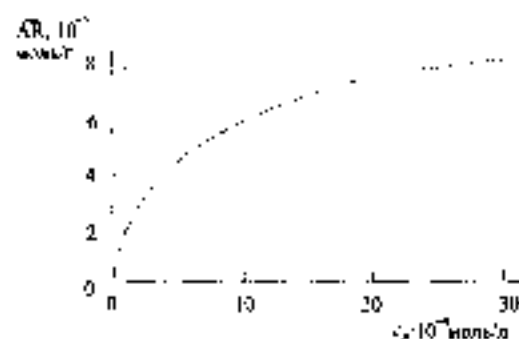


Рис. 7.24. Нелинейная зависимость между показанием оптического сенсора с иммобилизованным реагентом  $\overline{R}$  и концентрацией определяемого вещества. Для расчета использованы значения  $c_n = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $K = 1580$  л/моль.

Нелинейный характер градуировочной зависимости сам по себе не является принципиальным препятствием для ее использования, тем более с применением современных компьютерных методов обработки данных. Однако в этом случае точность определения уменьшается. Поэтому, как правило, стараются использовать лишь начальный, приближенно линейный, участок. Его протяженность, тем больше, чем больше константа равновесия реакции. В отличие от традиционных оптических методов, где стараются использовать реакции с малыми значениями констант равновесия, для опторов целесообразно применять реакции

Общий вид градуировочной зависимости, приведенной на рис. 7.24, весьма типичен для оптических сенсоров в широком диапазоне. Его можно считать линейной лишь при достаточно малых концентрациях определяемого вещества, и именно, при  $Kc_d \ll 1$ , т. е.  $c_d \ll 1/K$ . С увеличением концентрации наблюдается углубление градуировочной зависимости и, наоборот, выщелчение — достижение предельного значения. При достижении насыщения использование сенсора невозможно, так как оптическая плотность перестает зависеть от концентраций определяемого вещества.



с меньшими величинами констант с тем, чтобы расширить диапазон определяемых содержаний.

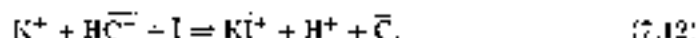
Одним из способов иммобилизации реагента является его **химическое связывание** на поверхности светодиода. Ковалентное связывание реагента характеризуется высокой прочностью. При этом исключается его вымывание. Для осуществления химического связывания необходима, чтобы как на поверхности светодиода, так и в молекуле реагента имелись необходимые функциональные группы. Их создают путем химической модификации. В качестве носителя используют стекла, силикаты, полимерные материалы, обычно природного происхождения — целлюлозу, декстран, агарозу. Можно использовать и синтетические полимеры, в частности, полиакриламид. Примеры модификации поверхности носителей для химической иммобилизации реагентов приведены в табл. 7.9. Технологии химического закрепления реагентов на поверхности достаточно хорошо обработаны и используются, в частности, в хроматографии для модификации неподвижных фаз.

Таблица 7.9. Примеры химической иммобилизации реагентов для оптических сенсоров

Исходный носитель	Модифицированный носитель (функциональные группы)	Реагент для иммобилизации	Возможно действие с соединением
Целлюлоза	аминогруппы	бромиды, галогениды	карбонильные, сульфогруппы
Стекло, силикатная керамика	карбоксамидо-аминопропан-амины	хлоридная кислота, 2-аминопропан-1-триэтиламин	амины, карбонильные кислоты, альдегиды
Полиакриламид	карбоксамиды	триэтиламин-никель-ионы, свободные щелочи и кислоты	мультиметаллы, амины, бифенилы

Оптические сенсоры второго поколения применяют не только для определения pH. Существует множество вариантов для определения различных катионов и анионов (табл. 7.10). В основе их действия заряд с анионными петлюшками (шире — мембранами) света может лежать, например, флуоресценция. Промышленность флуоресцентных сенсоров состоит в их высокой чувствительности. Чувствительность можно дополнительно повысить, используя мембраны не только излучения, поскольку интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна интенсивности источника.

Использование двойных мембран в основе действия ионселективных электродов, привело к созданию ионселективных оптоэлектродов. Одной из возможных идей состоит в иммобилизации мембран (обычно поливинилпирролидоновых, как и для ионселективных электродов), содержащих наряду с ионофорами — веществом, ответственным за комплексообразование с определяемым ионом, — также хромофора, т. е. вещества, ответственного за изменение окраски. Так на ионселективном оптоэлектроде для определения калия существует следующее сложное ионобалансное равновесие:



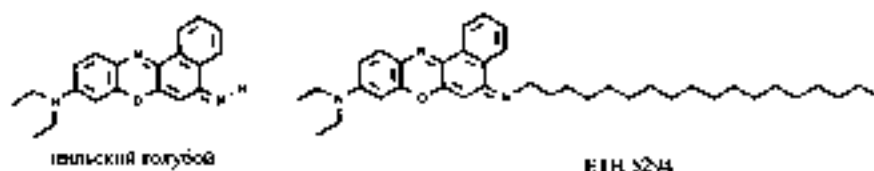
где  $HC^{\ominus}$ ,  $C^{\ominus}$  — протонированная и депротонированная формы хромофора в фазе мембраны.

$I$ ,  $KI^+$  — ионофор и его комплекс с катионом в фазе мембраны

Таблица 7.10. Электрохимические сенсоры (оптроды) с иммобилизованными реагентами

Определяется	Реагент/носитель	Принцип измерения
pH	хинин/красный/ацетилцеллоулоза	поглощение
pH	флуоресцеин/минн/стекло	флуоресцирование
$\text{CO}_3^{2-}$	50% (им. жидр. фтор/карбон) в геле	флуоресцирование
$\text{Al}^{3+}$	морин/целлоулоза	флуоресценция
$\text{K}^+$	валинилацетил/индигосиний/голубой/ПВХ	поглощение
$\text{Cl}^-$	флуоресцеин/м-валидиин/серебрян	флуоресцирование
влажность	$\text{CoCl}_2$ /желатин	поглощение
$\text{O}_2$	акрифлавин/силикагель	флуоресцирование
NH <sub>3</sub>	цианин/карбон/ацетилцеллоулоза на стекле	поверхностные волны
альбумин	бромкрезоловый зеленый/целлофан	поглощение

В качестве ионофора можно, как и в лотексмометрии, использовать поливинилпирролидон. Хромофором может служить краситель индигосиний голубой или запатентованное вещество EPH 5294, синтезированное проф. Симмонс в Цюрихе:



Достоинством оптродов этого типа является широкий динамический диапазон концентраций, сравнимый с таковым для кондуктивных электродов. Для создания оптродов можно использовать широкий ассортимент ионофоров, как в жидком, так и в твердом состоянии.

### Оптроды третьего поколения

Оптроды третьего поколения основаны на использовании жидких оптических ячеек. Одно из них имеет название *поверхностная плазменная волна* и представляет в частном случае явление отражения света при его падении на границе раздела оптических сред. С этим явлением мы уже сталкивались при обсуждении метода ИК-спектроскопии с наружным падающим внутренним отражением.



Рис. 7.25. Оптический сенсор, использующий явление поверхностных световых волн.

Рассмотрим оптрод третьего поколения, предназначенный для определения аммиака (рис. 7.25; см. также табл. 7.10). Он представляет собой тонкое стеклянное волноводное волокно, покрытое слоем красителя, изменяющего свою окраску в присутствии аммиака. Если пустить луч света под малым углом к оси

отряда, то он испытывает многократное (до 600 раз) полное отражение. При каждом таком отражении часть света поглощается. Измеряемая величина общего поглощения зависит от оптических характеристик кристалла и, следовательно, от содержания аммиака.

Ряд других оптических сенсоров упомянут в табл. 7 III.

По сравнению с электрохимическими сенсорами оптические сенсоры обладают рядом достоинств.

Использование оптических сенсоров позволяет в принципе регистрировать весь оптический спектр и, таким образом, получить значительно больше информации.

Оптические сенсоры не подвержены воздействию электрических шумов.

При использовании оптических сенсоров обычно не требуется применение дополнительных устройств, подобных электроду сравнения.

Фаза, содержащая реагент, легко может быть заменена. В связи с этим получили распространение одноразовые оптические сенсоры.

Оптические сенсоры имеют и ряд недостатков.

— Они подвержены помехам со стороны дневного света. Эти помехи можно предотвратить, если использовать дуплексную (модуляционную) источник излучения. Очень удобными источниками пульсирующего излучения могут служить светодиоды.

Срок службы оптических сенсоров может быть невелик из-за вымывания реагента.

— Оптические сенсоры имеют, как правило, узкий динамический диапазон (см. уравнение (7.11)). Исключения составляют высокочувствительные отряды.

## Термические (калориметрические) сенсоры

Действие некоторых газовых сенсоров, называемых калориметрами, основано на измерении тепла, выделяющегося в результате каталитической реакции. Чувствительный элемент такого сенсора представляет собой коралек стеклообразной керамики, помещенный на подложку из платиновой проволоки и покрытый каталитически активными слоями Pt или Pd (рис. 7.26). На поверхности такого слоя адсорбируется атмосферный кислород. Если на поверхность каталитически активного слоя попадают молекулы горючих газов, например CO или C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, то они каталитически окисляются.



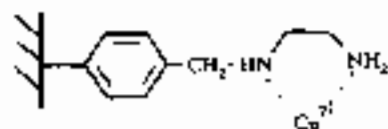
Рис. 7.26. Схема устройства пеллистора с каталитически активными слоями Pt или Pd.





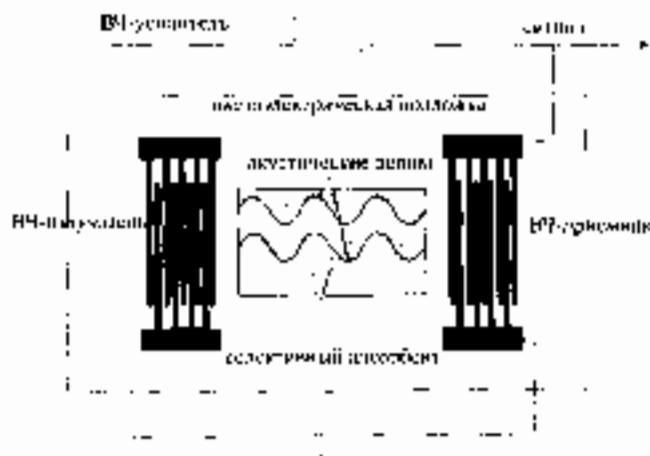
жит высокочувствительными приборами. Выбор возможных адсорбентов для определения различных веществ очень широк. Например, фосфорорганические соединения можно определять при помощи комплексов меди с диаминами, химически закрепленных на поверхности полимера (см. рис. 6боку).

Такой сенсор является облучаемым. Он позволяет детектировать дивизопропилметилфосфонат при содержаниях до 20 частей на миллиард. Пьезоэлектрические сенсоры можно применять для непрерывного контроля за содержанием вредных газов или радиометрично в атмосфере.



Более чувствительны гравиметрические сенсоры, основанные на изменении поверхностных акустических волн. Их резонансная частота существенно выше, чем у кварцевых пьезоэлектрических резонаторов, и составляет около 1 ГГц. Соответственно, нижняя граница измеряемых масс меньше и находится уже в фемтограммовой ( $10^{-15}$  г) области. Схема резонатора на поверхностных акустических волнах изображена на рис. 7.28. Между двумя парами электродов — излучателем и приемником высокочастотного электромагнитного излучения — расположена кварцевая или диэлектрическая пластина (подложка) с нанесенным на нее слоем адсорбента. При облучении пластины импульсом электромагнитного излучения с резонансной частотой возникает обратный пьезоэлектрический эффект — механические колебания пластины, распространяющиеся в ее приповерхностном слое (поверхностные акустические, или поверхностные волны). Как и для кварцевых пьезоэлектрических резонаторов, резонансная частота зависит от массы пластины. В результате адсорбции определяемого вещества на слое адсорбента масса пластины изменяется, что можно зарегистрировать по изменению резонансной частоты колебаний.

Рис. 7.28. Газовый сенсор на основе диэлектрических поверхностных акустических волн. Импульсное электромагнитное излучение на длине волны  $\lambda/2$  с амплитудой  $U_0$  и частотой  $\nu_0$  позволяет определять до 5 частей на миллиард на миллиард.



## Многоканальные сенсоры

Все рассмотренные типы сенсоров обладают, как правило, достаточно высокой селективностью. Однако же желательнее создавать комплексные сенсоры, обладающие

явление для большинства химических сенсоров, использующих лишь одну канал информации (длина волны, потенциал, сила тока, резонансная частота). Селективность можно повысить, если осуществлять одновременную регистрацию сигналов по нескольким информационным каналам.

Простейшим способом создания многоканальной сенсорной системы является объединение отдельных сенсоров и массивов. Например, можно объединять несколько различных электрохимических датчиков и использовать их как единое целое. Массив сенсоров на основе пассивных трианглов с чувствительными слоями различной структуры можно включить в одну общую электрическую цепь. 16-элементный массив из полупроводниковых сенсоров (в форме диодной линейки) для одновременной регистрации излучения в широком спектральном диапазоне мы уже неоднократно упоминали ранее.

Для обработки информации, поступающей от многоканальных сенсоров, применяют методы многокомпонентного анализа, описанные в разделе 6.3.

До сих пор основным направлением развития сенсорной техники являлись создание сенсоров, чувствительных к индивидуальным химическим соединениям. При этом, как правило, старались просто реализовать в сенсорном варианте имеющиеся наработки в области традиционных лабораторных методов анализа. При таком подходе, например, для оценки качества вина определяли содержание множества его отдельных компонентов, а затем из полученных данных выводят суммарный результирующий показатель. Однако, вероятно, было бы более целесообразно поступить по-другому: попытаться создать некий вкусовой сенсор, действующий подобно системе восприятия вкуса у человека и оценивающий суммарное качество вина непосредственно. Аналогичные проблемы возникают и при анализе объектов окружающей среды, когда требуется, например, оценить суммарную степень загрязненности вод тяжелыми металлами или органическими веществами. Создание интегральных сенсоров такого рода сейчас еще только планируется. Для их массового использования необходимо будет создать соответствующую нормативную базу, что также представляет собой достаточно непростую задачу.

### 7.3. Автоматизированный контроль производственных процессов

Аналитический контроль производственных процессов предполагает постоянное слежение за изменением различных физических и химических параметров в течение времени — в потоке жидкости, газа или тупучего материала, в ходе химической реакции. Необходим бывает и непосредственный анализ твердых образцов, например, для контроля качества осадков в металлургии. Как правило, химические компоненты объектов производственного анализа бывают известны заранее. Поэтому основное содержание производственного анализа составляет количественный анализ. Задачи качественного анализа довольно ограничены и сводятся главным образом к установлению самого факта появления в анализируемом объекте какого-либо нового, неизвестного вещества.

В данной книге мы уже рассмотрели все основные методы химического анализа. Поэтому у читателей может возникнуть вопрос: зачем же отдельно обсу-



жидкая испаривание этих методов применимы к производству? Однако дело в том, что условия промышленного производства предъявляют к методам анализа целый ряд новых, дополнительных требований. Важнейшие из них состоят в следующем.

Методы производственного анализа должны быть достаточно экспрессивны, т. е. выполняться за короткое время.

Для выполнения анализа следует использовать значительный флекс (жесткость по сравнению с анализом в классической лабораторной методике), а также простоту и компактность оборудования.

Поскольку важнейшим результатом должна быть весьма высокая — особенно в тех случаях, когда речь идет об определении достаточности дозирования продукта (в металлургии, полимерной промышленности, тонком органическом синтезе).

Необходимая аппаратура должна обладать повышенными *функциональными* и эксплуатационными свойствами по отношению к воздействию таких типичных производственных факторов, как вибрация, запыленность, электрические и магнитные поля.

Важнейшие методики анализа должны быть осуществимы непосредственно в системах *производственного процесса*, который, как правило, в области аналитической химии обладает *жесткой квалификацией*, чем специалисты.

Обычно требования предъявляются к *пробоприбору* и *пробоподготовке*. Чаще всего лабораторные приемы, применяемые для этих целей, терпеть в производственных условиях оказывается невозможно. Объекты анализа могут иметь очень высокую температуру, находиться под высоким давлением, представлять собой перетачиваемый порошок, существовать вблизи к зернистым или пыльным газам, частиц, химических веществ и т. д. или радиационные материалы.

Этот перечень можно продолжать и далее. В производственном анализе применяются весьма методический уровень аналитической химии, начиная от методов, выполняемых непосредственно на месте производства, в конечном счете, которые выполняются в специализированных лабораториях.

## Способы осуществления производственного анализа

Существует множество способов организации и выполнения производственных анализов. Среди них способы, которые условно можно назвать «в лаборатории», «на месте», «на линии», «в потоке», а также «бесконтактный».

Способ анализа «в лаборатории» с организационной точки зрения ничем принципиально не отличается от уже известной нам процедуры выполнения лабораторных анализов. Пробу отбирают из производственного потока, и отправляют в централизованную лабораторию, где ее и анализируют любым доступными методами. Такой способ обычно применяют тогда, когда необходимы методы,

требованиям сложного дорогостоящего оборудования: хромато-масс-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия и НСР. В этом случае способ анализа в лабораторных условиях автоматизируется, поскольку дорогое оборудование постоянно загружено. Высокая квалификация специалистов, проводящих анализ, методическая корректность выполняемых операций и исправное состояние оборудования, примененные меры контроля качества, гарантируют достоверность получаемых результатов. Недостатком же такого способа является недостаточная длительность анализа. Выпавшие из анализа можно обнаружить, если для предотвращения проб использовать автоматическую систему, однако это сопряжено с дополнительными затратами. Анализ в лабораторных условиях, как правило, производят лишь при запуске нового производства, отработке технологического регламента и в ходе производственных исследований.



«в лаборатории» — «на месте»

Способ анализа «на месте» существенно приближен к условиям производства. В этом случае также отбирают пробу исследуемого материала, однако анализ выполняется уже непосредственно в производственном помещении при помощи достаточно простого оборудования, например, фотометров. Достоинства такой организации заключаются в сокращении времени анализа, увеличении производительности для контроля за ходом производственного процесса и использовании более простой и дешевой аппаратуры. Однако на практике реализовать такой способ анализа не всегда возможно.

Способ «на линии» предполагает уже непосредственный анализ технологического продукта. Отбор, подготовка и транспортировка пробы к измерительному прибору осуществляется автоматически. Набор параметров, измеряемых свободным анализом, не ограничивается лишь химической (качественной и количественной) информацией, но может включать и различные физические величины, а также суммарные, обобщенные характеристики, например, остаточное число для масла.

Анализ «на линии» можно выполнить как дискретно, так и непрерывно. Дискретный анализ «на линии». Некоторую часть вещества автоматически отбирают из технологического потока через определенные промежутки времени и подают в измерительный прибор, например, посредством инъекции. Среди используемых методов анализа преобладают газовая хроматография и проточно-инжекционный анализ. Специфические требования, предъявляемые к газовой хроматографии на производстве, мы обсудим ниже. Проточно-инжекционный анализ лишь поддается автоматизации при помощи различных средств, рассмотренных в разделе 7.1. В проточно-инжекционном варианте можно реализовать преимущества традиционных методов анализа: разделение химически и физико-химически методов.



«на линии»

Время выполнения анализа достаточно мало, а производительность высока. Точностные показатели результатов анализа, как правило, вполне достаточны для требований производства. Если методика проточно-

инжекционный анализ достаточно мало, а производительность высока. Точностные показатели результатов анализа, как правило, вполне достаточны для требований производства. Если методика проточно-



интересности анализа требуют дополнительных операций — абстракции, что математически распределения, диагональ — то их также можно осуществить в автоматическом режиме в потоке. Дискретный анализ «на линии» в принципе возможно автоматизировать, анализ спектральной диаграммы и выключить элемент системы оператора.

**Непрерывный анализ «на линии»** В этом случае некоторая часть процесса на производственном потоке протекает через измерительную ячейку непрерывно. На методов анализа чаще всего прибегают спектрально-оптические. Первоначально применяли бездисперсионный вариант ИК-спектроскопии с использованием двух измерительных ячеек и микрофункции детектора (см. ниже). Прогресс в аналитическом приборостроении допускает также применять и ИК-спектрометры с фурье-преобразованием, а также технику ИУ-спектроскопии с нарушенной полнотой внутреннего отражением (раздел 3.3.1). Для измерений в УФ-видимой области применяют автоматические спектрометры, регистрирующие спектры без вмешательства механических операций. На основе длинных линеек и других многоканальных детекторов.

Обычно способ осуществления анализа «на линии» имеют свои и тот же недостаток: анализу подвергается лишь некоторая отдельная часть технологического потока. Однако возможен анализ непосредственно «в потоке». Для этого в производственный поток вводят специализированные зонды, например, изготовленные из оплодотворенных клеток химических сенсоров, и непрерывно или периодически регистрируют их показания. Осуществление анализа «в потоке» способствует быстрой разнородности типов химических сенсоров и широкой круг решаемых задач, позволяя видеть (раздел 7.2). К сожалению, развитие из разработанных на настоящий момент химических сенсоров не удовлетворяет всем требованиям производственного анализа. Поэтому часто приходится ограничиваться измерением лишь некоторых, наиболее простых, но вместе с тем часто и наиболее важных, параметров (например, на биотехнологических производствах — определением pH, содержания биомассы и растворенности кислорода). Серьезную проблему представляет собой «старение» сенсоров, ухудшение их характеристик с течением времени. Однако развитие аналитического приборостроения идет быстрыми темпами, и нет сомнения, что в будущем станет доступно множество различных сенсоров (за более подробных достижений микроэлектроники и микромеханики, позволяющих не только непрерывно контролировать технологические процессы, но и управлять ими).

**«Бесконтактный» способ** осуществления производственного анализа предполагает отсутствие непосредственного физического соприкосновения зонда или сенсора с анализируемым объектом. Как и в случае анализа «в потоке», здесь не требуется приборостроение. Однако в этом случае к тому же добавляется проблема загрязнения сенсора, отраженная его компонентами технологического потока. При мерными «бесконтактного» анализа могут служить измере-



ния в ближней ИК-области, измерения интенсивности излучения ИК-излучения через оканку в производственном резервуаре, анализа методом раманово-флуоресцентной спектроскопии, а также ультразвуковые возбуждения для определения инфракрасной нелинейной оптики характерна. Этот неразрушающий быстрый анализ также осуществляется дистанционно.

## Анализ на основе неселективных характеристик

Многие задачи производства могут быть решены даже с помощью весьма простых принципов измерения. Например, для контроля состава бипольных (двухкомпонентных) систем, в частности, определения содержания воды в органических жидкостях, вполне достаточно измерения простых физических параметров: плотности, вязкости, электропроводности, электрической емкости или каких-либо оптических характеристик.

### Определение воды посредством измерения емкости

Диэлектрическая проницаемость воды, равная 81, сильно отличается от значений диэлектрической проницаемости большинства органических веществ (как правило, в пределах 1–10). Это открывает возможность определения содержания воды в органических средах путем простейшего измерения электрической емкости. Таким методом можно, например, измерить влажность бумаги — один из очень важных показателей ее качества — с высокой скоростью и без разрушения образца.

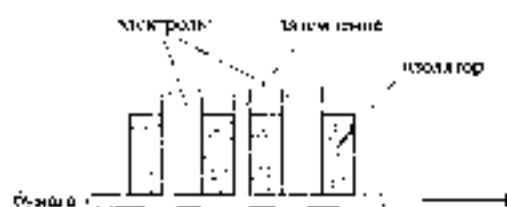


Рис. 7.29. Определение влажности бумаги путем измерения емкости конденсатора

Существующим измерительным устройством схематически изображено на рис. 7.29. Бумажная лента движется со скоростью около 1000 м в минуту, соприкасаясь с двумя электродами, разделенными слоем изолятора. Электроды образуют конденсатор, емкость которого зависит от диэлектрической проницаемости бумаги. Изменяя, в свою очередь, определяется содержание влаги в бумаге. Путем измерения емкости конденсатора можно непрерывно контролировать влажность бумаги. При расчетах обычно используют величину диэлектрической проницаемости сухой бумаги, равную 3.

### Определение ионных веществ в жидкостях путем измерения электропроводности

Для определения концентраций ионного характера в жидкостях применяется метод измерения электропроводности. Таким методом оценивают, в частности, качество воды, предназначенный для бойлерных установок, систем охлаждения, производства бумаги. Основы метода измерения электропроводности (иондуктимагрии) как уже известно из раздела 4.2. В промышленности для измерения электропроводности используют погружаемые для измерения кондуктометриче-

ские ячейки, которые, как и в лаборатории, калибруют по растворам хлорида калия с известной электропроводностью. Точное измерение электропроводности возможно лишь в том случае, если сопротивление, вызванное поляризацией электродов, пренебрежимо мало. Для предотвращения поляризации электродов электропроводность обычно измеряют, используя перевернутое напряжение. Частоту подбирают так, чтобы достичь компромисса между ионизационным сопротивлением (убывает с увеличением частоты) и электродинамическим сопротивлением (убывает с уменьшением частоты). Чаще всего используют обычную сетку со частоту 50 Гц.

При исследовании агрессивных сред, например, в ходе контроля сернистой кислоты производства, необходимо избежать прямой контакти электродов с раствором. В этих случаях поток жидкости пропускают через электрически изолированную трубку, встроенную в трансформаторную сеть. Такое устройство позволяет измерить электропроводность без ущерба для измерительной ячейки.

### Групповой анализ методами спектроскопии в УФ- и ближней ИК-области

В ходе контроля производственных процессов данные не всегда необходимо обрабатывать индивидуально, постоянно определять все отдельные компоненты, содержащиеся в технологическом потоке. Часто вполне достаточно определить суммарное содержание целых групп близких по природе веществ (например, в нефтяной промышленности при анализе нефти — содержание моно-, ди-, три- и болееароматических парафиновых соединений) для обобщающих параметров, таких, как октановое число бензина. Вид химического анализа, предназначенный для решения подобных задач, называется *групповым*.

Для суммарного определения групп органических соединений, например, ароматических соединений, дисалцинов и парафинов, часто применяют УФ-спектроскопию непосредственно в производственном потоке. Это позволяет иметь лишь один выход и ИК-спектроскопия в ближней области, в том смысле, для определения ароматических и непредельных соединений, а также октанового числа бензина.

Традиционный способ измерения октанового числа при помощи автомобильного двигателя требует расхода около половины литра бензина. Этот метод достаточно дорогостоящий, так как сопряжен с большим расходом бензина и износом двигателя, выхлопные газы загрязняют окружающую среду, а работающие лица подвергаются шуму. Кроме того, для достижения нужной точности определения, являющейся от требования стандарта, необходимо еще выделить градуировку, являющуюся большим или меньшим число стандартных образцов бензина. Прямое спектроскопическое определение октанового числа, не требует расхода бензина и может быть выполнено в режиме «на линии». На рис. 7.30 приведены ИК-спектры в ближней области трех сортов бензина. Наблюдаемые полосы обусловлены комбинационными колебаниями и обертонами окислительных групп. Несмотря на то, что вилльямский спектр различимых достаточно мал, воспроизводимость результатов достаточно для определения октанового числа с погрешностью не большей, чем для стандартного метода. Для реализации спектроско-



применения метода необходимы наличие соответствующего спектрофотометра и автоматизованного обеспечения для анализа многокомпонентных смесей (раздел 6.3). Определение можно проводить и бесконтактным способом в производственном потоке с применением рефлекторов.

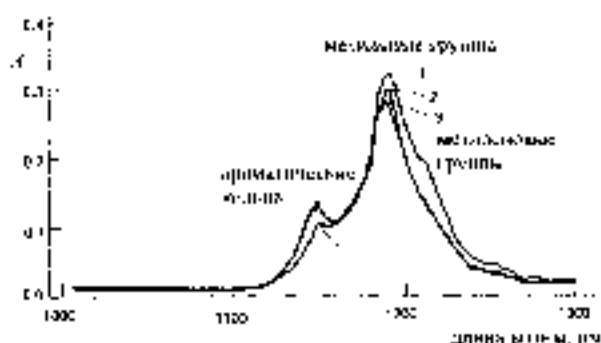


Рис. 7.30. ИК-спектры в ближней области для смеси бензола с метилэтильными группами 97,5 (1), 97,5 (2) и 96,7 (3)

Для производственности спектрохимического анализа далеко не всегда требуются спектрофотометры, позволяющие работать во всем спектральном диапазоне (УФ, видимом или ближнем ИК). Часто достаточно измерений всего лишь при одной или двух длинах волны, что можно обеспечить применением простых фотометров со светофильтрами. Измерения при двух длинах волн позволяют компенсировать колебания рабочих параметров измерительного прибора, а также интеркалировать измеренную величину по метрическим отклонениям оптических пластин. При наличии двухдлинных измерений можно легко определять примеси ароматических углеводородов в нефтепродуктах, а также фенолы и метотрексат изотриазинскими ионами в водных растворах.

### Производственная рефрактометрия



Рис. 7.31. Принципиальная схема дифференциальной рефрактометрии.

Измерение показателя преломления служит одним из универсальных методов детектирования в жидкостной хроматографии (раздел 5.3). Этот измерительный принцип можно легко применить в условиях производства. В промышленности часто используют дифференциальные рефрактометры (обычно жидкие), включающие две ячейки-прямки. Через одну из них непрерывно пропускается производственный раствор, вторая зашита раствором-равновесием. При таком способе измерения возникают помехи в случае анализа мутных, окислившихся, а также содержащих пузырьки газа или взвешенные частицы растворов. Эти трудности можно частично преодолеть, если для анализа нещелочных растворов вместо видимого света использовать излучение в ближней ИК-области.

В последнее время разработана более углубленная конструкция рефрактометра (рис. 7.31). Здесь используется кризма, для которой угол между торцевой и боковой плоскостями равен критическому. Такой рефрактометр можно выполнить в виде зонда-датчика и непосредственно вводить его в технологический раствор.

Промышленные рефрактометры часто изготавливают на химических и фармацевтических производствах. Они позволяют регистрировать изменения показателя преломления до  $10^{-3}$  единиц и очень удобны для контроля процессов ректификации и выделения других веществ (например определение содержания сахара в пивном сусле).

## Инфракрасные анализаторы

Простейшие бездисперсионные ИК-анализаторы применяются главным образом для анализа газов. Как следует из названия, здесь используют поликристаллический поток излучения. Приемниками излучения служат главным образом инертностивые детекторы. Принципиальная схема ИК-анализатора почти такая же, что и на рис. 7.32.



Рис. 7.32. Бездисперсионный инфракрасный анализатор.

Две инертные газовые кюветы — измерительную и кювету сравнения — облучают пульсирующим потоком ИК-излучения разной интенсивности. Пульсацию потока осуществляют при помощи механического прерывателя с вращающимися дисками. Кювету сравнения заполняют газом, не поглощающим в ИК-области, — обычно азотом. Пневматический детектор состоит из двух камер, разделенных мембраной. Мембрана одновременно является одним из электродов конденсатора. Камеры заполняют чистым определяемым газом, например,  $\text{CO}_2$ . Пульсирующее излучение поглощается газом, находящимся в камерах. Это приводит к увеличению температуры и, соответственно, периодическим колебаниям мембраны. Если интенсивности световых потоков, падающих на обе камеры, не одинаковы, мембрана смещается относительно нейтрального положения. Это приводит к изменению емкости конденсатора, пропорциональному величине поглощения.

Важную роль играет дозирование ИК-излучения, поэтому помимо его стороны других газов, поглощающих в ИК-области. Однако если природа анализируемого компонента известна, помехи удается устранить. Для этого на пути

каждого светового потока между квантетами и детектором ставит на одной дополнительной кювете, вспомогательной мешающей компонентом. Они играют роль светофильтров, отсекая излучение тех длин волн, при которых поддается мешающий компонент. Если этот способ не помогает, необходима хотя бы частичная межкюветная оптическая изоляция.

Примеры применения бездисперсионных ИК-анализаторов приведены в таблице 7.11. В зависимости от диапазона определяемых концентраций длина оптического пути в кюветах может составлять от 0,75 до 20 м.

Таблица 7.11. Примеры применения бездисперсионных ИК-анализаторов для определения газов

определяемый газ	Длина волны излучения, нм	Определяемые концентрации (%)	Объект анализа, область применения
CO	4,65	$1,2 \cdot 10^{-1} - 8,3$	топочные, выхлопные газы
CO <sub>2</sub>	4,27	$8 \cdot 10^{-5} - 0,75$	выхлопные газы, пожаро-ухватывающие газы
NO <sub>2</sub>	7,4	$1 \cdot 10^{-5} - 0,3$	атмосферной среды, экологический мониторинг
CH <sub>4</sub>	10,75	$2,2 \cdot 10^{-1} - 2,1$	то же

**Дисперсионные ИК-анализаторы** необходимо применять в тех случаях, когда селективность бездисперсионных анализаторов (в том числе с применением светофильтров) оказывается недостаточной, при анализе живых сред, а также при измерениях в области менее 1000 см<sup>-1</sup>. Обычно измерения с использованием дисперсионных ИК-анализаторов проводят при двух длинах волн, используя одну длину волны непосредственно для измерения, а вторую — для компенсации погрешностей вследствие колебаний параметров прибора.

В последнее время все более широкое применение в производственном анализе находят ИК-спектрометры с фурье-преобразованием. Они позволяют непрерывно анализировать в реальном времени газы, жидкости и твердые тела. С их помощью можно не только определять состав и содержание вещества, но и контролировать степень полимеризации, массу пленок и покрытий, обнаруживать примеси.

Для производственного контроля состава твердых тел все шире применяют ИК-спектрографию в ближней области. Как правило, измерения производят и отраженным светом (рис. 3.56). При помощи ИК-спектрографии в ближней области можно определять не только обобщенные параметры (такие, как октавное число (см. выше), но и отдельные компоненты. Этим методом можно определить влажность и содержание белка в зерне, оценивать параметры качества биодобавок в фармацевтической или пищевой порошках — в пищевой промышленности.

## Кислородные анализаторы

Определение содержания кислорода имеет большое значение для контроля процесса горения, составаходящих газов, в металлургии. Важно также уметь

определять содержание растворенного кислорода в различных жидкостях. В эту группу можно отнести кислород, определяемый как физическими (измерения магнитной восприимчивости, теплопроводности), так и химическими методами (при помощи потенциометрии, амперометрии и калориметрии [с использованием процесса каталитического окисления]).

Ряд уже упоминавшихся методов определения кислорода применяют и на производстве. К ним относятся методы с использованием твердых электродов (вольфрам, титан, ртуть) и потенциометрические и амперметрические определение кислорода в растворах при помощи датчика Кларка. Специфика кислородных датчиков, применяемых в промышленности, касается главным образом конструктивных особенностей, которые изменяются от производителя к производителю.

## Производственная хроматография

Процессы промышленной хроматографии отличаются от лабораторных с точки зрения одной важной детали: анализируемую пробу необходимо отобрать непосредственно из производственного потока — как правило при высокой температуре. Для отбора проб используют высокоточные вакуумные пистолеты. Ввод пробы непосредственно в хроматограф осуществляют, как обычно, при помощи шприца через прокладку (рис. 7.21). При анализе жидкостей часто бывает необходим предварительный сбор паров. Хроматографическая аппаратура, используемая на производстве, должна быть простой и надежной в эксплуатации. Обычно применяют лишь достаточно ограниченный круг неподвижных фаз. Сложные варианты хроматографических разделений — градиентные, с использованием дериватизации — как правило, не применяют. Время хроматографического разделения должно быть как можно меньше. Очень часто ограничиваются простым разделением пиков на колонке, предпочитая разделять их при помощи математических методов. Часто анализ одной и той же пробы проводят параллельно на нескольких колонках с неподвижными фазами разной селективности.

Для увеличения селективности используют и отделение мешающих компонентов при помощи предколонки, играющей роль фильтра. Схема промышленного хроматографа с предколонкой изображена на рис. 7.33. Основная задача предколонки состоит в как можно более полном отделении компонентов матрицы, необходимо периодически регенерировать. Для этого время от времени через предколонку пускают поток растворителя и обратно направляют для десорбции мешающих веществ.



Рис. 7.33. Схема промышленного хроматографа с предколонкой.

В производственную практику постепенно начинает внедряться и высокоэффективная жидкостная хроматография. Хотя в случае ВЭЖХ при переходе от лабораторных к производственным условиям возникает гораздо больше проблем, чем в случае газовой хроматографии, во многих сферах, например в пищевой или фармацевтической промышленности, метод ВЭЖХ оказывается наиболее удобным. В сочетании с методом ультрафильтрации для удаления высокомолекулярных компонентов ВЭЖХ находит все более широкое применение и в области биотехнологии.

## 7.4. Литература

- H. Bartels, Techniken der Automatisierung chemischer Analyseverfahren, in Analytiker-Taschenbuch, Bd. 2, S. 47/63, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
- J. Ruzicka, E. H. Hansen, Flow Injection Analysis, 2 ed., Wiley, New York, 1988.
- K. Duerffel, H. Müller, M. Ullmann, Prozeßanalytik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986.
- R. Niebauer, Chemische Sensoren: Prinzipien und Anwendungen, in Analytiker-Taschenbuch, Bd. 7, S. 55, Akademie-Verlag, Berlin, 1987.

### 8.1. Анализ объектов окружающей среды

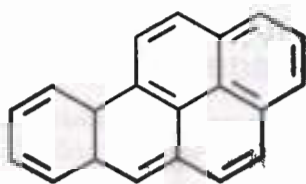
Окружающая среда включает в себя гидросферу, атмосферу, литосферу и биосферу. Соответственно, для исследования и контроля состояния окружающей среды необходимы методы анализа воды, воздуха, почвы и живых организмов. Разумеется, в ходе анализа таких объектов обязательно приходится определять содержание множества индивидуальных химических компонентов. К числу поставленных задач анализ окружающей среды относится определение pH, содержания фторидов, сульфидов, нитратов, ионов аммония щелочных и тяжелых металлов в водах и почвах, определение газов в атмосфере –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , оксидов азота, озона, галогенов, определение множества органических компонентов – полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), диоксинов и других.

Решение подобной рода задач мы постоянно рассматривали в нашей книге и ранее. Однако в аналитической химии окружающей среды существует и ряд своих специфических проблем. Перечислим некоторые из них.

- Разработка экстремально чувствительных методов определения загрязнителей *in situ*. Одним из средств решения этой задачи служат индикаторные трубки.
- Определение в пробах: количества содержания окружающей среды таких, как химическое потребление кислорода (ХПК), содержание общего органического углерода (ООУ), суммарный фенолов (фенольный индекс) или поверхностно-активных веществ в водах, хлорид-ионистый коэффициент почвы.
- Оценка значимой *срессовой нагрузки*, характеризующих загрязнители с точки зрения как их состава, так и поведения в окружающей среде, например, содержания адсорбируемых органических галогенов (АОХ).
- Специальные приемы, связанные с пробоотбором, определением *содержимых* и разработкой стандартизованных процедур анализа.
- Изучение проницаемости и флюидного распределения элементов и соединений, их накопления в отдельных частях и органах (жировые кислоты) растительных и животных организмов.
- Изучение распределения элементов по отдельным *химическим формам*, которые могут обладать разной токсичностью, например,  $\text{Cr(III)}$  и  $\text{Cr(VI)}$ , свободные и связанные в комплексы ионы  $\text{Cu(II)}$  в морской воде (исследовано поглощение организмами рыб в зависимости от степени).

- Исследование *мелкодисперсных объектов*, например, частиц пыли или дыма в атмосфере.
- *Дистанционный анализ*, например, для определения содержания озона в верхних слоях атмосферы.

### Определение индивидуальных веществ



бенз[а]пирен

В качестве примера важной задачи аналитической химии окружающей среды, связанной с определением индивидуальных химических компонентов, рассмотрим определение отдельных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Существует свыше ста различных полициклических ароматических структур, многие из которых найдены в окружающей среде. В настоящее время американским Агентством по охране окружающей среды (EPA) устано-

влены нормативы на 16 различных ПАУ (табл. 8.1). Основным из них считается бенз[а]пирен. Именно его содержание используют для оценки степени загрязнения ПАУ из различных источников — от пожаров до табачного дыма (табл. 8.2).

Идентификация и определение отдельных ПАУ представляет немалые трудности ввиду наличия в водах, почве и воздухе множества сопутствующих веществ. Как правило, в ходе анализа объектов окружающей среды компоненты пробы сначала разделяют на отдельные фракции, а затем уже нужную фракцию (которая по-прежнему представляет собой весьма сложную смесь) анализируют с помощью высокоэффективной хроматографии.

Таблица 8.1. ПАУ, содержание которых нормируется Агентством по охране окружающей среды (США).

1. Нафталин	9. Бенз[а]антрацен
2. Аценафтилен	10. Хризен
3. Аценафтен	11. Бенз[б]флуорантен
4. Флуорен	12. Бенз[к]флуорантен
5. Фенантрен	13. Бенз[а]пирен
6. Антрацен	14. Инденол[1,2,3-с,d]пирен
7. Флуорантен	15. Дибенз[а,h]антрацен
8. Пирен	19. Бенз[g,h,i]перилен

Рассмотрим схему определения ПАУ в конденсате выхлопных газов дизельных двигателей (рис. 8.1). Она включает в себя несколько процедур экстракционного и хроматографического разделения и завершается хроматографическим определением. Частицы, выходящие с выхлопными газами, собирают на фильтре из стекловолокна и экстрагируют толуолом. Затем толуольный экстракт разделяют на водорастворимую и жирорастворимую (гидрофобную) фракции. Раствор гидрофобной фракции в циклогексане разделяют хроматографическим методом на колонке с гелем Сефадекс LH-20 еще на три фракции — неполярную, не содержащую ПАУ, неполярную, содержащую ПАУ, и полярную. Фракцию, содержащую ПАУ, разделяют далее на колонке с силикагелем еще на две. Одна из них содержит углеводороды с 4–7 кольцами, другая — нитросоединения.



«ЛЮМЭКС»  
Центральный офис:  
192029, Санкт-Петербург,  
пр. Обуховской Обороны, 70, корп. 2  
Тел: +7(812)718-5390, +7(812)718-5391  
Факс: +7(812)718-6865  
Эл.почта: lumex@lumex.ru, www.lumex.ru  
почтовый адрес: 190000, Санкт-Петербург,  
ВОХ 1234  
«ЛЮМЭКС-ЦЕНТРУМ»:  
127018, Москва, Суцесвский вал, 47, офис 27  
Тел: +7(495)232-4470, +7(495)232-4471  
Эл.почта: byl@lumex.ru

## Аналитические приборы собственной разработки, методическое обеспечение, развитый сервис

Группа компаний «ЛЮМЭКС®» - ведущий российский разработчик и производитель широкого спектра аналитических приборов и методического обеспечения, с 1991 г. работающий на отечественном рынке аналитического оборудования.

Приборы предлагаются в пакете с методическим обеспечением и обучением, что позволяет комплексно решать задачи аналитических лабораторий, оперативно вводить новые методы и методики в практику повседневной работы (всего разработано и аттестовано свыше 100 методик, на их основе разработаны и утверждены 14 Государственных стандартов России).

На территории России для десяти самых популярных приборов фирмы установлен **трехлетний гарантийный срок\*** на производимое компанией оборудование.

В течение 3 лет пользователю представляется право

- бесплатного гарантийного ремонта приборов (на предприятии-изготовителе, а также по месту эксплуатации согласно условиям гарантии);
- бесплатного устранения недостатков оборудования в случае выявления несоответствия техническим условиям;
- бесплатного обучения в Санкт-Петербурге или на месте загрузки оборудования;
- бесплатных дистанционных консультаций по вопросам эксплуатации приборов с методическим и программным обеспечением «ЛЮМЭКС®».

Система управления качеством фирмы сертифицирована на соответствие требованиям международного стандарта ISO 9001:2000.

\*1 год гарантии и 2 года бесплатного технического обслуживания. Предоставляется только на оборудование собственного производства, приобретенное с 01.09.05 и введенное в эксплуатацию фирмой «ЛЮМЭКС®» при проведении пуско-наладочных работ.



Анализатор жидкости  
«ФЛОРАТ®-02»



Инфракрасные  
фурье-спектрометры  
«ИнфраЛЮМ® ФТ-10/ФТ-02»



Атомно-абсорбционный  
спектрометр «МГА-915»  
с электротермической  
атомизацией



Универсальная  
микроволновая  
система  
«МИНОТАВР®-2»



Система капиллярного  
электрофореза  
«КАПЕЛЬ®»



Портативный  
анализатор ртути  
«РА-915»



Спектрофлуориметр  
«ФЛОРАТ®-02-  
ПАНОРАМА»



Аналитический жидкостный  
модульный хроматограф  
«ЛЮМАХРОМ®»  
с набором детекторов



**Таблица 8.2.** Источники выбросов токсичных органических углеводородов (ПАУ) в окружающую среду.

Источник	Суммарные выбросы за 1981 г. (т)
Пожары	2,6
Электрификация:	
сжигание нефтепродуктов	0,02
сжигание угля	0,001
Производство кокса	3,4
Транспорт:	
бензиновые, газовые двигатели	2,2
дизельные двигатели	0,21
Табачный дым	0,015

Накоплен углеводородную фракцию ПАУ, называемую также канцерогенной (фракция Пв, рис. 8.1), анализирующую методом капиллярной газовой хроматографии. Полученная хроматограмма (рис. 8.2) весьма сложна, идентификация компонентов представляет собой непростую задачу. Очень удобным методом идентификации является масс-спектрометрия. Для селективного детектирования интересующего компонента можно использовать способ селективного мониторинга ионной волны (раздел 5.5), контролируя ионный ток соответствующего характеристического пика.

## Экспресс-тесты и измерение долговременных экспозиций

Лабораторный анализ объектов окружающей среды — задача для высококвалифицированных специалистов. В то же время часто бывает необходимо быстро определить аварийный выброс загрязнителя или оценить качество воды непосредственно на месте, причем силами работников, не обладающих высокой квалификацией в области аналитической химии.

Такие задачи решаются при помощи специальных, полностью оборудованных комплектов для выполнения полевых химических анализов загрязняющих, в частности, дозиметры и индикаторные трубки.

Разнообразные комплекты для выполнения полевых анализов выпускаются фирмой Messk. Большинство из них основано на обычных принципах химических методов анализа, резидуальных, как правило, в «обструктивном» варианте



**Рис. 8.1.** Схема выделения канцерогенной фракции ПАУ (Пв)





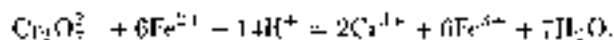
Рассмотрим систему таких показателей на примере оценки загрязненности вод органическими веществами. Эти показатели можно свести к двум основным группам — характеристике содержания углерода в различных формах и характеристике окисляемости. Содержание углерода характеризуют в виде содержания общего неорганического углерода (ОНУ) и общего органического углерода (ООН). В свою очередь, общий органический углерод подразделяют на растворенный органический углерод (РОУ) и взвешенный органический углерод (ВОУ).

Для определения содержания органического углерода пробу воды фильтруют и определяют органический углерод отдельно в фильтрате и осадке. Предварительно весь неорганический углерод, который может находиться в форме растворенного  $\text{CO}_2$  или карбонатов, удаляют кипячением с фосфорной кислотой и при необходимости также определяют. Для сульфидов или твердых проб может потребоваться дополнительное высокотемпературное воздействие.

В основе определения органического углерода лежит термическое или химическое окисление органических веществ пробы до  $\text{CO}_2$ , который затем определяют непосредственно или после востановления до метана. Существует много способов полного окисления органических веществ до  $\text{CO}_2$ . Один из наиболее распространенных, применяемый как для твердых, так и для жидких проб, окисление при помощи перманганата калия с добавлением  $\text{MnO}_2$ -катализатора.

Определение  $\text{CO}_2$  проще всего осуществить при помощи бездисперсионного ИК-анализатора. Возможно также использование кислотно-основного титрования в неводных средах, калометрии,  $\text{CO}_2$ -селективных электродов или катодометрическое определение после восстановления до метана.

Окисляемость воды характеризуют величинами, называемыми химическим потреблением кислорода (ХПК) и биохимическим потреблением кислорода (БПК). Определение ХПК основано на окислении органических веществ до  $\text{CO}_2$  бихроматом калия. Для этого пробу воды кипятят с раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в серной кислоте и оттитровывают непрореагировавший избыток бихромата калия стандартным раствором  $\text{Fe}(\text{II})$  с индикатором феррином (раздел 2.5):



Величина ХПК численно равна массе кислорода ( $\text{mg}$ ), эквивалентной количеству  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , помещенной на окисление 1 л пробы воды. Она зависит как от содержания органических веществ в воде, так и от их природы.

Величина БПК равна массе кислорода ( $\text{mg}$ ), необходимой для микробиологического окисления при  $20^\circ\text{C}$  органических веществ, содержащихся в 1 л пробы воды. При величине БПК указывает также длительность микробиологического окисления в сутках. Так, обозначение  $\text{БПК}_{20}$  означает биохимическое потребление кислорода за 20 суток. Обычно в течение этого срока разлагается около 70% органических веществ, содержащихся в пробе.

Чем меньше численные значения любых из упомянутых параметров, тем выше качество воды. Для сточных вод стандарты биохимической очистки установлены следующие нормативы:  $\text{БПК}_{20} < 50 \text{ mg/l}$ ,  $\text{ХПК} < 150 \text{ mg/l}$ ,  $\text{ООН} < 50 \text{ mg/l}$ .

Примером групповых параметров оценки качества вод могут служить показатели содержания галогенпроизводных, образующихся в процессе хлорирования питьевой воды. При этом хлорирование подвергается и

растворенные в воде органические вещества. Различают содержание адсорбируемых, экстрагируемых и летучих органических соединений. Содержание адсорбируемой фракции определяют при помощи адсорбции на активированном угле из пробы воды, подкисленной азотной кислотой. Затем адсорбент сжигают в токе кислорода при  $1100^{\circ}\text{C}$ , газообразные продукты сгорания пропускают через серную кислоту, поглощают водой и определяют галогенид-ионы кулонометрическим титрованием, электрическим определением ионами  $\text{Ag}^+$  и потенциометрической индикацией при помощи серебряного электрода (раздел 4.5). Эта методика является стандартной (германский стандарт DIN 38409, часть 14).

Содержание экстрагируемой фракции определяют при помощи экстракции 1,1,2-трихлорэтиленом. Экстрагент испаряют, остаток сжигают и определяют галогениды титриметрическим методом.

### Изучение пространственного и химического распределения веществ

Данные по объему (среднему) содержанию тех или иных компонентов во многих случаях не представляет для аналитической химии окружающей среды особого интереса. Для многих металлов подвижность в окружающей среде, усвояемость живыми организмами и токсические свойства очень сильно зависят от того, в какой химической форме находится элемент. Отметим, что во многих случаях химическая форма элемента биологически одновременно определяется его физическим состоянием и средой нахождения: в растворе, в виде дисперсных, диссоциированных частиц или микрокристаллической твердой фазы. Часто бывает сложно установить, в какой степени элемент находится в свободном (в виде аквакомплекта) или связанном состоянии, и если в связанном, то с какими лигандами и какова устойчивость этих комплексов. Также бывает важно выявить распределение элементов по физическим формам (фазам).

Для решения всех подобных задач необходимо тщательно продумать общую схему анализа, подыскивая, насколько можно полно разделить определяемый компонент на фракции с точки зрения как физической, так и химической формы существования. После этого анализ отдельных фракций можно выполнять на основе обычных аналитических подходов. В настоящее время также интенсивно разрабатываются специальные методы, позволяющие непосредственно определять отдельные химические формы.

Характер проблем, возникающих при изучении распределения вещества по формам и средам существования, мы рассмотрим подробнее на примере распределения свинца в организме человека. Важно выяснить, в каких именно органах преимущественно накапливается свинец. Определение свинца в биологических жидкостях (кровь, моча) или, например, в молочных зубах не вызывает принципиальных проблем. В то же время определение свинца в костях — где, как предполагают, он главным образом и накапливается — составляет, очевидно, довольно непростую задачу (как отобрать пробу?). Максимально накопленный свинец в костях можно оценить косвенно на основании примерной схемы гомеостата материального баланса по свинцу для среднестатистического горожанина, в которой учтены различные источники поступления свинца в организм (рис. 8.3).

В методике проба и количество предельно допустимой концентрации глицил и хронил принята величина 25 мкг на 100 мл. Для детей эта величина должна быть меньше. Разумеется, все числа, приведенные на рис. 8.3 - ориентировочные, оцененные из данных обычных методов анализа, включающих химическое разложение проб и атомно-абсорбционное определение.

Что касается распределения свинца по химическим формам существования, то здесь наблюдается большое разнообразие как неорганических, так и органических форм. Например, в дождевой воде найдены как свободные ионы  $Pb^{2+}$ , так и множество алкилированных форм. Для их раздельного определения можно использовать ВЭЖХ в сочетании с атомно-спектральными методами детектирования.

Этот же подход используют и для определения форм существования других элементов. Так, мышьяк в окружающей среде может находиться в виде неорганических ионов  $As(III)$  и  $As(V)$ , монометиларсеновой (ММА) и диметиларсеновой (DMA) кислот, арсен-бетаина и арсен-холлин (рис. 8.4). На рис. 8.5 приведена хроматограмма природной смеси различных форм мышьяка. Она получена при помощи ВЭЖХ с атомно-эмиссионным детектированием с ИСП и применением техники генерирования тидрида мышьяка (арсин)

Хроматографическим методом можно определить лишь те формы существования элементов, которые устойчивы в условиях хроматографического процесса. Добиваемые комплексы можно определить электрохимическими методами, если они электроактивны.

Рис. 8.5. Определение отдельных форм мышьяка в дождевой воде при помощи ВЭЖХ с АЭС-ИСП детектированием и тидридом Генришей

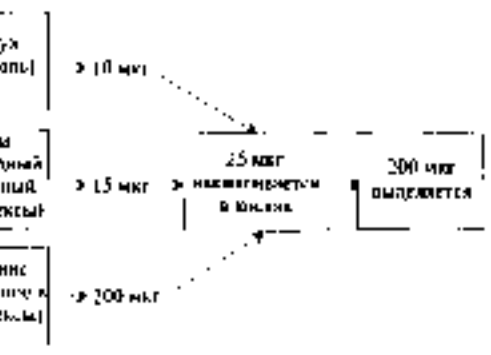


Рис. 8.3. Суточный материальный баланс по свинцу для среднестатистического горожанина.

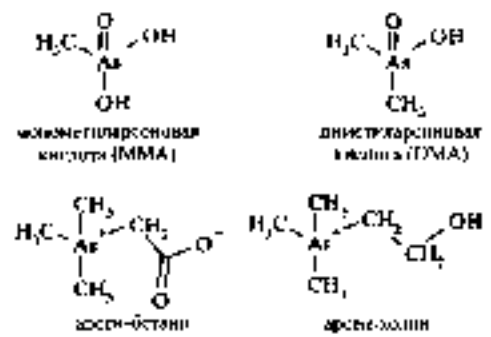


Рис. 8.4. Некоторые формы существования мышьяка в окружающей среде.



Рис. 8.5. Определение отдельных форм мышьяка в дождевой воде при помощи ВЭЖХ с АЭС-ИСП детектированием и тидридом Генришей

## 8.2. Анализ материалов

### Основные положения

До сих пор мы рассматривали лишь анализ сфокусированных или голографированных проб. Этого недостаточно называется *анализом*. В то же время при исследовании твердых тел возникает определение внутренних характеристик материала, часто представляющее интерес и решение других задач. Вот некоторые из них:

- Определение химического и структурного состава отдельных микрообъемов или областей материала.
- Определение фазового состояния элемента и природы его двойственного слоя (например, находится ли кремний в виде нитрида (SiN) или карбида (SiC).
- Выяснение характера распределения элемента по поверхности или в объеме образца материала (рис. 8.6).
- Изучение морфологии поверхности материала, ее рельефа (рис. 8.7).

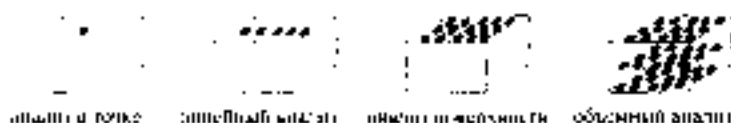


Рис. 8.6. Виды распределительного анализа твердых материалов.

Для решения этих задач, связанных с трехмерными или распределенным анализом, необходимы специальные методы распределительного анализа: локального и анализа поверхности. Некоторые из них, а именно, методы электронной и конвой электронной микроскопии (мас-спектрометрия вторичных ионов, фотоэлектронная и конвейерная спектроскопия) позволяют одновременно ответить и на вопросы о химическом состоянии элементов.

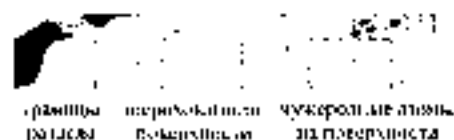


Рис. 8.7. Анализ рельефа и структуры поверхности твердых тел.

Важными характеристиками распределительных методов анализа являются геометрическое разрешение и глубина отбора аналитической информации.

Под геометрическим разрешением понимают отношение длины  $l$ , площади поверхности  $F$  или объема  $V$  образца к соответствующим размерам  $\Delta l$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta V$  элементов образца, которые могут быть

раздельно проанализированы при данной длине волны.

$$\text{Линейное (длинальное) разрешение:} \quad A_l = \frac{l}{\Delta l}, \quad (8.1)$$

$$\text{Поверхностное разрешение:} \quad A_F = \frac{F}{\Delta F}, \quad (8.2)$$

$$\text{Объемное разрешение:} \quad A_V = \frac{V}{\Delta V}, \quad (8.3)$$

Глубина отбора аналитической информации является одной из характеристик разрешения по глубине и характеризует глубину слоя образца, формирующего аналитический сигнал. Для выполнения анализа поверхности необходимы методы, характеризующиеся высоким разрешением по глубине (малой глубиной отбора аналитической информации). Рис. 8.8 иллюстрирует два метода анализа, различающиеся глубиной отбора информации. Метод, обладающий малой глубиной отбора  $d_1$ , позволяет различить два образца I и II, а методом с большой глубиной отбора  $d_2$  это сделать невозможно.

В табл. 8.3 приведены величины поверхностного разрешения, глубины отбора аналитической информации, а также пределы обнаружения для различных методов распределительного элементного анализа. Анализ поверхности в строгом смысле слова, т. е. несколько атомных слоев, можно делать с помощью отдельных методов, таких как масс-спектрометрия лазерных ионизации. Для этого метода типичны объемные разрешения при объеме образца  $V = 0,1 \text{ см}^3$  (стандарты порядка  $10^{11} - 10^{12}$ ).



Рис. 8.8. Анализ образцов I и II двумя методами с различной глубиной отбора информации  $d_1$  и  $d_2$

Таблица 8.3. Характеристики методов распределительного элементного анализа

Метод	Лазерная обработка		Глубина отбора аналитической информации		Предел обнаружения
	$10^4$	$10^6$	мкм	мкм	
Масс-спектрометрия лазерных ионизации				10	$10^{-12}$
Лазерный микроанализ	$10^4$	$10^6$		10	$10^{-12}$
Электронно-микроскопический микроанализ	$10^6 - 10^8$			1	$10^{-7}$
Масс-спектрометрия вторичных ионов	$10^4$	$10^5$	1 - 5	0,0505	$10^{-12}$
Сканирующий электронный микроскоп	$10^6 - 10^8$		10	0,015	$10^{-13}$

Низкое пространственное разрешение указанных методов основано на использовании зондового пробоя при помощи лазера, электронных и ионных микроскопов. Применение ионного травления — процесс удаления материала анализируемого образца под действием потока высокоэнергетических частиц — позволяет получать профили распределения элементов по глубине. Последовательное травление можно осуществлять также химическим или электрохимическим путем.

## Методы распределительного анализа материалов

### Лазерный микроанализ

Нам уже известно о применении лазера в качестве источника света в спектроскопических методах анализа. Однако лазер может использоваться и для произ-

отбора путем испарения микроскопических объемов пробы. Одновременно лазер может частично возбуждать атомы в образующемся атомном паре. Лазерный микроанализатор включает в себя твердотельный лазер, микроскоп для наблюдения за поверхностью образца и направленного лазерного луча в нужную точку и спектрометр для анализа образующегося атомного пара (рис. 8.9).



Рис. 8.9. Методы лазерного микроанализатора.

При обучении лазерным лучом поверхности испаряемого тела на ней образуется кратер диаметром 10–200 мкм и глубиной 10–100 мкм. Масса испаряющихся веществ составляет  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  г. Применение точной фокусировки и наведения лазерного луча позволяет осуществить качественный и количественный анализ приповерхностного слоя материала.

Методы лазерной спектроскопии могут служить атомно-абсорбционной спектроскопией, атомно-эмиссионной спектроскопией (в частности, с индуктивно связанной плазмой) или масс-спектрометрией. Лазерный луч может одновременно служить источником излучения для регистрации поглощения света свободными атомами (лазерная атомно-абсорбционная спектроскопия) или возбуждения их (флуоресценция [лазерно-индуцированная атомная флуоресценция]). Возможно и детектирование ионов при помощи масс-спектрометра. Для увеличения степени ионизации атомов также можно использовать лазер или электрическое поле (лазерная электрическая с ионизацией).

### Электронно-лучевой зонд

Методы анализа твердых тел с использованием сфокусированных пучков электронов называются электронно-лучевым микроанализом. При взаимодействии лучка электронов с анализируемым образцом возникает множество разнообразных явлений, схематически изображенных на рис. 8.10.

Среди электронов, испускаемых с поверхности образца, примерно половину составляют первичные электроны, претерпевшие обратное рассеяние, а другую половину — вторичные электроны, испускаемые атомами образца. Как те, так и другие можно использовать в аналитической химии. В химическом анализе используют и рентгеновское излучение, испускаемое атомами образца. Механизм его возникновения аналогичен описанному в разделе 3.2.3 применительно к рентгенофлуоресцентному анализу. Единственным отличием состоит в том, что в данном случае источником возбуждения атомов служит не рентгеновское излучение, а пучок высокоэнергетических электронов.

Фокусировку пучка первичных электронов осуществляют при помощи электромагнитного поля. Используя хорошо сфокусированные пучки, можно проводить анализ отдельных участков поверхности площадью порядка  $1 \text{ мкм}^2$  и тем



сильно осуществлять локальный анализ с высоким линейным, поверхностным, а в сочетании с техникой травления и объемным разрешением.

Рис. 8.10. Взаимодействие пучка электронов с аналитическим твердым образцом



### Ионный зонд

Подобно пучкам электронов можно использовать в химическом анализе и пучки ионы. При взаимодействии ионного пучка с поверхностью аналитического материала происходит распыление вещества. При этом образуются вторичные ионы, которые регистрируют при помощи масс-спектрометра. Этот метод анализа называется *масс-спектрометрией вторичных ионов* (МСВИ).

Генерирование первичных ионов осуществляют под действием электрически го разряда или термическим способом (ионы щелочных металлов, например,  $\text{Cs}^+$ ). Ионы ускоряют в электрическом поле при помощи ускоряющего электрода и фокусируют с помощью электромагнитных линз. При взаимодействии пучка ионов с поверхностью образца происходит их рассеяние (так называемое обратное рефракторное рассеяние ионов) и частичное испарение исследуемого материала с образованием нейтральных и ионизированных (в том числе многократно) атомов и атомных групп (кластеров). Анализ полученной смеси вторичных ионов осуществляют масс-спектрометрическим методом, обычно с применением двойной фокусировки (рис. 3.113). На рис. 8.11 показан пример масс-спектра вторичных ионов поверхности кремниевой подложки, покрытой слоем германия. В качестве первичных ионов использовали ионы  $\text{O}_2^+$ . Основными единичными ионами в спектре являются  $\text{Ge}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{O}^+$  и  $\text{H}^+$ . Ионы  $\text{O}^+$  образуются главным образом в результате выщелачивания ионов  $\text{O}_2^+$  в поверхностный слой образца, а ионы  $\text{H}^+$  — из адсорбированной атмосферной влаги. В спектре наблюдаются и многозарядные ионы, такие, как  $\text{Si}^{2+}$  или  $\text{Si}_2\text{O}^+$ , а также сложные кластеры типа  $\text{GeSiO}$ .

Анализ методом МСВИ можно проводить в статическом и динамическом режимах.

МСВИ в статическом режиме является практически неразрушающим методом анализа. В этом случае скорость травления (поглощения) удаляется с поверхности под действием пучка ионов) составляет лишь около 11,1 нм в час. Учитывая, что в методе МСВИ разрешение по глубине составляет 1–5 атомных слоев, можно считать, что в этом случае осуществляется анализ поверхности в строгом смысле слова.

Динамический режим МСВН используется для изучения профилей распределения элементов по глубине образца и объемного (трехмерного) распределительного действия. Здесь скорость сканирования достигает 1 км/час. Это дает непрерывности ударами материала образца становится возможным проводить его постепенный анализ.

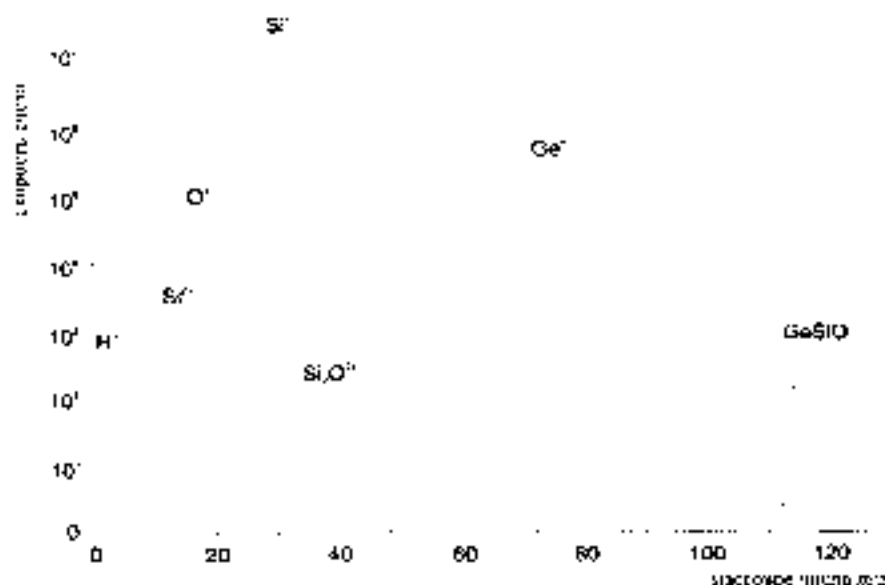


Рис. 8.11. Масс-спектр ионичных масс кремниевой подложки, покрытой германием.

В результате взаимодействия пучка ионов с поверхностными слоями образца в больших количествах образуются нейтральные частицы, непосредственно не регистрируемые масс-спектрометром. Однако их можно зарегистрировать (в том случае, если увеличить чувствительность метода) при использовании дополнительных источников ионизации. На этом принципе основаны современные варианты МСВН – масс-спектрометрия в вакуумном разряде и масс-спектрометрия разнородных нейтральных частиц.

### Методы электронной спектроскопии поверхности

В основе методов электронной спектроскопии лежит измерение энергии фотоэмитированных электронов, испускаемых веществом при взаимодействии с потоком высокоэнергетических фотонов или электронов. Для аналитической химии поверхность твердого тела представляет интерес методы фотоэлектронной спектроскопии (взаимодействие электронов со спектрометром для химического анализа, ЭСХА) и фотоэлектронной спектроскопии. Теоретические основы процесса испускания фотоэлектронов рассмотрены в разделе 3.2.3, посвященном рентгеновской спектроскопии.

В основе фотоэлектронной спектроскопии, за развитие которой К.Зитман в 1961 г. получил Нобелевскую премию, лежит процесс ионизации атома А фото-



тоном  $h\nu$ :

$$A + h\nu \rightarrow A^{+} + e^{-} \quad (8.4)$$

и регистрация энергий испускаемых фотоэлектронов  $e^{-}$ . Кинетическая энергия фотоэлектрона  $E_{к.п}$  определяется его энергией связи  $E_{с.п}$  и энергией возбуждающего излучения  $h\nu$  (см. уравнение (3.39)). Для отрыва электрона требуется, чтобы энергия фотонов превышала некоторое минимальное значение. Вместо фотонов можно использовать пучки электронов или синхротронное излучение достаточно высокой энергии. Если для возбуждения применять рентгеновое излучение (в этом случае метод называется рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, РФЭС), например, излучение линии  $CoK_{\alpha}$  или  $CrK_{\alpha}$ , то фотоэлектроны emitируются с низкими уровнями. При использовании излучения УФ-диапазона (УФ-фотоэлектронная спектроскопия) проявляются электроны валентных электронов.

С учетом работы выхода электрона  $\phi$  можно записать следующее выражение для энергии связи фотоэлектрона:

$$E_{с.п} = h\nu - E_{к.п} - \phi \quad (8.5)$$

При обсуждении методов рентгеновской спектроскопии мы упоминали жюбже *эффекты* как явления, сопутствующее влиянию дрюбоу-у, джашоу в обшюве этих же условий. Испускаемо кванта рентгеновского излучения. Напомним, что же-эффект обуславливается под действием избытка энергии, существующем в возбужденном конденсированном атоме. Схематично различные процессы происходящие при конденсации атома первичным электроном и его последующей релаксации, можно представить следующим образом:

*Конденсация под действием пучка электронов (или рентгеновского излучения):*



где  $e_1, e_1^{-}$  - первичный электрон до и после конденсации  
 $e_2$  - вторичный электрон.

*Оже-эффект:*



$e_3^{-}$  - оже-электрон.

*Рентгеновская эмиссия:*



В отличие от фотоэлектрона, для оже-электрона кинетическая энергия не зависит от энергии возбуждающего первичного электрона (или рентгеновского кванта). Она определяется лишь расположением уровней электронов, участвующих в процессе (*KLL, LMM, MNN* и т.д. - см. рис. 3.38). Поэтому для регистрации оже-электронов можно использовать *полупроводниковое* *рентгеновское* излучение или пучки электронов различных энергий.

#### *Аппаратура для электронной спектроскопии*

В принципиальном плане устройство электронного спектрометра идентично устройству оптического спектрометра. Электронный спектрометр включает в

себя источник возбуждающих частиц, держатель пробы, электронный энергетический анализатор (игравший ту же роль, что и монохроматор), детектор и устройство регистрации и отображения сигнала. Схематически устройство электронного спектрометра представлено на рис. 8.12.

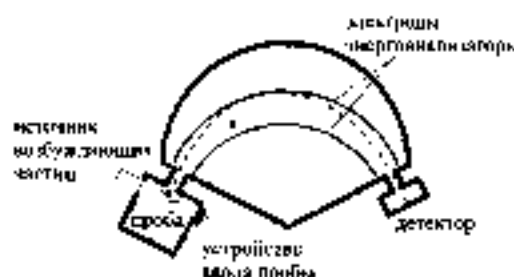


Рис. 8.12. Устройство спектрометра для ЭСХА и оже-спектроскопии.

В качестве источника возбуждающих частиц в ЭСХА используют ртутоную трубку с анодом из чистого металла, например, Mg или Al. А<sub>1</sub>, А<sub>2</sub>-линии обоих этих элементов имеют малую ширину (порядка 0,8эВ), получение достаточно монохроматично, что позволяет достичь высокой разрешающей способности. Для оже-электронной спектроскопии чаще применяют электронные пучки — катодные лучи, плавающие над действием тлеющего разряда. Этот пучок электронов с энергиями от 1 до 10кэВ фокусируют на участок поверхности пробы диаметром 5–500мкм, что обеспечивает высокие пространственные разрешения. Источники лучей имеют очень узкую, порядка 5 мкм, фокусировку и работают оже-микроскопиями. Их можно использовать для локального анализа.

Действие *электронных микроскопов* основано на взаимодействии электронных или магнитных полей. Путем изменения напряженности поля можно фокусировать на детекторе электроны с различными кинетическими энергиями. Энергетический анализ электронов проводят в условиях сверхвысокого вакуума (порядка 10<sup>-7</sup>Па). *Дезактивирование* в настоящее время осуществляют главным образом при помощи многоканальных детекторов электронов, а также с помощью многоканальных фотоумножителей и оптической спектроскопии.

### Практическое применение

ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа. При помощи фотоэлектронной спектроскопии можно изучать атомы всех элементов, кроме водорода и гелия. Наложение спектральных линий различных элементов наблюдается редко. Фотоэлектронный спектр может содержать отдельные оже-пики. Их легко обнаружить, изменяя энергию возбуждающих частиц, поскольку энергия оже-электронов, в отличие от энергий фотоэлектронов, не зависит от энергии возбуждения.

На рис. 8.13 приведен типичный пример фотоэлектронного спектра — спектр образца дифтордифосфата тетрапропиламмония в виде зависимости показаний детектора (скорости счета) от энергии связи электрона E<sub>с</sub> (см. уравнение (8.3)). Энергия связи электрона в атоме зависит от его степени окисления, поэтому различным степеням окисления одного в того же элемента соответствуют

расные пики. Как правило, чем выше степень окисления, тем сильнее притяжение электрона к ядру, тем выше энергия связи. Примерные полные или частичные энергии связей элементов (химические сдвиги) для различных степеней окисления приведены в табл. 8.4.

Рис. 8.13. Фотоэлектронный спектр дифтордифтороуксусной трифторметилметана. Источник возбуждения — рентгеновское излучение

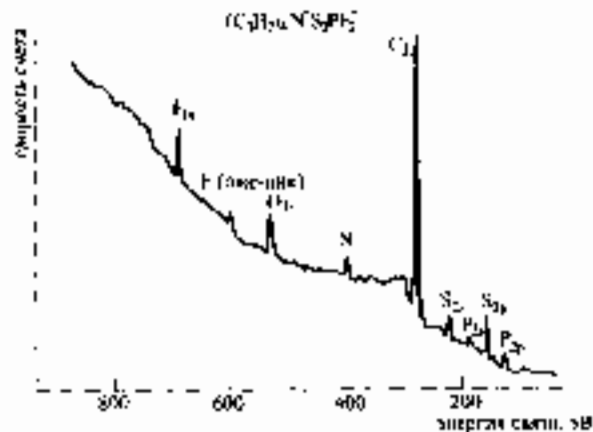


Таблица 8.4. Химические сдвиги в ЭСХА-спектрах некоторых элементов для различных степеней окисления. За условной нуля для угля при окислении приняты разные степени окисления.

Элемент	Относительная энергия связи, эВ									
	Степень окисления									
	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
N(1s)		0,0		4,5		5,1		8,0		
N(2s)	-2,0		0,0				4,5		5,8	
C(2p)		0,0				3,8		7,3		8,5
O(1s)			0,0	0,7	4,4					
F(1s)		0,0						5,3		6,5
Cl(2s)					0,0	9,6				

После определения степени окисления ЭСХА позволяет получать ценную информацию о структуре молекул. На рис. 8.14 приведен спектр C(1s)-связующих этилтрифторацетата. Отнесение отдельных пиков к соответствующим атомам углерода можно легко осуществить на основе общих представлений об электронных эффектах в органической химии. Так, наименьшей ионизационной энергией и, соответственно, наибольшей энергией связи обладает 1 $\alpha$ -электрон атома углерода трифтороуксусной группы. Причина состоит в сильном индуктивном эффекте трех электроотрицательных атомов фтора, приводящем к повышению положительного заряда на атоме углерода.

Глубина отбора аналитической информации в методе фотоэлектронной спектроскопии составляет от 10 до 10<sup>3</sup> А. С его помощью исследуют состав различных твердых тел — окисных пленок на поверхностях металлов и сплавов, каталитические центры, обнаруживают примеси на поверхности полупроводниковых материалов.

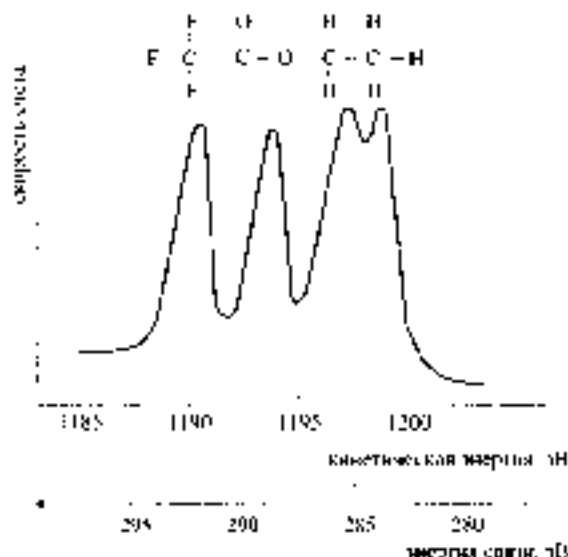


Рис. 8.14. Фотоэлектронный спектр (С1s) эстера трифтороацетата. Источник возбуждения рентгеновские излучения.

**Оже-электронная спектроскопия.** Методом оже-электронной спектроскопии можно анализировать как количественно, так и качественно состав. Выявляются все элементы, кроме водорода и гелия. Нацеливание электронного пучка позволяет анализировать поверхность, а сфокусированные электронные пучки — осуществлять локальный анализ. Сочетание с техникой ионного травления (обычно посредством ионов  $\text{Ag}^+$ ) позволяет проводить последовательный анализ материалов. Условия отбора аналитической информации иные, чем для фотоэлектронной спектроскопии, и составляет от 3 до 30 А. Здесь уже можно говорить об анализе поверхности в достаточно строгом смысле слова.

Достоинствами преимуществами оже-электронной спектроскопии по сравнению с ОЭХА является более высокая чувствительность по отношению к легким элементам и очень малые матричные эффекты.

На рис. 8.15(a) приведен пример использования метода оже-электронной спектроскопии для исследования поверхности. Образец представляет собой кремниевую подложку, покрытую слоем Ni-Cu толщиной около 150 А. Оже-электронный спектр представлен как зависимость производной скорости счета  $dN(E)/dE$  от энергии оже-электронов  $E$ .

Помимо сигналов основных элементов покрытия Ni и Cu отчетливо виден сигнал кислорода. На рис. 8.15(b) приведен спектр того же образца, покрытие с которого удалено посредством ионного травления. Сигналы Ni и Cu теперь значительно слабее. Наблюдается внутренний пик элемента подложки — кремния. Использование оже-электронной спектроскопии в сочетании с ионным травлением позволяет получать профили распределения элементов по глубине (рис. 8.16). Для этого сначала строят зависимости интенсивностей пиков от времени травления, а затем по известной скорости травления пересчитывают значения времени травления в глубину.

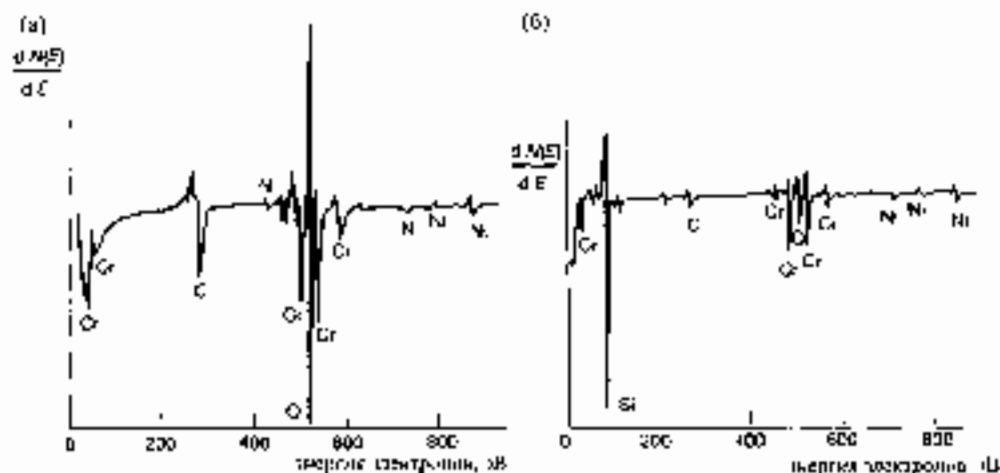
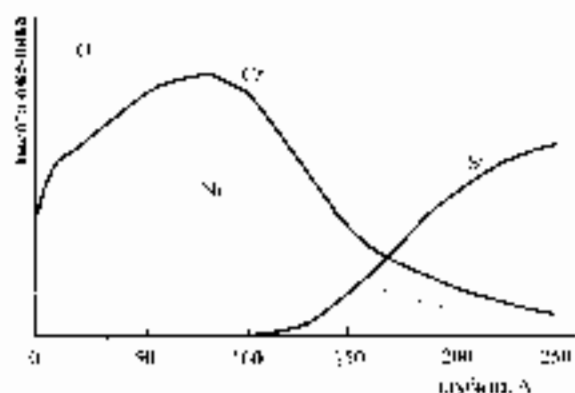


Рис. 8.15. Оже-рентгеновский спектр хромированной подложки: (а) — с поверхности; (б) — с поверхности после удаления поверхностного слоя толщиной около 200 Å.

Рис. 8.16. Концентрационные профили распределения азота, кислорода, углерода хромированной подложки: (а) — с поверхности; (б) — на глубине 200 Å. Расчеты выполнены по данным оже-рентгеновского анализа.



### 8.3. Ферментативные и иммунохимические методы

Методы определения ферментов, их субстратов и антител имеют ряд особенностей, которые мы обсудим в этом разделе. С задачами определения такого рода веществ приходится сталкиваться не только в медицинских целях, но и в лабораторных. Они относятся к числу традиционных задач медицинской диагностики, фармацевтической и микробиологической промышленности.

С биохимическими методами анализа мы уже встречались в разное время и в частности при обсуждении проблем, связанных с анализом объектов окружающей среды. Основное преимущество биохимических методов — высокая селективность, обусловленная специфичностью ферментативных и иммунных процессов.

## Ферментативные методы анализа

### Ферменты в аналитической химии

Ферменты — это белковые биологические катализаторы с относительными молекулярными массами от 10 000 до 2100 000 дальтон. Они состоят из аминокислотных цепочек, в которых октеты аминокислот связаны пептидными связями. Многие ферменты проявляют свое действие, только будучи связанными с кофактором. Чтобы различить действующий фермент и его белковую часть, используют термины *апофермент* и *холофермент*, соответственно.



В качестве кофакторов могут выступать:

- ионы металлов —  $Zn^{2+}$  в алкогольдегидрогеназе и карбоксиметилцеллюлозе,  $Mn^{2+}$  в фосфоэстроксилазе, ионы железа в аминоксидазах;
- органические молекулы — коферменты (биотин, пантотен, НАД<sup>+</sup> (рис. 8.17), перманганат гидроксильных групп и альдегидов, или кофакт А, перманганат амидных групп.

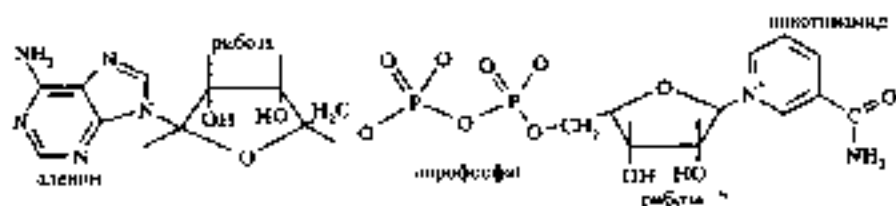


Рис. 8.17. Структурная формула кофермента никотинамидадениндифосфата (НАД<sup>+</sup>)

### Кинетика ферментативных реакций

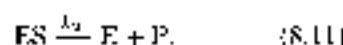
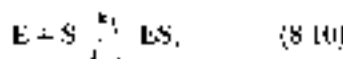
В органике ферменты выполняют роль катализаторов биохимических реакций. В присутствии фермента энергия активации значительно снижается, и скорость реакции возрастает во много раз.

В аналитической химии каталитические реакции применяются в кинетических методах анализа (раздел 2.7). Весь математический аппарат формальной кинетики, используемый в этих методах, может быть применен и к ферментативным реакциям. Одной из особенностей ферментативных реакций является явление *насыщения по субстрату*, т. е. наблюдаемое при некоторых условиях отсутствие зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Формально реакция при этом имеет нулевой порядок. Рис. 8.18 иллюстрирует это явление. Если представить графически зависимость начальной скорости ферментативной реакции от концентраций субстрата, то при небольших концентрациях наблюдается линейная зависимость (первый кинетический порядок),



далее порядок реакции становится промежуточным между первым и нулевым и, наконец, при высоких концентрациях субстрата наблюдается нулевой порядок.

Объяснить насыщение по субстрату можно с помощью кинетической теории ферментативных реакций, разработанной Михаэлисом и Ментен. В соответствии с этой теорией фермент E реагирует с субстратом S с образованием продукта P согласно следующей схеме:



На первой, обратимой, стадии образуется комплекс фермента с субстратом. После второй стадии фермент высвобождается (ср. с уравнениями (2.182) и (2.183) в разделе 2.7). На рис. 8.18 показаны изменения концентраций отдельных участников реакции во времени.

Выразим начальную скорость ферментативной реакции через концентрации фермента и субстрата. В соответствии с общей теорией формальной кинетики скорость образования продукта реакции выражается как

$$v_0 = k_2[ES]. \quad (8.12)$$

Примем, что концентрация промежуточного комплекса ES является стационарной, т.е. не изменяющейся во времени. Скорость образования комплекса равна

$$v_1 = k_1[E][S]. \quad (8.13)$$

Скорость распада комплекса равна

$$v_2 = k_{-1}[ES] + k_2[ES]. \quad (8.14)$$

Ввиду допущения о стационарности общая скорость изменения концентраций комплекса равна нулю:

$$\frac{d[ES]}{dt} = v_1 + v_2 = 0. \quad (8.15)$$

Подставляя (8.13) и (8.14) в (8.15), получаем:

$$k_1[E][S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES]. \quad (8.16)$$

Общая концентрация фермента  $e_0$  равна

$$e_0 = [E] + [ES]. \quad (8.17)$$

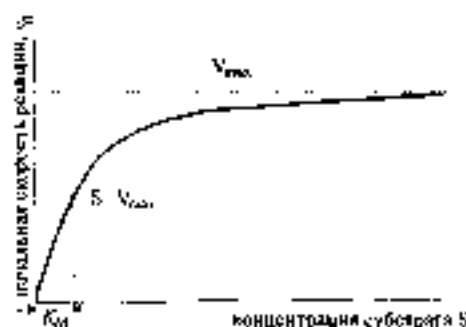


Рис. 8.18. Влияние концентрации субстрата на начальную скорость ферментативной реакции

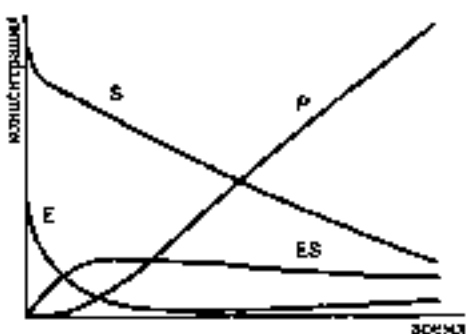


Рис. 8.19. Примерный ход изменения концентраций фермента E, субстрата S, продукта реакции P и промежуточного комплекса ES во времени в соответствии с кинетической схемой Михаэлиса-Ментен.

Подставим это соотношение в выражение (8.16):

$$k_1[S](c_1 - [ES]) = k_{-1}[ES] + k_2[ES]. \quad (8.18)$$

Введем величину  $K_{M1}$  — псевдообратную константу Михаэлиса-Ментен

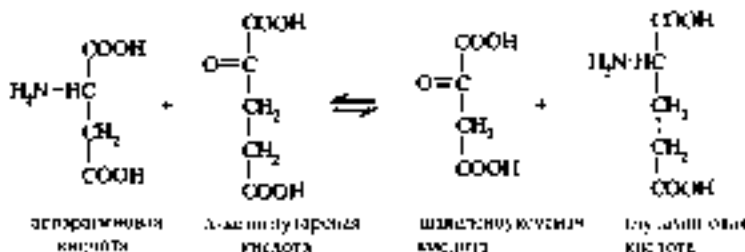
$$K_{M1} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[S](c_1 - [ES])}{[ES]}. \quad (8.19)$$

Решив уравнение (8.19) относительно  $[ES]$ , получаем:

$$[ES] = \frac{c_1[S]}{K_{M1} + [S]}. \quad (8.20)$$

Отсюда начальная скорость образования продукта ферментативной реакции (см. уравнение (8.12)) равна

$$v_0 = k_2 \frac{c_1[S]}{K_{M1} + [S]}. \quad (8.21)$$



Примеры значений констант Михаэлиса-Ментен приведены в табл. 8.5. Далее мы обсудим использование уравнения (8.21) для определения как ферментов, так и субстратов.

**Таблица 8.5.** Константы Михаэлиса-Ментен для некоторых биокатализаторов в различных ферментативных реакциях.

Фермент	Субстрат	$K_{M1}$ , мМ
Катализа	$\text{H}_2\text{O}_2$	26
Гексокиназа	глюкоза	0,15
Глутаминдегидрогеназа	глутамат	0,12

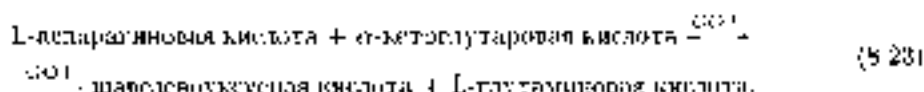
### Определение ферментов

Если концентрации субстрата достаточно велика,  $[S] \gg K_{M1}$ , то уравнение (8.21) упрощается:

$$v_0 = v_{\text{max}} = k_2 c_1. \quad (8.22)$$

В этих условиях скорость реакции максимальна и зависит только от концентрации фермента, но не субстрата (увеличение концентрации субстрата не приводит к увеличению скорости реакции). Таким образом, измерение скорости реакции можно использовать для определения концентрации фермента. Примером может служить определение фермента GOT — одного из ферментов класса трансаминаз, катализирующего

реакции:



Концентрация иониз фермента в синтезке крови человека является очень важным диагностическим параметром, характеризующим протекание процессов метаболизма аминокислот.

### Определение субстратов

Для определения субстратов следует использовать область концентрации  $[S] \ll K_M$ . В этом случае уравнение (8.21) превращается в

$$v_t = \frac{k_2 V_0 [S]}{K_M} = \frac{v_{\max}}{K_M} [S] = \text{const} \cdot [S]. \quad (8.24)$$

Определение субстратов при помощи ферментативных реакций широко применяется в клинической, производственной, экологической аналитике и других областях (табл. 8.6).

**Таблица 8.6.** Примеры использования ферментативных реакций для определения субстратов.

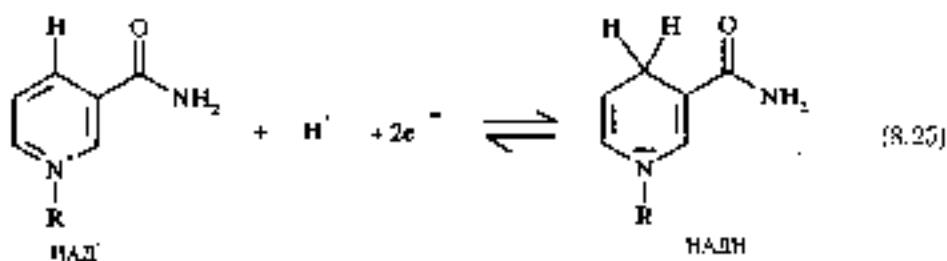
Субстрат	Оборотная реакция	Фермент-катализатор
<i>Медицина</i>		
Глюкоза	глюкоза + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ ⇌ D-глюкозиллактон + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	глюкозооксидаза
Этанол (в крови)	этанол + НАД <sup>+</sup> ⇌ ⇌ ацetalдегид + НАДН	алкоголдегидрогеназа
<i>Промышленность</i>		
Пенициллин	пенициллин + H <sub>2</sub> O ⇌ ⇌ пенициллиновая кислота	пенициллиназа
Катехол	катехол + O <sub>2</sub> ⇌ ⇌ аскорбиновой кислота	катехол-1,2-оксигеназа
<i>Лаборатория</i>		
Фенол	фенол + Cl <sub>2</sub> ⇌ ⇌ ахлорофенол	полифеноксидаза

### Способы детектирования

В некоторых случаях при протекании ферментативных реакций можно контролировать непосредственно следы изменения концентрации любого из ее участников. Так, для измерения скорости любой реакции с участием кислорода можно использовать кислородный датчик Кларка, а с учетом новой технологии соответствующий неспецифичный электрод.

Однако значительно чаще используют химические индикаторы или доокислительные реакции, вызываемые индикаторными или индикаторными. Так, для окислительно-восстановительных реакций в качестве индикатора можно использовать кофермент НАД<sup>+</sup> (рис. 8.17), поскольку УФ-спектры его окисленной

(НАД<sup>+</sup>) и восстановленной (НАДН) форм заметны различиями.



УФ-спектры обеих форм НАД<sup>+</sup> приведены на рис. 8.20. Для фотометрического контроля наиболее удобна длина волны 340 нм.

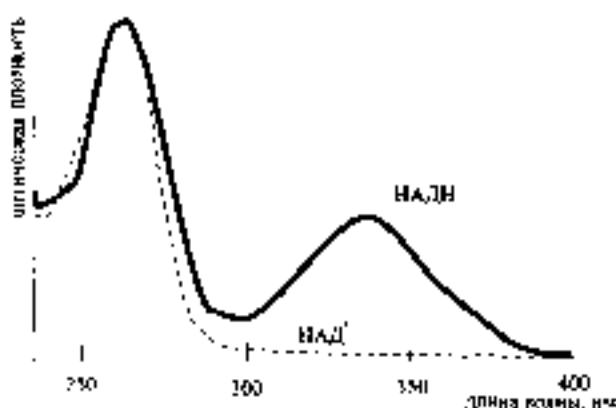
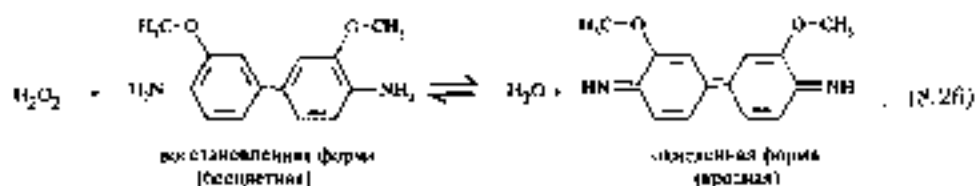


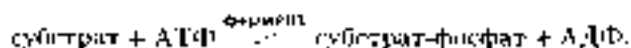
Рис. 8.20. Спектры поглощения в УФ-области водных растворов НАД<sup>+</sup> и НАДН

Применение индикаторных реакций мы рассмотрим на примере определения глюкозы при помощи глюкозооксидазы (табл. 8 б). Одним из продуктов этой реакции является пероксид водорода. Введем в систему дополнительный реагент — *o*-диазинидин. Он бесцветен, однако в присутствии пероксида водорода превращается в окрашенный продукт вследствие реакции



Продукт окисления — диимин интенсивно поглощает свет при 460 нм. Это можно использовать для фотометрического контроля протекания ферментативной реакции. Индикаторной реакция может предшествовать вспомогательная как показано на следующей схеме

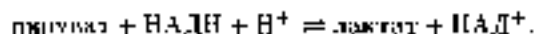
Ферментативная реакция (основная):



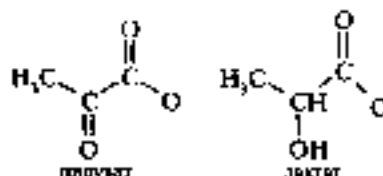
Вспомогательная реакция:



Индикаторная реакция:



В этой схеме АДФ и АТФ сокращенные обозначения аденозин-5'-дифосфата и аденозин-5'-трифосфата, соответственно (рис. 8.21). В качестве индикатора синтеза используется НАДН. Контроль реакции фотометрический, по поглощению света при 340 нм (рис. 8.20).



## Иммунный анализ

Еще одним параллельно развитым биохимическим методом анализа являются иммунологические иммунохимические методы Прайсберга. В основе методов иммунологического анализа лежит взаимодействие антиген-антитела.

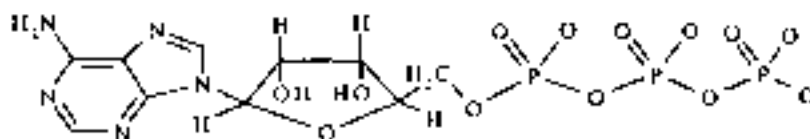


Рис. 8.21. Структурная формула аденозин-5' трифосфата (АТФ).

При обнаружении в организме человека или животного чужеродного низкомолекулярного вещества природой в действие вступает иммунная система. Она вырабатывает специальное вещество, способное связать постронное вещество и, таким образом, его обезвредить. Чужеродное вещество называется **антигеном**, а вырабатываемые иммунной системой «противоядия» — **антителом**. В результате реакции антигена (Аг) с антителом (Ак) образуется иммунный комплекс:



Впервые иммунные реакции в аналитической химии были использованы в 1954-е годы для определения инсулина в плазме крови с использованием антител против инсулина.

Антитела представляют собой вещества белковой природы. Примером может служить гамма-глобулин (в форме так называемого IgG-глобулина). Антителам, как уже упоминалось, характерны высокомолекулярные вещества (например, белки, ферменты или полисахариды) с молекулярной массой свыше 10000. Принципиально невозможно определить иммунными методами и низкомо-

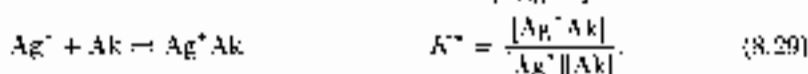
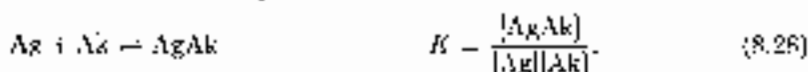
аккумуляции веществ. Для этого их надо предварительно связать с какой-либо твердой носителем. Такое связанное с твердым немолекулярное вещество называется **гастеном**.

Основными принципами детектирования в иммунных методах анализа служат измерение люминесценции активности фермента или радиоактивности. Мы рассмотрим две разновидности иммунного анализа — радиоиммунный анализ (РИА) и конкурентный иммуноферментный анализ (ИФА).

### Радиоиммунный анализ (РИА)

В методе радиоиммунного анализа удачно сочетаются высокая селективность реакций антиген-антитело и высокая чувствительность радиоиммунных методов анализа (рис. 8.6). Эти методы позволяют определять концентрации веществ до нескольких пикограммов в миллилитре.

Радиоиммунные методы основаны на конкурирующем комплексообразовании определяемого вещества — природного антигена  $Ag$  — и синтетического меченого (радиоактивного) антигена  $Ag^*$  с антителом  $Ak$ .



При этом необходимо соблюдение следующих основных условий.

- Концентрация меченого антигена и антитела во всей серии измерений должна оставаться постоянными. Единственной переменной величиной является концентрация определяемого антигена.
- ◆ Меченый антиген беретек в избытке по отношению к антителу. Число молекул меченого антигена должно быть больше, чем общее число мест связывания в молекулах антитела.
- ◆ Константы ассоциации определяемого и меченого антигена  $K$  и  $K^*$  должны достаточно различаться между собой. Как правило, такие константы имеют порядок величины от  $10^{10}$  до  $10^{12}$  л·моль<sup>-1</sup>.

При взаимодействии с антителом смесь меченого и определяемого антигена имеет место процесс конкурентного комплексообразования (уравнения 8.28 и 8.29). Ввиду этого концентрация меченого комплекса  $Ag^*Ak$  тем выше, тем меньше концентрация  $Ag$ . Зависимость концентрации меченого комплекса от концентрации  $Ag$  имеет S-образный вид и может служить для предсказания (рис. 8.22).

Ход градиентной зависимости, представленной на рис. 8.22 в принципе можно рассчитать на основании закона действующих масс (см. главу 2). Однако на практике предпочитают пользоваться эмпирическими зависимостями, поскольку реальный процесс взаимодействия антиген-антитело обычно протекает сложнее, чем это представлено уравнениями (8.28) и (8.29) (за счет наличия множества различных центров связывания, образования комплексов разного состава и т. д.).



Концентрацию комплексов антитела с меченым антигеном определяют по отношению активности радиоактивности. Для этого комплекс предварительно отделяют от непрореагировавшего избытка меченого антигена. Разделение осуществляется очень легко, если антитело иммобилизовано. Обычно пологовазельности, операции при выполнении радиоиммунного анализа выполняются следующим образом.

- Иммобилизация антитела, например, на внутренней поверхности реакционного сосуда.
- Проведение иммунной реакции с участием пробки, и кинорун добавками ионный антиген.
- Отделение непрореагировавших веществ путем промывания поверхности сосуда.
- Измерение радиоактивности стенок сосуда.

### Использование радиоактивной метки $^{125}\text{I}$

Среди огромного множества радиоактивных изотопов наиболее подходящими радиохимическими свойствами для синтеза меченых антигенов обладают  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  и  $^{125}\text{I}$ . Использование  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$  и  $^3\text{H}$  удобно еще и тем, что соответствующие элементы входят в состав биологически биологических веществ, определяемых радиохимическими методами. Кроме того, они являются достаточно мягкими излучателями, и работа с ними требует соблюдения лишь относительно простых правил техники безопасности. Однако чаще всего используют изотоп  $^{125}\text{I}$ .

Он является чистым  $\gamma$ -излучателем, а его препараты легко доступны и могут быть получены в виде веществ со 100%-ной изотопной чистотой. Период полураспада изотопа  $^{125}\text{I}$  достаточно велик и составляет 60 суток, а энергия его излучения относительно низкая.

При синтезе и работе с препаратами, мечеными  $^{125}\text{I}$ , следует иметь в виду ряд важных моментов.

- Если молекула определяемого вещества содержит йод, то возможен нежелательный процесс изотопного обмена между определяемым и меченым антителом. Примерами биологически активных йодсодержащих соединений могут служить гормоны щитовидной железы — тироксин и трийодтироксин.
- Введение изотопной метки  $^{125}\text{I}$  легко осуществимо, если молекула содержит остаток тирозина или лизина (как, например, у многих белковых гормонов). В этом случае для введения метки достаточно использовать

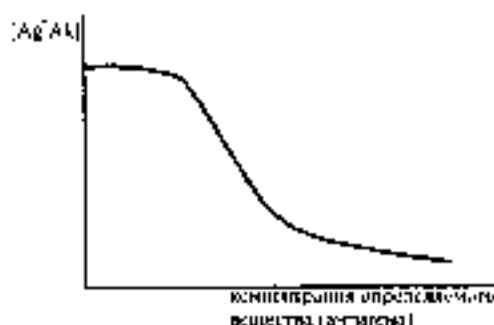
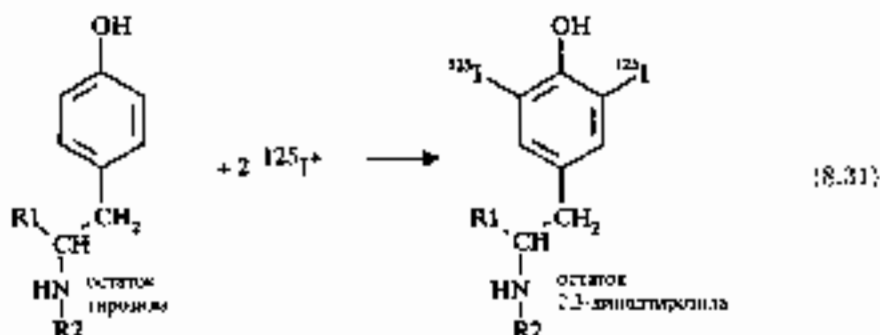


Рис. 8.22. Предварительная оценка для радиоиммунного метода анализа. Индикаторное вещество — меченый комплекс Ag\*Ab.

смесь  $\text{Na}^{125}\text{I}$  и окислителя, например, хлормина Т. Реакция протекает по следующей схеме:



- Если молекула не содержит удобных мест для введения метки  $^{125}\text{I}$ , то метку можно ввести вместе с остатком тирозила

### Синтез иммуногенов

Как мы уже отмечали, в химическим взаимодействием способны лишь высокомолекулярные соединения с молекулярной массой свыше 10 000. Такие вещества можно определять как антигены непосредственно. Низкомолекулярные соединения — гаптены — стероиды, триазины и др. — сами по себе не вступают в иммунохимические реакции. Для определения таких веществ их необходимо предварительно связать с белком-носителем в высокомолекулярный продукт, называемый иммуногеном:

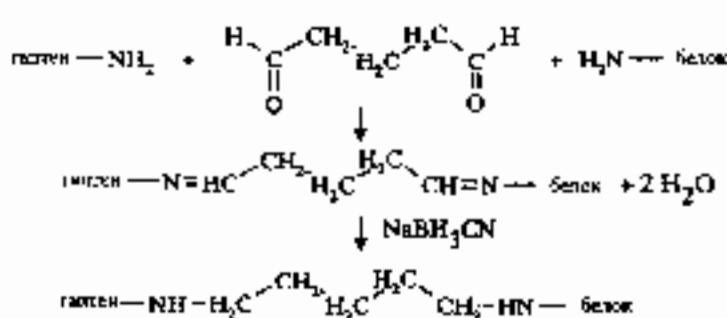


Рис. 8.23. Схема синтеза иммуногена из реакции глутарового альдегида с аминогруппами гаптена и белка.

Белком-носителем чаще всего служит человеческий или бычий альбумин. На рис. 8.23 приведен пример синтеза иммуногена посредством реакций по аминным группам. Сначала аминогруппы гаптена и белка связывают с карбонильными группами глутарового альдегида с образованием двойного шиффового основания. Затем продукт реакции восстанавливают для придания ему большей химической устойчивости.

Примеры применения радиометричного метода анализа для определения различных веществ приведены в табл. 8.7.



### Гетерогенный иммуоферментный анализ

Использование ферментов в иммуных методах анализа позволяет осуществить более простой способ детектирования по сравнению с РИА. В методе иммуноферментного анализа (ИФА) используют антигены, меченный не радиоактивным изотопом, а ферментом.

Таблица 8.7. Примеры определения веществ иммунохимическими методами.

Определяемое вещество	Оптимальный интервалная масса	Метод
Никотин (белый порошок)	5734	РИА
Пенициллин G	34	РИА
Морфин	255	РИА
Трипан (белок)	21000	РИА
Атранин	179,5	ИФА
Бензол, газол, керосин	от 70 до 136	ИФА
Бензальдегид	252	РИА

Как правило, иммуоферментный анализ проводят в гетерогенном варианте. В этом случае, как и в методе РИА, антитела иммобилизуют — часто посредством простой адсорбции на активной поверхности. В результате протекания конкурирующих реакций с участием определяемого и меченого антигена часть последнему оккупировавшихся сайтов в комплексе с антигеном и, таким образом, также сорбированный на поверхности. Реакционный сосуд вымывают от избытка несвязанного меченого антитела и добавляют необходимый субстрат с тем, чтобы определить содержание фермента, сорбированного на поверхности вместе с меченым антителом. Как и в других ферментативных реакциях, для определения фермента, как правило, применяют кинетический метод с фотометрическим детектированием.

Пределы обнаружения различных веществ методом гетерогенного ИФА находятся в области от наногравимов до микрограммов в литре. Примеры практического использования этого метода приведены в табл. 8.7. Как видно из таблицы, метод позволяет определять вещества, важные как для медицины, так и с точки зрения контроля окружающей среды.

Антитела, применяемые в иммунохимических методах анализа, представляют собой, по существу, специфические реагенты на самые разнообразные вещества, создаваемые самой природой. Способность живых организмов к синтезу «аналитических реагентов» открывает возможности разработки иммунных методов определения даже таких веществ, природу которых трудно или невозможно охарактеризовать с точки химической точки зрения, например, гуманных веществ.

## 8.4. Обеспечение качества результатов анализа и «Хорошая лабораторная практика»

### Обеспечение качества результатов анализа

Важнейшей современной задачей аналитической химии является обеспечение качества результатов анализа. Для этого необходимы постоянные контакты между собой результаты, полученные в различных лабораториях —

в том числе и в международном масштабе. Средствами обеспечения качества результатов анализа служат также официально регламентированные процедуры планирования и проведения анализа, обработки и хранения данных.

Все указанные средства обеспечения качества результатов анализа составляют единую систему. Понятие «качество» согласно немецкому стандарту DIN 55351, определяется следующим образом:

*Качество есть совокупность свойств и признаков продукции или вида деятельности, обеспечивающих ее соответствие конкретным требованиям.*

Сотня лет спустя, определение качества — это совокупность всех мероприятий, призванных гарантировать соответствие продукта или вида деятельности необходимым требованиям. В нее входят системы управления качеством, планирование качества и выработка качества.

Несоответствие продукта необходимым требованиям, влияющее на его пригодность для системы, называется *дефектом*. В химическом анализе, где «продуктом» служат результаты анализа, типичными примерами такого несоответствия могут быть случайные или систематические погрешности, ложные выводы относительно наличия либо отсутствия вещества в объекте ж. анализе, невозможность получения каких-либо осмысленных результатов как таковых.

Для контроля методики анализа на предмет возможных погрешностей и дефектов необходимо в первую очередь отработать ее отдельные этапы и строго прописать все процедуры их выполнения. Затем методику необходимо проверить в целом, проанализировав ее надежность, и определить все ее важнейшие аналитические характеристики. Для внедрения методики и последующей и последующую практику необходимо еще целый ряд мер по контролю качества результатов, которые мы подробнее обсудим ниже.

### Проверка методики анализа

Главная задача проверки (валидации) методики анализа — удостовериться в том, что она дает результаты, достаточно надежные и воспроизводимые для определенной области применения.

При идентификации относительных методов анализа первым этапом является анализ *сравнения*. В ее основе лежат следующие образцы сравнения — стандартных растворов или твердых стандартов. Стандартизовочную функцию устанавливают при помощи линейного регрессионного анализа (раздел 1.3.6.3).

*Воспроизводимость* методики характеризуют при помощи стандартного отклонения (уравнение (1.8)). Другими важнейшими характеристиками методики служат *предела обнаружения* (уравнения (1.14), (1.15)) и *рабочий диапазон* (раздел 1.3).

Для проверки методики на наличие систематических погрешностей, обусловленных причинами методического характера или влиянием матрицы используют *проверочную меру правильности* (уравнение (1.11)) как характеристику правильности отдельных результатов, и *функцию правильности* как характеристику методики в целом.

Функция правильности описывает связь между найденным  $x_{\text{полн}}$  и истинным  $x_{\text{ист}}$  значениями содержания определяемого компонента в виде линейной

лативности

$$\Delta_{\text{лат}} = a_0 + a_1 Z_{\text{лат}} \quad (8.33)$$

Под систематическим отклонением понимается содержание вещества, установленное с наибольшей возможной точностью. В идеальном случае значения коэффициентов в уравнении (8.33) должны составлять

$$a_0 = 0 \quad \text{и} \quad a_1 = 1 \quad (8.34)$$

В действительности, конечно, они могут быть равны этим величинам лишь приближенно. Для проверки значимости отличия величин коэффициентов от нуля от отдельных значений рассчитывают доверительные интервалы

$$\Delta a_0 = a_0 \pm t(P, f) s_{a_0} \quad (8.35)$$

$$\Delta a_1 = a_1 \pm t(P, f) s_{a_1} \quad (8.36)$$

где  $t$  — коэффициент Стьюдента (см. табл. П.4);  
 $P$  — доверительная вероятность;  
 $f$  — число степеней свободы;  
 $s_{a_0}$ ,  $s_{a_1}$  — стандартные отклонения  $a_0$  и  $a_1$  соответственно.

Стандартные отклонения параметров  $a_0$  и  $a_1$  рассчитывают по уравнениям (6.26) и (6.27) (раздел 6.3). Если доверительный интервал  $\Delta a_0$  при заданной доверительной вероятности  $P$  не включает в себя значение 0, то это свидетельствует о наличии неизменной систематической погрешности. Аналогично, если доверительный интервал  $\Delta a_1$  не включает в себя значение 1, то это говорит о наличии пропорциональной (или семантической) погрешности.

В заключение следует проверить устойчивость (робустность) методики анализа. Цель такой проверки — убедиться, что на качество результатов анализа не влияют незначительные отклонения от точно прописанной процедуры.

Наиболее надежный способ проверки устойчивости методики — круговые межлабораторные испытания, осуществляемые в процессе внешнего контроля качества. Внутри лаборатории можно проверить надежность на устойчивость, изменив в определенных пределах характер выполнения процедур и параметры эксперимента.

Полностью отработанную и проверенную методику можно использовать в совместной аналитической практике, а также для контроля качества. Внезависимое выполнение такой методики должно быть точно и строго описано согласно стандартной форме. Необходимо указать область применения методики и ее аналитические характеристики — показатели качества результатов.

### Внутренний контроль качества

Внутрилабораторный контроль качества результатов осуществляется путем анализа контрольных проб. К ним относятся:

- стандартные растворы;
- холостые пробы;
- искусственные пробы;
- реальные пробы;
- аттестованные стандартные образцы (см. раздел 1.3).

Каждую контрольную пробу анализируют несколько раз.

Удобным средством текущего контроля качества результатов анализа служат контрольные карты. Их используют и на производстве для непрерывного контроля качества продукции или параметров технологического процесса. Общий вид контрольной карты приведен на рис. 8.24.



Рис. 8.24. Контрольные карты, отображающие изменение контролируемого параметра во времени.

Таблица 8.8. Параметры, используемые для контроля качества при помощи контрольных карт. Обозначения:  $N$  — число серий данных,  $n_i$  — количество измерений результатов в  $i$ -й серии,  $n$  — общее число данных,  $\bar{x}_i$  — результат единичного измерения,  $s_i$  — стандартные отклонения для  $i$ -й серии,  $t$  — коэффициент Стьюдента,  $P$  — доверительная вероятность,  $\alpha = 1 - P$  — уровень значимости,  $f$  — число степеней свободы,  $\bar{x}$  — среднее значение,  $s_m$  — среднее стандартное отклонение,  $\hat{R}$  — средний размах.

	Вычисление	Нижняя граница	Верхняя граница
$\bar{x}$	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N \bar{x}_i$	$\bar{x} - t(P, f) \frac{s_m}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} + t(P, f) \frac{s_m}{\sqrt{n}}$
$s_m$	$s_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^N (n_i - 1)}}$	$s_m \sqrt{\frac{1}{n} \chi^2(n-1, \frac{\alpha}{2})}$	$s_m \sqrt{\frac{1}{n} \chi^2(n-1, 1-\frac{\alpha}{2})}$
$\hat{R}$	$\hat{R} = \frac{\sum_{i=1}^N (r_i)_{max} - r_{i,min}}{n}$	$D_n R$	$D_n \hat{R}$

Точки на контрольной карте отображают значения контролируемого параметра, измеренные через определенные интервалы времени. Контролируемыми параметрами могут быть результаты единичных измерений, средние значения, медианы, величины сигнала контрольного (холостого) опыта, стандартные отклонения, величины размахов в сериях измерений, значения процентной меры правильности. Положение средней горизонтальной прямой соответствует номинальному значению параметра. Сверху и снизу от средней линии проводятся еще по две горизонтальные прямые — верхние и нижние границы предупреждения и тревоги (штриховые и штриховые линии рис. 8.24, соответственно). Их положение определяется величиной контролируемого параметра и рассчитывается методами математической статистики (табл. 8.8). Так, если контролируется среднее значение измеренной величины, то положение границ рассчитывают при помощи  $t$ -коэффициентов Стьюдента. В случае стандартных отклонений используют коэффициенты  $\chi^2$ -распределения (выносятся в приложения в виде таблиц статистических таблиц). Свои статистические коэффициенты — так называемые  $D$ -ко-



эффицентны – используют для величин размахов гервых данных (разностей между наибольшим  $x_{i,max}$  и наименьшим  $x_{i,min}$  значениям гервых).  $D$ -коэффициенты для расчета верхней  $D_u$  и нижней  $D_n$  границ при достоверных вероятностях  $P = 95$  и  $99\%$  приведены в табл. 8.9.

Таблица 8.9.  $D$ -коэффициенты для расчета верхней ( $D_u$ ) и нижней ( $D_n$ ) границ для величин размахов

n	$P = 95\% (n = 5\%)$		$P = 99\% (n = 1\%)$	
	$D_u$	$D_n$	$D_u$	$D_n$
2	0,309	2,809	0,908	3,518
3	0,179	2,176	0,080	3,518
4	0,286	1,935	0,160	2,614
5	0,365	1,844	0,239	2,289
6	0,422	1,721	0,296	2,100
7	0,462	1,662	0,341	1,986
8	0,493	1,617	0,378	1,906
9	0,522	1,583	0,408	1,846
10	0,544	1,556	0,434	1,799

Значения  $P = 95\%$  используют для расчета положений границ предупреждения, а  $P = 99\%$  – границы тревоги. Однократное попадание точки вне диапазона границ предупреждения означает необходимость усиления контроля за протеканием процесса. При попадании же точки вне диапазона границ тревоги необходимо немедленное вмешательство: это означает, что процесс вышел за-под контроля.

Детальному описанию системы внутреннего контроля качества посвящены специальные руководства. В них содержатся описания всех необходимых стандартных рабочих процедур и средств контроля, а также сведения об организационных структурах для контроля качества в сферах их компетенции.

## Внешний контроль качества

### Круговые межлабораторные испытания

Важнейшим средством проверки достоверности результатов химического анализа служат межлабораторные испытания. Их задачами являются:

- стандартизация методик анализа;
- контроль лабораторных результатов анализа;
- аттестация стандартных образцов.

В соответствии с германским стандартом DIN 38402 в межлабораторных испытаниях должны участвовать не менее 5 (а лучше – больше 15) лабораторий. В каждой лаборатории выписывают по 4 параллельных анализа одного и того же образца. Внутривлабораторные воспроизводимости результатов характеризуют при помощи величин стандартных отклонений [уравнение (1.6)]. Для оценки правильности результатов используют процентную меру правильности [уравнение (1.11)]. При этом, если истинное значение неизвестно с требуемой точностью, вместо него используют общее среднее значение для всех лабораторий.

### Обеспечение единства результатов измерений физических величин (прослеживаемость)

Необходимо, чтобы результаты химических анализов можно было непосредственно сравнивать между собой подобно результатам измерения физических величин. Возможность сопоставления результатов физических измерений обеспечивается наличием единой системы единиц измерения: длину измеряют в метрах, массу — в килограммах и т. д.

Важнейшей установкой связи между результатами химических измерений по отношению к основной единице измерения количества вещества — моль — являются три прослеживаемости. Основными средствами прослеживаемости химических измерений служат аттестованные стандартные образцы, состав которых точно известен. Главная проблема, возникающая при обеспечении единства химических измерений, заключается в ограниченности селективности методов химического анализа. В то время, как при измерении, например, массы не возникает принципиальных трудностей, измерение содержания вещества в матрицах сложного состава (таких, как плазма крови) далеко не всегда приводит к достоверным результатам. Таким образом, проверка (валидация) результатов химических измерений представляет собой значительно более трудную задачу, чем проверка результатов измерения физических величин.

### Аккредитация аналитических лабораторий

Процедура официального подтверждения соответствия аналитической лаборатории необходимым требованиям качества называется аккредитацией. Уровни компетентности лабораторий и выполняемых анализов в определенной области привносят независимая служба, которые в разных странах организованы по-разному. Во многих странах существует централизованная система аккредитации лабораторий. В Германии единая служба аккредитации отсутствует.

Совет Европы предпринимает усилия по унификации национальных систем аккредитации. Разработаны единые критерии качества работы лабораторий, необходимые требования для их аккредитации и сертификации. Соответствующим нормативным документам составляет серия европейских стандартов EN 45000 (табл. 8.10). Они должны руководствоваться все службы, проводящие аккредитацию.

Таблица 8.10. Европейские стандарты серии EN 45000, касающиеся аккредитации химико-аналитических лабораторий.

Европейский стандарт	Содержание
EN 45001	общие критерии компетентности аналитических лабораторий
EN 45002	общие критерии компетентности аналитических лабораторий
EN 45003	общие критерии для органов по аккредитации лабораторий
EN 45011	общие критерии для органов по аттестации продукции
EN 45012	общие критерии для органов по аттестации систем качества

## Основы «Хорошей лабораторной практики» (GLP)

В течение более чем 20 лет действует система нормативов, известная как «Хорошая лабораторная практика» (GLP – англ. Good Laboratory Practice, нем. Gute Laborpraxis). Принимавшаяся она была разработана и введена в действие американской Администрацией по защите и юридической промышленности (FDA) применительно к производству, в первую очередь, токсичные вещества, с целью устранить недостатки первоначальных нормативной документации. Нормы GLP стали обязательными для всех компаний в США, а впоследствии – и в странах, экспортирующих в США свою продукцию. Затем усилиями Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) эти нормы стали распространяться в международном масштабе. В частности, в Германии требования GLP являются обязательными при разработке любых новых видов химической продукции.

Главная задача GLP – обеспечить возможность полного отслеживания и документирования всего хода исследования. Контроль качества призваны осуществлять специальные органы, периодически инспектирующие лаборатории на предмет соблюдения нормативов GLP.

GLP устанавливает очень строгие требования к ведению и хранению документации – значительно более жесткие, чем первоначальные стандарты серии EN 45000. Сферы применения нормы GLP устанавливаются законодательно. В первую очередь это относится к разработке новых химических веществ, получению и использованию токсичных веществ и к радиофармацевтике.

## 8.5. Литература

### *Parade 8.1*

H. Hein, W. Kutze, Umweltanalytik mit Spektrometrie- und Chromatographie, VCH, Weinheim, 1994.

L. L. Mart, M. S. Cresser, I. J. Ottendorfer, Umweltanalytik – Eine allgemeine Einführung, Thieme, Stuttgart, 1988.

### *Parade 8.2*

M. Grassebauer, H. J. Durek, M. Ebel, Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie, Springer, Berlin, 1985.

### *Parade 8.3*

H. U. Bergmayer (Hrsg.), Methoden der analytischen Chemie, 3. Auflage, VCH, Weinheim, 1974.

E. Knoch, Radioimmunoassay, in: Analytiker-Taschenbuch, Bd. 8, S.93, Akademie-Verlag, Berlin, 1989.

### *Parade 8.4*

W. Fuik, V. Domusani, G. Domusani, Qualitäts-sicherung in der analytischen Chemie, VCH, Weinheim, 1992.

H. Günzler (Hrsg.), Akkreditierung und Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, Springer, Berlin, 1994.

## ГЛАВА 9

# ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В РАЗВИТИИ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Журнал «Analytical Chemistry» (<http://pubs.acs.org/journals/analytical/index.html>), издаваемый Американским химическим обществом (American Chemical Society), один из своих номеров (№ 12) раз в два года целиком посвящает фундаментальным обзорам новейших достижений в области аналитической химии. Такие обзоры дают достаточно адекватное представление о современном состоянии аналитической химии, тех ее областях и методах, в которых достигнут (или ожидается) наиболее существенный прорыв. Предлагаем Вашему вниманию краткий «обзор обзоров», опубликованных в № 12 журнала «Analytical Chemistry» за 2000 и 2002 г. Мы включили в него лишь наиболее актуальные темы — те методы, которые упоминаются в обоих этих номерах. Оценки и выводы отражают точку зрения авторов соответствующих обзорных статей.

### 9.1. Плоскостная хроматография

Хроматография, в настоящее время являясь самым распространенным и наиболее часто используемым методом химического анализа, продолжает интенсивно развиваться. Одним из хроматографических методов, в которых в последние годы отмечен существенный прогресс, является ионнообменная, в первую очередь, тонкослойная, хроматография (ТСХ).

Тонкослойная хроматография — уникальный хроматографический метод, сочетающий в себе множество разных качеств и преимуществ. С одной стороны, это предельно простой, дешевый и производительный метод обзорного качественного анализа сложных смесей. С другой стороны, ТСХ в ее современном воплощении стала высокоэффективным методом количественного анализа. Роль ТСХ становится особенно важной в связи с бурным развитием экологически массовой параллельного синтеза органических веществ (в первую очередь — новых лекарственных препаратов), известной как «комбинаторная химия». Результатом комбинаторного синтеза является сложная смесь близко родственных по строению веществ, для экспресс-анализа которой метод ТСХ, в настоящее время наилучшим образом подходит для нескольких десятков компонентов, является едва ли не оптимальным. Комбинаторный синтез часто приводит на частицах твердого носителя. В последнее время отмечены удачные попытки приведения такого синтеза непосредственно на частицах носителя, закрепленном на хроматографической пластине. При этом для ускорения реакции вместо традиционного нагревания использовался метод ветериначеского микроволнового излучения.





ставки. Таким образом, пластина для ТСХ становится одновременно инструментом и для синтеза веществ, и для их разделения.

Для количественного анализа методом ТСХ в настоящее время широко используются различные устройства, обеспечивающие принудительное равномерное движение подвижной фазы за счет гидродинамических сил или элюирования течения потока. Также использование в ТСХ градиентного элюирования инструмента, традиционного для колоночной хроматографии, который позволяет как повысить эффективность разделения, так и сократить время анализа. Применение градиентного элюирования позволяет анализировать методом ТСХ смеси, состоящие из 30–40 компонентов.

Отмечен прогресс в области создания новых подвижных и неподвижных фаз для ТСХ, оптимизации их состава (для этого широко используются методы математического планирования эксперимента). Крут неподвижных фаз для ТСХ, долгое время сводившийся почти исключительно к тем или иным разновидностям силикагеля или флюида алкилила, в настоящее время стал почти столь же широким, как и крут неподвижных фаз для колоночной хроматографии. В частности, он включает в себя химически модифицированные кремнеземы — гидрофобизированные (для обращенно-фазовой ТСХ), с разнообразными функциональными группами, в том числе хиральными.

Развиваются и способы детектирования в ТСХ. Наряду с традиционными фотометрическим (в отраженном или проходящем свете) и флуориметрическими методами возрастающую роль начинают играть масс-спектрометрические методы детектирования — главным образом с лазерной десорбцией ионизацией (MALDI). Для фотометрического детектирования все больше используется сканирующая лазерная зонитометрия, в том числе с применением оптоволоконной техники.

Основными сферами применения ТСХ является анализ лекарственных препаратов, реакционных смесей органического синтеза и биологических образцов. Важным достоинством ТСХ по сравнению со значительно более дорогостоящей колоночной хроматографией является возможность анализа загрязненных проб и, таким образом, резкое упрощение пробоподготовки при анализе реальных, в первую очередь природных, объектов.

## 9.2. Сверхкритическая флюидная хроматография

В настоящее время сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) находится на том этапе своего развития, когда роль фундаментальных исследований уже снижается, а роль практического применения — резко возрастает. Наибольший рост использования СФХ отмечен в области анализа лекарственных средств и побочных продуктов их синтеза (методами комбинаторной химии). В сумме методами СФХ и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в настоящее время выполняется около  $\frac{1}{4}$  всех анализов такого рода объектов. При этом обращенно-фазовый ВЭЖХ и СФХ удачно дополняют друг друга. Механизм удерживания в СФХ близок к механизму удерживания

в нормальнo-фазовой ВЭЖХ. Поэтому метод СФХ очень удобен для определения относительно неполярных органических веществ (традиционно определяемых нормальнo-фазовой ВЭЖХ (для определения полярных веществ основным методом до-прежнему остается обратнo-фазовая ВЭЖХ)). В то же время аппаратура для СФХ несущественно дешевле, чем для ВЭЖХ, а время анализа существенно меньше. Кроме того, процесс разделения в методе СФХ гораздо менее чувствителен к тряске и подвижной и неподвижной фазам (в отличие от метода нормальнo-фазовой ВЭЖХ), поэтому результаты улучшаются независимо от более-менее подвижности. Все это вместе взятое позволяет предположить, что уже в ближайшем будущем СФХ станет едва ли не основным методом решения тех аналитических задач, которые традиционно решаются при помощи нормальнo-фазовой ВЭЖХ. Одна из важнейших задач такого рода — разделение и определение оптических изомеров, имеющая большое значение для анализа и контроля чистоты лекарственных препаратов и других физиологически активных веществ.

К сверхкритической флюидной хроматографии тесно примыкают также и приложения ВЭЖХ, получившие развитие в последние годы. — ВЭЖХ при сверхвысоких температурах и давлениях. В основе тех и других методов лежит весьма сходная идея, основанная на активизации температуры и давления как факторов из основных средств селективности жидкой разделения, а также уменьшения вязкости подвижной фазы для увеличения скорости ее потока и сокращения времени анализа. Для большинства наименований СФХ и ВЭЖХ при сверхвысоких температурах и давлениях предложен английский термин «*sublimed chromatography*».

Использование сверхвысоких температур открывает в ВЭЖХ совершенно новые возможности. Так, смесь алкилфенолов при сверхвысоких температурах удалось разделить в 50 раз быстрее, чем в традиционном варианте ВЭЖХ. Повышаются большие перспективы использования в качестве подвижной фазы перегретой (до 190°C) воды вместо обычных для обратнo-фазовой ВЭЖХ водно-органических смесей. Ионизируемые органические растворители из состава подвижной фазы исключает, в частности, возможность использовать для детектирования метод ЯМР <sup>1</sup>H. Для этого достаточно применять в качестве подвижной фазы этансulfоний дeцилуку близкую воду D<sub>2</sub>O (в качестве собственного сигнала ЯМР, в то время как в традиционной ВЭЖХ ее необходимо было бы исключать в связи с чрезвычайно дорогими дeтерированными органическими растворителями).

Основными компонентами, определяемыми при помощи СФХ, как уже отмечалось, являются относительно неполярные органические вещества. Это липиды, жирорастворимые витамины, алкалоиды и терпеноиды растительного происхождения, металлоорганические соединения, компоненты горюче-смазочных материалов, многие лекарственные препараты, продукты каубактериологического синтеза.

### 9.3. Жидкостная хроматография

В традиционной высокоэффективной жидкостной колоночной хроматографии наибольший прогресс отмечается главным образом, в сфере аналитического

оборудования. Основными тенденциями здесь являются миниатюризация, сокращение времени анализа, ориентация на биологические приложения (в том числе уже неоднократно упоминавшуюся здесь комбинаторную химию), повышение производительности анализа. Все шире используются микросколонки, позволяющие оперировать с объемами пробы менее 1 мкл. Для их изготовления применяются технологии, аналогичные технологиям производства микроканалов.

Одно из важных направлений совершенствования жидкостной колоночной хроматографии — развитие двум- и многомерных методов, давно используемых в плоскостном (тонкослойном) варианте. Суть двумерной ТСХ состоит в том, что хроматографическую пластинку после элюирования поворачивают на 90° и повторно элюируют в перпендикулярном направлении с использованием другой подвижной фазы. При этом могут разделяться компоненты, не разделявшиеся на первой стадии процесса.

В колоночной хроматографии реализация подобной приема сопряжена со значительными техническими проблемами, поэтому двумерная колоночная хроматография появилась значительно позже тонкослойной и только сейчас, по существу, начинает активно развиваться. Для осуществления двумерной колоночной хроматографии используют две последовательно соединенные колонки, различающиеся природой неподвижной фазы (например, одна — нормальная, другая — обратная). При этом режимы хроматографирования устанавливают таким образом, чтобы время разделения на второй колонке было значительно меньше, чем на первой. Между колонками находится промежуточный детектор и устройство переключения потока, позволяющее сразу же при появлении на выходе из первой колонки переднего пика направить поток элюата на вторую колонку. Преимущества двумерной хроматографии перед одномерной — резкое увеличение максимально возможного числа разрешенных пиков (если для первой колонки это число равно  $n_1$ , а для второй —  $n_2$ , то в двумерном варианте теоретический предел составляет  $n_1 n_2$  разрешенных пиков). Примероме двумерной жидкостной хроматографии (в сочетании с ион-селективным рическим детектированием, предоставляющим дополнительные возможности раздельной регистрации компонентов смежных пиков) позволяло обнаружить в продуктах частичного ферментативного расщепления целозольных белков дрожжей более 100 000 различных полипептидов в диапазоне концентраций, различающихся на три порядка.

Еще одно направление развития жидкостной колоночной хроматографии — использование электростатических сил для осуществления потока подвижной фазы (электростатическая хроматография). При этом достигается удачное сочетание высокой селективности хроматографических методов с высокой эффективностью в больших масштабах и плане миниатюризации, присутствии капиллярному электрофорезу.

Ведутся исследования по созданию и применению в жидкостной хроматографии неподвижных фаз совершенно новых типов. К ним относятся неподвижные фазы на основе полимерных матриц с молекулярными отпечатками (специально синтезируемых материалов с порами, размеры, форма и строение которых являются оптимальными для сорбции тех или иных веществ или классов веществ), а также неподвижные фазы с перестраиваемыми свойствами. Примером последних

могут служить электропроводящие полимеры, свойства которых (в том числе хроматографические) можно плавно изменять, регулируя значение приложенного к ним электрического потенциала.

## 9.4. Газовая хроматография

Газовая хроматография давно уже стала рутинным, повсеместно применяемым методом анализа. Вполне естественно, что большинство публикаций последнего времени в этой области посвящено не разработке основ метода, а его применению для решения конкретных практических задач. Среди фундаментальных работ можно отметить резко возросшее число статей по многослойной газовой хроматографии, технически реализуемой так же, как и многослойная жидкостная хроматография. Большие усилия направлены на сокращение времени анализа. Разумеется, обратной стороной сокращения времени хроматографического анализа является уменьшение эффективности разделения (наиболее «быстрые» современные хроматографы могут разрешить лишь порядка 10 пиков), однако существует большой круг практических задач, в первую очередь экологических, для которых решающей аналитической характеристикой является именно время анализа. Помимо традиционных приемов, используемых для ускорения хроматографического анализа (уменьшение размеров колонок, увеличение скорости потока подвижной фазы — газа-носителя) в последние время стали использовать и такие средства, как высокоскоростной режим программирования температуры (до 250°С/с). В некоторых случаях это позволило дополнительно сократить время анализа на порядок.

К задаче создания высокоскоростных газовых хроматографов тесно прилагается задача создания небольших портативных газовых хроматографов, пригодных, в том числе, для работы в полевых условиях (обе проблемы часто решаются сходными техническими средствами). В этом отношении перспективным представляется отказ от применения специфических газов-носителей, хранящихся и транспортируемых в баллонах под высоким давлением, и использование вместо атмосферного воздуха при атмосферном давлении. Поток подвижной фазы в этом случае осуществляется при помощи вакуумного насоса, устанавливаемого непосредственно на выходе из колонки.

## 9.5. Атомная спектроскопия

Среди различных методов атомно-спектроскопических (и в шире, элементных) анализа наибольший интерес отнесен в области атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСЭП-МС).

В атомно-эмиссионной спектроскопии наблюдается тенденция к возматанки роли плазменного разряда как источника атомизации (особенно при анализе пробы дядщих материалов). Важное значение плазменного разряда заключается в возможности его использования для проведения распределительного (последовательного) анализа материалов. Достигнутые к настоящему времени разрешения по глубине и



чувствительность, уже вполне сравнима с характеристиками метода масс-спектрометрии вторичных ионии, традиционно используемого для решения подобных задач. Снизив мощность тлеющего разряда, можно неустойчиво испускание образцов без его ионизации и, следовательно, избежать тлеющий разряд и молекулярном масс-спектрометрическом анализе. Таким образом, тлеющий разряд является перестраиваемым источником «одиночного назначения», пригодным для использования как в атомном, так и в молекулярном анализе. Для локального пробобора и атомизации широко используются и лазеры (способ лазерной абляции). При этом в атомно-абсорбционной спектроскопии лазер может служить и источником внешнего излучения.

Другая важная тенденция — разработка и применение так называемых «стандартных источников», в которых функции атомизации пробы и возбуждения (в атомно-эмиссионной спектроскопии) или ионизации атомов (в масс-спектрометрии), обычно выполняемые в одном устройстве, распределены между разными узлами прибора. Примером может служить объединение тлеющего разряда, испускающего и качестве атомизатора, и микроплазмой для возбуждения или ионизации полученных атомов. Такое разделение функций позволяет использовать режим работы каждого узла прибора, оптимальный для решения именно данной задачи, и в конечном счете приводит к заметному увеличению чувствительности. Я во многих случаях — и селективности определены.

В масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, ставшей в настоящее время основным видом элементного масс-спектрометрического анализа, отныне можно рассчитывать усовершенствования аппаратуры, в первую очередь — масс-анализаторов. Наряду с традиционными квадрупольными анализаторами все шире применяются быстродействующие премагнитные, а также различные варианты многоканальных анализаторов. Применение многоканального способа регистрации, позволяющего одновременно в одинаковых условиях регистрировать ионные пучки нескольких зондов, резко увеличивает точность результатов при использовании способа внутреннего стандарта, а также позволяет с высокой точностью измерять соотношения концентраций изотопов одного и того же элемента (изотопное соотношение). Последнее особенно важно для многих геологических (и первую очередь — геохронологических) исследований. Еще один сравнительно новый для ИСП-МС тип масс-анализаторов — секторные магнитные анализаторы, используемые обычно в молекулярной масс-спектрометрии. Они характеризуются высоким разрешением (описано использование в ИСП-МС анализаторов с разрешением до 8000) и позволяют разделить изобарические ионные пучки — пучки, принадлежавшие изотомам различных элементов с приблизительно одинаковой (с точностью до целого числа атомных единиц) массой. Наличие таких изотопов может сильно осложнить определение содержания отдельных элементов при использовании масс-анализаторов низкого разрешения.

Взрастает число работ, посвященных применению в элементной масс-спектрометрии буферных газов и газом-реактивов — обычно водорода или гелия. Для этого используют специальное устройство, — так называемую реакционную камеру, помещаемую между источником ионизации и масс-анализатором. При этом значительно уменьшаются интенсивности сигналов фона, формируемых газом аргоновой плазмой (ионы  $Ar^+$ ,  $ArO^+$ ,  $Ar_2^+$  и др.) в соответствии

снизил(и) пределы обнаружения элементов. Этот прием до некоторой степени аналогичен химической окисланию, широко используемой в молекулярно-масс-спектрометрическом анализе (хотя там он решает совсем другие задачи).

## 9.6. Опволоконные химические сенсоры и биосенсоры

В настоящее время широко применяются оптические химические и биохимические сенсоры трех поколений: первого, основанные на прямом измерении какого-либо оптического свойства объекта, второго (индикаторные), использующие предварительное проведение химической реакции с иммобилизованным реагентом-индикатором, и третьего, в основе действия которых лежат новые физические явления, обычно не используемые в химическом анализе в отрыве от сенсоров.

Важнейшим элементом оптического сенсора любого типа, во многом определяющим его возможности, является оптоволоконный кабель-световод. Наряду с традиционными прозрачными в видимой и (частично) ближней ИК-области, в последнее время начинают все шире применяться световоды для средней ИК-области на основе новых оптических материалов – халькогенидных и других неоксидных стекол. Используются и пучки световодов – для решения двух основных задач: дуплексная оптическая обработка объектов и преодоления одного из основных недостатков оптических сенсоров – малой селективности. По-видимому, создание индивидуальных химических оптических сенсоров высокой селективности является слишком трудной задачей, которая вряд ли будет решена в ближайшем будущем. Альтернативой может быть использование массива малоселективных сенсоров с последующей обработкой данных известными химометрическими методами многокомпонентного анализа.

В отличие от химических, биохимические сенсоры часто обладают исключительной высокой селективностью, обусловленной природой лежащих в основе их действия ферментативных и иммунохимических реакций. В качестве чувствительных элементов таких сенсоров сейчас используются не только иммобилизованные ферменты и антитела, но и целые клетки микроорганизмов, например, синезеленой водоросли *Spirulina volutaria* для определения гербицидов (по их воздействию на процесс фотосинтеза). Предел обнаружения таких сенсоров составляет 0,1 мкг индивидуального пестицида в 1 л, что соответствует требованиям ЕС.

Исходно при использовании оптических биосенсоров чаще всего применяли люминесцентный (фото- или хемилюминесцентный) метод детектирования. Однако его использование, как правило, требует предварительного введения люминесцентной метки в молекулы вещества, используемого в чувствительном элементе сенсора. Это далеко не всегда является простой задачей. В настоящее время все большую популярность завоевывает новый метод детектирования, основанный на использовании поверхностного плазмонного резонанса. Поверхностный плазмонный резонанс – оптическое явление, имеющее квантовохимическую природу. Оно заключается в том, что при облучении зеркальной поверхности проводника (обычно металла) лучом света под строго определенным углом



интенсивность отраженного света резко падает вследствие резонансного поглощения света электронами проводимости приповерхностного слоя проводника. Угол падения светового луча, при котором наблюдается поверхностный плазмонный резонанс, сильно зависит от показателя преломления среды, прилегающей к поверхности металла. Подобному измерение угла поверхностного плазмонного резонанса можно рассматривать как специализированный вариант метода призматической рефрактометрии (возможно дифференцировать изменение показателя преломления на  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  единиц). Сочетание высокой селективности, характерной для биохимических реакций, с универсальностью, присущей рефрактометрическому способу детектирования, делает биосенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса очень перспективным средством экспресс-контроля биологических активных веществ.

## 9.7. Твердофазная спектроскопия ЯМР

Традиционными объектами исследования в спектроскопии ЯМР являются жидкости и растворы. Однако в последнее время существует устойчивый интерес к применению этого метода для анализа твердых тел. Особенности спектроскопии ЯМР твердых тел обусловлены наличием в твердых телах сильных диполь-дипольных взаимодействий, приводящих к значительному уширению спектральных линий. Для получения спектров ЯМР твердых тел высокого разрешения (с шириной линий, сравнимой с шириной линий, как для жидкостей) применяют специальные приемы. В первую очередь — очень быстрое вращение образцов под строго определенным, называемым магическим, углом к вектору напряженности вращающегося магнитного поля.

Твердофазная спектроскопия ЯМР используется как метод исследования структуры твердых тел — в первую очередь с нечеткой аморфной кристаллической структурой, к которым неприменимы традиционные методы рентгеноструктурного анализа. Важнейшими объектами исследования являются цеолиты и катализаторы на их основе (метод используется с целью изучения как структуры самих цеолитов так и физико-химического состояния сорбированных на них веществ) и синтетические полимеры (изучение процессов старения, модификации). Отмечен рост числа публикаций по использованию этого метода для изучения природных полимеров биологического происхождения, в том числе гумусовых веществ. Надо сказать, что спектры ЯМР полимеров, как правило, отличаются чрезвычайной сложностью, затрудняющей их интерпретацию.

## 9.8. Рентгеновская спектроскопия

Использование явления дифракции электромагнитного излучения в методах рентгеновской спектроскопии, помимо их чувствительности на многие порядки, сейчас рентгеноструктурный анализ с помощью дифракции электромагнитного излучения становится повседневным методом определения строения жидких образцов и анализа приповерхностных слоев твердых тел. В последние годы разработан родственный метод, называемый малугловый рентгеновский спектра-

сущией (англ. *high-resolution X-ray fluorescence*), обладающий, по-видимому, значительными потенциальными возможностями.

Дальнейшее развитие этого метода во многом будет опираться успехам в разработке новых детекторов рентгеновского излучения. В настоящее время все быстрее движение приобретает аперодисперсионный способ регистрации рентгеновского излучения. Для этого необходимы детекторы с большим разрешением и высоким квантовым выходом — особенно при пределе малых элементов. Самыми совершенными в этом отношении представляются детекторы нового типа — со сверхпроводящим туннельным переходом (*superconductive tunnel junction, STJ*). Они обладают высокой скоростью счета, а их разрешающая способность сравнима с разрешающей способностью традиционных анализаторов с высокой дисперсией. Необходимо также создание детекторов-анализаторов с энергетической дисперсией, способных работать при относительно высоких температурах (без охлаждения жидкими газами) и устойчивых к сильному рентгеновскому излучению.

В методе рентгенофлуоресцентного анализа все чаще применяются устройства для фокусировки рентгеновского излучения (капиллярные рентгеновские линзы). Уже достигнута возможность фокусировать интенсивное рентгеновское излучение на участке образца диаметром до 5–10 мкм. Лучевые разрешения в этом случае составили около 100 мкм. Таким образом, открываются возможности применения для локального анализа не только традиционно используемой для этого рентгеномиссионной (электроно-зондовой), но и рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Кроме того, фокусирование рентгеновского излучения резко повышает его удельную интенсивность (на единицу поверхности) и, следовательно, чувствительность определения элементов. Это особенно важно при определении легких элементов, обладающих малыми выходами рентгеновской флуоресценции и низкоэнергетическим, сильно поглощающимся окружающей средой характеристическим рентгеновским излучением.

В методе рентгеномиссионного анализа проблема определения легких элементов стоит, пожалуй, еще более остро, чем в рентгенофлуоресцентной спектроскопии. В последнее время этот метод стал важным средством экологического контроля — едва ли не основным методом анализа аэрозольных частиц воздуха, в значительной степени состоящих как раз из легких элементов (С, N, O). Другая важная проблема рентгеномиссионной спектроскопии — повышение правильности результатов анализа. В силу крайне малых размеров участка анализируемой поверхности ее пространственные неоднородности могут сильно искажать количественные результаты определения элементов. Для учета этих факторов проводится интенсивные теоретические исследования, главным образом методом статистического моделирования (Минте Карль).

## 9.9. Термические методы анализа

В отличие от большинства других методов химического анализа, направленных главным образом на установление состава веществ и материалов, методы термического анализа — это методы изучения их свойств и определения фунда-





металлических параметров: энтропий, теплотемпостей, температур фазовых переходов. Среди различных методов термического анализа наибольшее применение находят дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Недавно писаны способы, позволяющие получать информацию, обычно получаемую методами ДСК, из предельно сочетания двух других методов термического анализа – термогравиметрии и дифференциального термического анализа.

Методы термического анализа непрерывно совершенствуются, повышается их точность и чувствительность. Сейчас стало возможным изучать фазовые переходы и другие тепловые явления с меньшей ранее степенью детализации. Так, для микрокристалла  $\text{BaTiO}_3$ , претерпевающего в области 403 К переход структуры кристаллической решетки из тетрагональной в кубическую, в диапазоне 1 К – от 402 до 403 К – зафиксировано шесть отдельных тепловых явлений. Для ультратонких твердых частиц обнаружена сильная зависимость их температуры плавления от размера. Для частиц радиусом порядка 2 нм температура плавления снижается на 110 К по сравнению с макроскопическими образцами. Подобные исследования становятся чрезвычайно важными в связи с бурным развитием нанотехнологий.

Как и ранее, по-прежнему важны термические методы анализа при исследовании таких объектов, как керамики, катализаторы, стекла. Эти методы позволяют изучать протекание твердофазных реакций, ответственных за образование новых материалов. Другой важнейший круг объектов термического анализа – синтетические полимеры. Термическими методами можно исследовать процессы плавления, кристаллизации, стеклования, старения (деградации) полимеров. Здесь основная проблема состоит в том, что многие процессы с участием полимеров протекают достаточно медленно, и потому наблюдаемые эффекты сильно зависят от скорости нагревания, характеристик температурной модуляции и других параметров эксперимента. Еще одна сфера применения термических методов – исследование толстых материалов и высокоэнергетических, в том числе карбидных, веществ. Среди относительно новых областей использования можно отметить биологию и медицину. Это, в частности, исследование термическими методами лекарственных препаратов и особенно готовых форм, которые в зависимости от их состава и способа приготовления могут обладать весьма различными физическими характеристиками и, следовательно, биологической активностью. Кроме того, изучение тепловых эффектов – важный неразрушающий метод исследования кинетики метаболических процессов в живых клетках.

## 9.10. Хемометрика

Хемометрика представляет собой универсальный инструмент, позволяющий извлечь из химических данных большой объем и сложной структуры информацию. Как и прежде, одно из важнейших направлений хемометрики – создание и применение математических методов анализа многомерных систем в условиях наличия коррелированных сигналов (высокая и многомерная градуировка) или, говоря несколькими словами, разделений сис. Анализ смеси разделений веществ. При этом один и тот же анализ может быть применен

шими изменениями) может быть применен, к примеру, как для разделения перекрывающихся хроматографических или вольтамперметрических пиков, так и спектральных логов. В последнее время для решения подобных задач все больше используются методы так называемого «мягкого моделирования» (эволюционный и оконный факторный анализ, метод чередующихся наименьших квадратов и др.), позволяющие работать в условиях сильного дефицита информации об индивидуальных компонентах. Одним из методов анализа, где математическое разделение сигналов нашло особенно широкое применение, стала инфракрасная спектроскопия в ближней области спектра, бурно прогрессирующая в последние годы.

Еще одно важное направление развития современной хемометрики — построение и распознавание образов химических объектов, иными словами, их автоматическая классификация. В последнее время большое внимание стало уделяться первой, особенно трудной формализуемой, части этой задачи — отбору как можно больше информативных признаков для построения наиболее эффективных классификационных моделей. Для этой цели используются методы и алгоритмы, традиционно используемые для решения других химометрических задач, например, анализ главных компонент или древний метод наименьших квадратов. Как методы многомерной статистики анализа, так и методы распознавания образов находят все большее применение в сферах, связанных с использованием химических символов.

К проблемам, связанным с построением и распознаванием химических образов, тесно примыкает круг задач, связанных с установлением количественных соотношений между составом (или строением) и свойствами химических веществ, а также предсказанием свойств по данным о составе и строении. Они имеют огромное значение для создания новых лекарственных средств, веществ и материалов с заданными свойствами. Как правило, для решения подобных задач применяются современные методы многомерного регрессионного анализа — также, как регрессия на главных компонентах, метод наименьших квадратов, а также методы с использованием обучаемых нейронных сетей. Здесь также отмечено повышенное внимание к проблеме отбора исходных признаков, служащих для количественного описания состава и особенно строения (молекулярных дескрипторов).

## Приложение

Таблица П.1. Константы  $pK_a$  некоторых кислот при 25°C

Кислота	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$
$Al(H_2O)_6^{3+}$	4,85			
$Al(OH)_3$	12,2			
$H_2AsO_4$	9,20	11,50		
$H_2AsO_3$	2,22	6,98	11,53	
$H_3BO_3 \cdot H_2O$ (20°C)	9,28	12,75	13,80	
$H_2N_4O_6$	4,00	9,00		
HBr	-6			
HBrO	8,60			
Бромкрезольный зеленый	4,68			
Кремниевая кислота	6,30			
p-Бромфенол	9,24			
Трифеноловый синий	8,86			
Прометиловый синий	7,10			
$CO_2 \cdot H_2O$	6,35	10,25		
$HOOCOH$	3,75			
$CH_3COOH$	4,75			
$C_2H_5COOH$	4,87			
$CCl_3COOH$	2,67			
$CH_2ClCOOH$	2,87			
$CH_2BrCOOH$	1,29			
$CH_2I_2COOH$	0,68			
$CH_2=CHCOOH$ (20°C)	2,99			
$CH_2=CHCOOH$ (20°C)	4,18			
$CH_2=C(CH_3)COOH$	2,47			
$C_6H_5COOH$	4,15			
$C_6H_5CH_2COOH$	1,31			
Фенол	9,88			
Фениловый крапиль	7,08			
Фенилртлен	9,4			
1,10-Фенилендиамин $H^+$	8,40			
Крезольный пурпурный	1,51	8,52		
Крезоловый крапиль	8,20			
Тимоловый синий	8,90			
Тимолфталеин	10,0			
Щавелевая кислота	1,25	4,28		
Янтарная кислота	4,19	5,58		
Нуклеиновая кислота	3,04	1,37		
Фосфорная кислота	2,05	3,41		

Продолжение таб. П.1.

Лимонная кислота	2,94	4,11	5,82	
Аскорбиновая кислота	4,30	11,62		
Салициловая кислота	3,60	12,48		
Глицерин-Н <sup>+</sup>	2,35	9,77		
N-три(этиленовый)амин	8,48			
Цистин-Н <sup>+</sup>	1,96	8,36	10,29	
Цистин-2Н <sup>+</sup>	1,04	2,05	8,00	
ЭДТА	2,47	2,75	6,24	10,34
Гидрахиин	10,6	12,0		
9-Ноксиполон-Н <sup>+</sup>	5,01	9,90		
Метиловый оранжевый	3,40			
Метиловый красный	4,95			
Ванillin	7,40			
НСN	9,32			
НСО <sub>2</sub> N	3,66			
НСО <sub>2</sub> CH	8,85			
НСI	-3			
НСО	7,53			
НСО <sub>2</sub>	2,00			
НС(Н) <sub>2</sub>	9			
НСО <sub>2</sub>	-9			
Хлорофеноловый красный	4,40			
$C_2O_4^{2-} \cdot H_2O (HC_2O_4^-)$	6,50			
BF	3,17			
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	2,22			
$H_4[Fe(CN)_6]$			2,22	4,17
BEI	-8			
EEIO	12,3			
HO <sub>2</sub>	0,79			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,63			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,25			
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,64			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,89			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	9,80			
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,59			
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	10,75			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,54			
Пиридин-Н <sup>+</sup>	5,10			
Имидазол-Н <sup>+</sup>	6,53			
H <sub>8</sub> N-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,27	7,24		
H <sub>8</sub> N-C(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6,85	9,95		
(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9,50			
(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup>	7,76			
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,63			



Описание таб. П.1.

Триэтилпропанол 3EP <sup>+</sup>	3,72	7,95	9,54	
Трис(фенилметил)этиленполиамин	8,09			
PN <sub>3</sub>	4,72			
Веронал	7,43			
HN <sub>3</sub>	-1,32			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20°C)	11,05			
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0			
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (18°C)	2,00			
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (18°C)	1,6	6,16		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,24	7,21	12,32	
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,52	2,36	1,00	9,25
H <sub>2</sub> S	7,00	12,97		
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,76	7,20		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	1,09		
NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> H	0,39			
N-2-Оксисетилпиперазин-N'-2-стансульфидокислота	7,55			
2-(N-меркаптопиридин-2-ил)сульфонилметан	6,15			
H <sub>2</sub> Se	3,89	13,03		
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2,51	8,02		
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	-9	2,00		
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (30°C)	8,70	11,70	12	12
2n(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	9,60			

Таблица П.2. Изменение окраски, интервалы pH перехода и способы приготовления растворов некоторых индикаторов.

Индикатор	pH перехода	Изменяемые области (цветная-основная форма)	Растворитель (г/100 мл)
Метиловый фиолетовый, 1 ступень	0,1 - 1,5	желтая - синяя	0,05
Красочный крапильный, 1 ступень	0,2 - 1,8	красная - желтая	0,04
m-Крезоловый пурпурный, 1 ступень	1,2 - 2,4	красная - желтая	0,04 90% А
Тимоловый синий, 1 ступень	1,2 - 2,8	желтый - красный	0,1 20% А
Трикреольный флуоресцеин	1,7 - 3,2	красный - желтый	1,0 W
Метиловый фиолетовый, 2 ступень	1,5 - 3,2	синяя - фиолетовая	0,05 W
2,4-Динитрофенол	2,6 - 4,0	бесцветный - желтый	0,05 W
Диметиловый желтый	2,9 - 4,0	красная - желтая	0,1 А
Бромфеноловый синий	3,0 - 4,6	желтый - синяя	0,04 А
Метиловый оранжевый	3,0 - 4,4	красная - оранжевый	0,1 W
Конный красный	3,0 - 3,2	синяя - красный	0,1 W
α-Нафтоловый красный	3,7 - 5,7	фиолетовая - желтая	0,1 70% А

Описание ТЭБ. П.2.

2,7-Диоксофлуорент	3,8	3,2	бесцветная жидкость			
Бромкрезоловый зеленый	3,8	3,4	желтый - синий	0,01	90%	A
Метиловый красный	4,1	3,2	красная - желтая	0,2	80%	A
Бромкрезоловая пурпурная	5,2	6,5	желтая - пурпурная	0,04	90%	A
Лантан	5,0	8,0	красная - синяя	0,1		W
Кристалловый синий	6,0	7,5	желтый - синий	0,1	20%	A
4-Нитрофенил	6,0	8,0	бесцветный - желтый			
Нейтральный красный	6,8	8,0	красная - желтая	0,1	60%	A
Розовая кислота	6,8	8,0	оранжевая - фиолетовая	0,5	80%	A
Крезоловый красный, 2 ступень	7,2	8,8	красная - желтая	0,04		W
α-Нафтофлуорин	7,3	8,7	розовая - зеленая	0,1	70%	A
α-Крезоловый пурпурный, 2 ступень	7,4	9,0	желтая - пурпурная	0,04		W
γ-Нитрофенил	7,0	7,0	бесцветный - желтый			
Тимоловый синий, 2 ступень	8,0	9,6	желтый - синий	0,1	20%	A
Фенолфталеин	8,2	10,0	бесцветный - красный	0,1	70%	A
Тимоксфталенин	9,1	10,0	бесцветный - синий	0,01	90%	A
β-Нафтололи	10,0	12,0	оранжевая - фиолетовая	0,04		W
Алларининовый желтый	10,0	12,1	желтый - оранжевый	0,1		W
Эмпирический флюоресциновый	11,0	13,0	фиолетовый - оранжевый	0,1		W

Примечание: A - кислота, W - вода.

Таблица П.3. Смешанные индикаторы для кислотно-основного титрования

Состав смеси	Изменение окраски, интервал pH
I метиловый красный (100 мг в 100 мл воды) + метилсульфонат натрия (500 мг в 50 мл воды)	3,0 - 1,0 - 4,4 фиолетовый - серый - зеленый
II метиловый красный (125 мг в 50 мл метанола) + метилоранж голубой (85 мг в 50 мл метанола) (индикатор Таширо)	4,4 - 3,2 - 6,2 фиолетовый - серый - зеленый
III нейтральный красный (100 мг в 100 мл 70% этанола) + метиловый голубой (100 мг в 100 мл 70% этанола)	6,8 - 7,2 - 8,0 фиолетовый - серый - зеленый
IV фенолфталеин (100 мг в 100 мл 70% этанола) + α-нафтофлуорин (50 мг в 50 мл 70% этанола)	7,3 - 5,0 - 9,5 розовый - зеленый - фиолетовый

**Таблица П.4.** Длительная  $\rho_{\text{дл}}$  материаловодяных электродов. В скобках температура тупа  $T_0$  (обар не указан) - 25°C.

Соединение	$\rho_{\text{дл}}$	Соединение	$\rho_{\text{дл}}$	Соединение	$\rho_{\text{дл}}$
AgCl	9,75	Co(OH) <sub>2</sub>	9,5	Mn(OH) <sub>2</sub>	14,2
AgCl (50)	8,88	Co <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	26,1	MnPO <sub>3</sub>	10,1
AgBr	12,28	Co(OH) <sub>2</sub>	16	MnS (зеленый)	12,6
AgI	16,08	CoSO <sub>4</sub>	12,0	MnS (розовый)	9,6
AgCN	14,2	CuS	22,1	MnS	15
AgSCN	12,0		192-260	NaHCO <sub>3</sub>	2,9
AgHCO <sub>3</sub>	4,28	Co(UH) <sub>2</sub>	20	NaOH <sub>2</sub>	10,8
AgIO <sub>3</sub>	7,52	CuCl (20)	6,0	NaCO <sub>3</sub>	6,87
AgOH (18)	7,9	CuBr (20)	7,1	NiS	26,7
AgOxH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2,40	CuI (20)	11,3		(21-26)
AgN <sub>3</sub>	8,54	CuSCN (18)	16,6	PbF <sub>2</sub> (1)	7,5
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,2	Cu <sub>2</sub> S	48,0	PbCl <sub>2</sub>	1,77
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	11,55	Cu(OH) <sub>2</sub>	7,13	PbBr <sub>2</sub>	4,1
Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6,7	Cu(OH) <sub>2</sub>	19,5	PbI <sub>2</sub>	8,06
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,30	CuSO <sub>4</sub>	9,80	Pb(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,70
Ag <sub>2</sub> S	48,6	Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,54	Pb(Ox) <sub>2</sub>	12,59
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,80	Cu <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	5,41	PbCO <sub>2</sub> (18)	13,5
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	17,8		(37-44)	PbCO <sub>2</sub> (18)	10,56
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	19	CuS	35,1	PuCO <sub>4</sub>	15,75
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	18,5	Fe(OH) <sub>2</sub> (18)	15,3	PbSO <sub>4</sub>	7,80
Ag <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> (20)	6,3	FeCO <sub>3</sub> (20)	10,6	PLS	26,9
Al(OH) <sub>3</sub>	32,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7		(27-29)
BaF <sub>2</sub>	5,75	FeS	17,3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20)	10,37
Ba(OH) <sub>2</sub>	9,2		(18-21)	IthCO <sub>4</sub>	2,4
BaCO <sub>3</sub>	9,26	Fe(OH) <sub>2</sub> (18)	37,4	Sn(OH) <sub>2</sub>	25,3
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (18)	6,79	[Hg <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	17,88	SnS	25,9
BaCrO <sub>4</sub>	9,93	[Hg <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	20,9		(25-28)
BaSO <sub>4</sub>	9,96	[Hg <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	27,9	SrF <sub>2</sub>	8,74
BaSO <sub>4</sub> (50)	9,70	[Hg <sub>2</sub> ](CN) <sub>2</sub>	30,3	SrCO <sub>3</sub>	9,06
Be(OH) <sub>2</sub>	16,6	[Hg <sub>2</sub> ](O <sub>3</sub> )	26	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (18)	7,25
(BiO)Cl	6,15	[Hg <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (O <sub>3</sub> )	8,70	SrCO <sub>2</sub> (18)	4,44
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	97	[Hg <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>	6,17	SrSO <sub>4</sub>	6,55
CaF <sub>2</sub>	10,40	H <sub>2</sub> S (черный)	51,8	TbCl	3,72
Ca(OH) <sub>2</sub> (18)	6,13	H <sub>2</sub> S (хороший)	52,4	TbBr	5,41
Ca(OH) <sub>2</sub> (18)	5,26	KClO <sub>4</sub>	2,05	Tl	7,24
CaCO <sub>3</sub> (хороший)	5,16	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	5,95	TlCl <sub>3</sub>	7,66
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,97	La(OH) <sub>3</sub>	11,21	Tl <sub>2</sub> S	3,66
CaCrO <sub>4</sub> (18)	1,64	La(OH) <sub>3</sub>	20	Tl <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	12,01
CaSiH <sub>4</sub>	4,39	La <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	27,7	Zn(OH) <sub>2</sub>	17
Ca <sup>2+</sup> H <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	6,57	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	α-ZnS	23,8
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	26,1	VgF <sub>3</sub>	8,18	γ-ZnS	21,6
Ca(OH) <sub>2</sub> (18)	13,9	Mg(OH) <sub>2</sub>	10,74		(22-23)
CaCO <sub>3</sub>	13,6	MgCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,25		
CdS (зеленый)	26,1	Mg <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	1,1		
CdS (хороший)	28,6	Mg <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	12,6		

Таблица П.6. Константы устойчивости комплексов соединений

Комплекс	Температура, °С	Ионная сила	$\log K$	$\log \beta$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	30	0,5 - 5	4,15	4,75
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	30	0,5 - 5	3,60	7,10
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	30	0,5 - 5	2,60	10,54
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	30	0,5 - 5	2,13	12,67
$[Cu(NH_3)_2]^+$			5,18	6,18
$[Cu(NH_3)_2]^+$			1,60	10,87
$[Ag(NH_3)_2]^+$	30	0,5 - 5	3,20	3,20
$[Ag(NH_3)_2]^+$			3,83	7,10
$[Zr(NH_3)_6]^{2+}$				9,46
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$				7,12
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$				7,90
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$				8,40
$[AlF_4]^-$	25	0,5		17,73
$[AlF_6]^{3-}$	25	0,5	1,62	18,37
$[AlF_6]^{3-}$	25	0,5	0,47	19,84
$FeF_3$	25	0,5		12,06
$[FeF_6]^{3-}$	25	0,5		15,4
$[Zr(OH)_6]^{2+}$	25			15,44
$[Al(OH)_4]^-$			1	32
$[AgCl_2]^-$	25	0		4,75
$[AgCl_4]^{3-}$	25	5		5,42
$[AuCl_4]^-$	18			24,30
$[Hg_4]^{2-}$	25	0,5		29,83
$[ClH_4]^{2+}$	25	5		6,05
$[Pb_4]^{2-}$	25	0		3,85
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	18			34,00
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	18			12
$[Co(CN)_6]^{4-}$				29,5
$[Co(CN)_6]^{3-}$				18
$[Ni(CN)_4]^{2-}$				15,5
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	25	0		30,5
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	25			16,9
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	25	3		18,15
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	25			41,4
$[Au(CN)_2]^-$				18
$[Ag(CN)_2]^-$	18	0,3		21,1
$[Ag(SCN)_2]$	25	2,2		7,0
$[Ag(SCN)_4]^{2-}$	25	2,2		10,1
$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	25	0,3		21,3
$[Ag(s_2O_3)]^-$	20	0		6,5
$[Ag(s_2O_3)_2]^{2-}$	20	0		13,5
$[Ni(en)_2]^{2+}$	30	1,2		14,1
$[Ni(en)_3]^{2+}$	30	1,2		18,6
$[Cu(en)_2]^{2+}$	30	0,5		19,6
$[Zn(en)_2]^{2+}$	30	1		10,1



Окончание таб. П.5.

$[Ag(en)_2]^+$	19				7,64
$[Cd(en)_2]^{2+}$	30	0,5			10,0
$[Co(en)_2]^{2+}$	30	0,5			12,1
$[Cu(en)_2]^{2+}$	30	1			48,7
$[Fe(phen)_3]^{2+}$					21,3
$[Fe(en)_3]^{2+}$	25	0,33			17,58
$[Cr(dipyrit)_2]^{3+}$	25	0,1	3,05		14,2
$[Cu(dipyrit)_2]^{2+}$	25	0,5			17,95
$[Co(enr)]$	25				14,20
$[Cu(OH)_2(citr)_2]$	25				18,77
$[Cu(OH)_2(citr)]^{2-}$	25				16,35
$[Zn(OH)_2(citr)_2]^{6-}$					19,3
Ca-ErioT					5,4
Mg-ErioT					7,0

Таблица П.6. Логарифмы коэффициентов побочных реакций  $\log K_{\text{ср}} = \log \frac{[Y^{\text{ср}}][Y^{\text{ср}}]}{[Y^{\text{ср}}]}$ , для аниона  $Y^{4-}$  этилендиаминетрауксусной кислоты (ЭДТА).

pH	$\log K_{\text{ср}}$	pH	$\log K_{\text{ср}}$	pH	$\log K_{\text{ср}}$
0	21,4	5,0	6,61	10,0	0,50
0,5	19,11	5,5	6,65	10,5	0,23
1,0	17,44	6,0	4,78	11,0	0,09
1,5	15,71	6,5	4,03	11,5	0,03
2,0	13,70	7,0	3,51	12,0	0,01
2,5	12,12	7,5	2,86	12,5	0,00
3,0	10,79	8,0	2,35		
3,5	9,55	8,5	1,85		
4,0	8,41	9,0	1,36		
4,5	7,50	9,5	0,90		

Таблица П.7. Стандартные стандартные потенциалы нейтральных окислительно-восстановительных пар при 25°C.

Восстановительная форма	⇌	Окислительная форма		$E^0$ , В	pK'
Ag	⇌	$Ag^+$	+ e	0,79960	13,5
$Ag + Cl$	⇌	$AgCl$	+ e <sup>-</sup>	0,2221	3,75
$Ag + Br^-$	⇌	$AgBr$	+ e <sup>-</sup>	0,0713	1,30
$Ag + I^-$	⇌	$AgI$	+ e <sup>-</sup>	-0,1519	-2,57
$Ag + 2CN$	⇌	$[Ag(CN)_2]^-$	+ e	-0,395	-6,7
$2Ag + S^{2-}$	⇌	$Ag_2S$	+ 2e	-0,7051	-23,6
$Ag^+$	⇌	$Ag^{2+}$	+ e <sup>-</sup>	1,987	33,6
Al	⇌	$Al^{3+}$	+ 3e <sup>-</sup>	-1,67	-44,6
$As + 3 H_2O$	⇌	$H_3AsO_3 + 3 H^+$	+ 3e <sup>-</sup>	0,2475	12,5
$H_3AsO_3 + H_2O$	⇌	$H_3AsO_4 + 2 H^+$	+ 2e <sup>-</sup>	0,58	19,6
$AsO_3^{3-} + 2OH^-$	⇌	$AsO_4^{3-} + H_2O$	+ 2e <sup>-</sup>	-0,08	-2,7
Au	⇌	$Au^+$	+ e <sup>-</sup>	1,40	24,8
Au	⇌	$Au^{3+}$	+ 3e	1,42	72,0
$Au + 4 Cl$	⇌	$[AuCl_4]^-$	+ 3e <sup>-</sup>	1,0	50,7
$Au + 2 CN^-$	⇌	$[Au(CN)_2]^-$	+ e <sup>-</sup>	-0,60	-10,1
Na	⇌	$Na^+$	+ 2e	-2,90	-96

Продолжение таб. П.Т.

Ne	≡	Ne <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	-1,711	57,4
Bi	≡	Bi <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup>	0,277	11,0
Bi <sup>3+</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	≡	Bi(OH) <sub>3</sub> + 3 H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	1,73	58,4
2 Br <sup>-</sup>	≡	Br <sub>2</sub> (aq)	+ 2e <sup>-</sup>	1,067	36,7
Br <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	≡	HBrO + H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	1,33	44,9
Br <sup>-</sup> - 3 H <sub>2</sub> O	≡	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup>	+ 6e <sup>-</sup>	1,41	146
Br <sup>-</sup> + 2 OH <sup>-</sup>	≡	BrO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+ 2e <sup>-</sup>	0,75	25,3
Br <sup>-</sup> + 6 OH <sup>-</sup>	≡	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+ 6e <sup>-</sup>	0,61	61,8
HCO <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub> O	≡	HCOOH + 2 H <sup>+</sup>	- 2e <sup>-</sup>	0,186	1,99
HCOOH	≡	CO <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	-0,196	-6,62
Ca	≡	Ca <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	-2,76	53,2
Ca	≡	Ca <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	-0,102	-13,6
Ca(H <sub>2</sub> )	≡	Ca <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	-0,3519	-11,1
Ca <sup>2+</sup>	≡	Ca <sup>2+</sup>	+ e <sup>-</sup>	1,753	28,9
2 Cl <sup>-</sup>	≡	Cl <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	1,3583	45,89
Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	≡	HClO + H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	-1,489	-50,8
Cl <sup>-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	≡	HClO <sub>2</sub> + 3 H <sup>+</sup>	+ 4e <sup>-</sup>	1,57	106
Cl <sup>-</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	≡	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup>	+ 6e <sup>-</sup>	1,45	147
Cl <sup>-</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	≡	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup>	+ 8e <sup>-</sup>	1,36	184
Cl <sup>-</sup> + 2 OH <sup>-</sup>	≡	ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+ 2e <sup>-</sup>	0,88	29,8
Cl <sup>-</sup> + 4 OH <sup>-</sup>	≡	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	+ 4e <sup>-</sup>	0,77	52
Cl <sup>-</sup> + 6 OH <sup>-</sup>	≡	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	+ 6e <sup>-</sup>	0,62	62,8
Cl <sup>-</sup> + 8 OH <sup>-</sup>	≡	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+ 8e <sup>-</sup>	0,53	71,6
Co	≡	Co <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	-0,277	-0,4
Co <sup>2+</sup>	≡	Co <sup>2+</sup>	+ e <sup>-</sup>	1,942	31,1
Cr	≡	Cr <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	-0,557	-18,8
Cr <sup>2+</sup>	≡	Cr <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup>	-0,40	-6,76
2 Cr <sup>2+</sup> + 7 H <sub>2</sub> O	≡	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 14 H <sup>+</sup>	+ 6e <sup>-</sup>	1,36	138
Cr(OH) <sub>3</sub> + 5 OH <sup>-</sup>	≡	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6 H <sub>2</sub> O	+ 3e <sup>-</sup>	-0,12	-6,1
Cr <sup>3+</sup> + 8 OH <sup>-</sup>	≡	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+ 3e <sup>-</sup>	-0,72	-36,5
Cr	≡	Cr <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup>	-2,028	49,4
Cu	≡	Cu <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	0,522	8,82
Cu	≡	Cu <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	0,3360	11,85
Cu(Hg)	≡	Cu <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	0,3511	11,96
Cu <sup>+</sup>	≡	Cu <sup>2+</sup>	+ e <sup>-</sup>	0,170	2,87
2 F <sup>-</sup>	≡	F <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	2,87	96,9
Fe <sup>2+</sup>	≡	Fe <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup>	0,7701	13,6
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	≡	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	+ e <sup>-</sup>	0,36	6,1
Ферроин	≡	Ферроин	+ e <sup>-</sup>	1,04	17,6
H <sub>2</sub>	≡	2 H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	0,1000	0
2 H <sup>-</sup>	≡	H <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	-2,24	-76
Hg	≡	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	0,852	28,6
2 Hg	≡	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	0,7966	27,0
2 Hg + 2 Cl <sup>-</sup> (нас. KCl)	≡	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	0,2472	8,45
2 Hg + 2 Cl <sup>-</sup>	≡	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	0,2877	9,01
2 Hg + 2 Br <sup>-</sup>	≡	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	0,1306	4,72
2 Hg + 2 I <sup>-</sup>	≡	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	-0,0405	-1,37
2 Hg + 4 I <sub>2</sub>	≡	Hg <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	0,6151	20,8
2 I <sup>-</sup>	≡	I <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	0,5355	18,1
I <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	≡	IOH + H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	0,29	33,4
I <sup>-</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	≡	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup>	+ 6e <sup>-</sup>	1,085	110

Продолжение табл. П.7.

$\Gamma^- + 2 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$- 2e^-$	0,40	18,6
$\Gamma^- + 6 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	$+ 6e^-$	0,30	26,4
K	$\rightleftharpoons \text{K}^+$	$- e^-$	-2,9211	-19,4
Li	$\rightleftharpoons \text{Li}^+$	$+ e^-$	-2,9595	-60
Mg	$\rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$	$+ 2e^-$	-2,375	80
Mn	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	$+ 5e^-$	1,18	-39,9
$\text{Mn}^{2+}$	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$	$+ e^-$	1,51	25,5
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$	$+ 2e^-$	1,23	41,6
$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+$	$+ 4e^-$	1,74	118
$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+$	$+ 5e^-$	1,51	127
$\text{Mn} + 2 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2$	$+ 2e^-$	-1,62	-51
$\text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e^-$	1,58	10,6
$\text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 3e^-$	0,58	29,4
Na	$\rightleftharpoons \text{Na}^+$	$+ e^-$	-2,7131	-45,9
Ni	$\rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,23	7,77
$2 \text{NH}_4^+$	$\rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 3 \text{H}^+$	$+ 2e^-$	1,28	43,2
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + 2 \text{H}^+$	$+ 2e^-$	1,32	44,8
$2 \text{NH}_4^+$	$\rightleftharpoons \text{N}_2 + 8 \text{H}^+$	$+ 6e^-$	0,27	27,4
$2 \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 10 \text{H}^+$	$+ 6e^-$	0,65	67,9
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NO} + 6 \text{H}^+$	$+ 5e^-$	0,84	70,9
$\text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 8 \text{H}^+$	$+ 6e^-$	0,86	97,2
$\text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NO}_2 + 8 \text{H}^+$	$+ 7e^-$	0,89	105
$\text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+$	$+ 8e^-$	0,86	119
$2 \text{NH}_4^+$	$\rightleftharpoons 3 \text{N}_2 + 2 \text{H}^+$	$+ 2e^-$	-3,09	-104
$2 \text{NH}_3 + 2 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e^-$	0,20	3,38
$\text{NH}_3 + 2 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e^-$	0,42	14,2
$2 \text{NH}_3 + 6 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$+ 6e^-$	-0,73	-74
$2 \text{NH}_3 + 8 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 7 \text{H}_2\text{O}$	$+ 8e^-$	-0,42	-58,6
$\text{NH}_3 + 5 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$+ 5e^-$	0,10	-8,45
$\text{NH}_3 + 7 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 5 \text{H}_2\text{O}$	$+ 6e^-$	-0,15	-16,2
$\text{NH}_3 + 7 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{NO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	$+ 7e^-$	-0,013	1,54
$\text{NH}_3 + 9 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O}$	$+ 8e^-$	-0,12	16,2
$2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	$- 4e^-$	1,230	83,6
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$	$+ 2e^-$	0,682	23,0
$2 \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+$	$- 2e^-$	1,77	59,8
$4 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 4e^-$	0,403	27,1
$2 \text{HO}_2^-$	$\rightleftharpoons 2 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$- 4e^-$	-0,075	-5,07
$\text{P} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+$	$+ 3e^-$	-0,50	-20,3
$\text{P} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 4 \text{H}^+$	$+ 5e^-$	-0,41	-34,0
$\text{PH}_3 + 3 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$+ 3e^-$	-0,87	-44
$\text{P} + 2 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^-$	$+ e^-$	-2,05	-34,5
$\text{P} + 5 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{HPO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 3e^-$	-1,57	-79,6
$\text{P} + 8 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$+ 5e^-$	-1,49	-126
Pb	$\rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,1263	-4,27

Окислительные табл. 11,7.

$Pb^{2+} + 2 H_2O$	↓	$PbO_2 + 4 H^+$	$- 2e^-$	1,16	49,3
$PbSO_4 + 2 H_2O$	↓	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+$	$+ 2e^-$	1,685	56,9
$Hb$	↓	$Hb^{2+}$	$- e^-$	-2,16259	-49,4
$H_2S$	↓	$S + 2 H^+$	$+ 2e^-$	0,141	4,75
$H_2S + 4 H_2O$	↓	$SO_4^{2-} + 10 H^+$	$+ 8e^-$	0,30	10,5
$2 S + 3 H_2O$	↓	$H_2SO_3 + 4 H^+$	$+ 4e^-$	0,56	33,8
$2 S + 4 H_2O$	↓	$H_2SO_4 + 6 H^+$	$+ 6e^-$	0,69	64
$S + 3 H_2O$	↓	$H_2SO_3 + 4 H^+$	$+ 4e^-$	0,45	30,4
$S + 4 H_2O$	↓	$SO_4^{2-} + 6 H^+$	$+ 6e^-$	0,356	36,1
$2 S_2O_3^{2-}$	↓	$S_4O_6^{2-}$	$+ 2e^-$	0,00	2,0
$S^{2-}$	↓	$S$	$+ 2e^-$	-0,48	-16,2
$S + 6 OH^-$	↓	$SO_3^{2-} + 3 H_2O$	$+ 4e^-$	-0,61	-41,2
$S + 8 OH^-$	↓	$SO_4^{2-} + 4 H_2O$	$+ 6e^-$	-0,72	73
$S_2O_3^{2-} + 10 OH^-$	↓	$2 SO_4^{2-} + 5 H_2O$	$+ 8e^-$	0,76	-103
$Sb + H_2O$	↓	$SbO^+$ + 2 H <sup>+</sup>	$+ 2e^-$	-0,212	-10,7
$H_3SbO_3 + 3 H_2O$	↓	$H[Sb(OH)_2] + 2 H^+$	$+ 2e^-$	0,75	25,3
$Sn$	↓	$Sn^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,1406	-4,75
$Sn^{4+}$	↓	$Sn^{2+}$	$+ 2e^-$	0,15	5,1
$Si$	↓	$Si^{2+}$	$+ 2e^-$	-2,89	-97,0
$Ti$	↓	$Ti^+$	$+ e^-$	-0,336	5,7
$Ti^{2+}$	↓	$Ti^{2+}$	$+ 2e^-$	1,247	12,2
$V^{2+}$	↓	$V^{2+}$	$+ e^-$	-0,253	-4,3
$V^{3+} + H_2O$	↓	$VO^{2+} + 2 H^+$	$+ e^-$	0,337	5,7
$VO^{2+} + 3 H_2O$	↓	$V(OH)_4^+$ + 2 H <sup>+</sup>	$+ e^-$	1,30	16,3
$Zn$	↓	$Zn^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,7628	-25,5

Таблица П.6. Сравнительные пределы обнаружения элементов (мг/л) различными методами атомной спектроскопии.

Элемент	Символ	Пороговый анализ	AAS (плазма)	AAS (электротермич.)	AAS (плазма)	AAS (ИСП)	AAS (ШПТ)	AAS
Алюминий	Al	13	20	0,11	3	0,2	2	0,6
Барий	Ba	56	6	0,04	1	0,01	2	2
Бериллий	Be	4	1	0,003	100	0,003	0,5	1
Бор	B	5	700	15	50	0,1	5	2000
Бром	Br	35						
Ванадий	V	23	20	0,1	7	0,06	9	36
Висмут	Bi	63	0,02	0,1	1000	10	75	?
Вольфрам	W	74	300		200	0,7	30	2000
Гадолиний	Gd	64	1000	6	120	0,4		800
Галлий	Ga	31	50	0,01	5	0,6	38	0,9
Гафний	Hf	72	2000			10		



Продолжения табл. 11.8.

Германий	Ge	72	261	0,1	400	0,5		100
Гидрофтор	Hf	67	40	0,7	10	3		100
Диспродим	Dy	60	50		20	4	5	300
Европий	Eu	64	20	0,5	0,2	0,06		20
Железо	Fe	26	3	0,01	10	0,001	3	3
Зинк	Zn	79	6	0,01	500	0,9	3	5
Индий	In	49	20	0,02	1	0,1	39	0,2
Иод	I	53						
Иридий	Ir	77	500	0,5	100	30	60	
Иттербий	Yb	70	5	0,1	0,2	0,02		10
Иттрий	Y	39	50	10	10	0,04	2	500
Кадмий	Cd	48	0,5	0,0002	300	0,07	0,5	0,001
Калий	K	19	1	0,001	0,01	10	0,3	0,6
Кальций	Ca	20	0,5	0,01	0,1	0,001	0,2	0,04
Кислород	O	4						
Кобальт	Co	27	2	0,000	5	0,1	1	2
Кремний	Si	14	20	0,005		2	10	300
Лантан	La	57	2000	0,5	5	0,1	2	
Литий	Li	3	0,3	0,01	0,001	0,02	1	0,4
Лютеций	Lu	71	700		200	0,1		
Магний	Mg	12	0,1	0,0002	1	0,003	0,2	0,1
Марганец	Mn	25	0,8	0,0005	1	0,01	0,9	0,4
Медь	Cu	29	1	0,005	3	0,04	2	0,03
Молибден	Mo	42	10	0,02	10	0,2	0,5	1,2
Митенек	Mt	33	0,02	0,004	2000	2	45	0,1
Натрий	Na	11	0,2	0,001	0,01	0,1	0,05	0,1
Неодим	Nd	60	400		200	0,3	38	2000
Никель	Ni	28	2	0,05	10	0,2	2	2
Нобий	Nb	41	1000		60	0,2	38	1000
Олово	Sn	50	10	0,01	100	3	23	10
Осмий	Os	76	80	2	2000	0,4		
Палладий	Pd	46	10	0,05	40	2	0	40
Платина	Pt	78	10	0,2	2000	0,9	26	300
Прасодим	Pr	59	2000		500	10	53	1000
Рений	Rh	75	300	10	200	6	23	
Родий	Rd	45	2	0,1	10	30	45	100
Ртуть	Hg	80	0,001	0,2	150	1	75	0,001
Рубидий	Rb	37	0,3		0,02		15	
Рутений	Ru	44	70		300	30	30	500
Селен	Se	62	500		50	1	83	100
Самарий	Sm	62	500		50	1	83	100
Самарий	Sm	62	10	0,007	0,2	1	23	10
Сера	S	16	20	10	1600	30		
Серебро	Ag	47	0,9	0,001	2	0,2	2	0,1

Окисление таб. П.8.

Скандий	Sc	21	20	6	70	0,1		10
Стронций	Sr	38	2	0,01	0,1	0,002	2	0,1
Турьмал	Nb	51	0,1	0,08	200	10	3	0,1
Тантал	Ta	51	9	0,01	2	40		1
Таллий	Tl	73	9			5	75	
Теллур	Te	52	0,002	0,01	500	15	75	0,08
Тербий	Tb	65	0,01		200	0,1		500
Титан	Ti	22	10	0,3	30	0,03	1	2
Торий	Th	90				3		
Туллий	Tm	69	10		1	0,2		100
Углерод	C	6				41		
Уран	U	92		30	100	1,5	150	
Фосфор	P	15		0,3	100	15	75	
Фтор	F	9						
Хлор	Cl	17						
Хром	Cr	24	2	0,001	1	0,08	1	1
Цезий	Cs	55	8	0,01	0,02			
Церий	Ce	58			100	0,4		500
Цинк	Zn	30	1,8	0,000	1000	0,1	2	0,0013
Цирконий	Zr	40	350		1000	0,04	8	
Эрбий	Er	68	10	0,3	20	1	5	300

Примечания.

АА: — атомно-абсорбционная спектроскопия.

АЭС — атомно-эмиссионная спектроскопия.

ИСИ — индуктивно связанная плазма.

ИПГ — плазма постоянного тока.

АЭС — инверсионно-флуоресцентная спектроскопия.

# Предметный указатель

- автомагнетрон (лабораторный) 436  
автоматический аккумулятор, 438  
    дискретный, 439  
    непрерывный, 441  
    параллельный, 447  
    последовательный, 447  
    мгновенный, 447  
автофотоция, 45, 66  
абсорбция, 29, 373  
аккредитація лабораторий, 510  
акриловый диалкил, 265  
активность, 10, 45, 67, 280  
    коэффициент, 40  
    радионуклиды, 265  
альтернативного выбора правила, 187  
альперметр, 313, 477  
    детектирование в ВЭЖХ, 364  
анализ химический  
    абсорбционный, 439  
    автоматизация, 37  
    золотой, 460  
    весовый, 17  
    групповой, 473  
    катионный, 29  
    качественный, 17, 20, 73  
        гидродобудная проба, 43, 73  
    количественный, 18, 20, 466  
    локальный, 488  
методы  
    абсолютные, 35  
    двумерные, 37  
    кинетические, 111  
    калибровочные, 38  
    оптические, 36  
    химические, 38  
интеркомпонентный, 425, 427  
полевой, 481  
производительный, 17, 20, 439  
распределительный, 20, 436  
результаты  
    объединение качества, 30  
    обработка, 30, 33  
    проверка правильности, 30  
структурный, 17, 39  
химические характеристики, 47  
элементарный, 17  
анализатор высоты нидулов, 209  
анализическая функция, 32  
анализический сигнал, 17, 18, 25, 34  
    форма, 31, 32, 36  
ангармонический осциллятор, 186  
антиглы, 501  
антитело, 501  
аргентометрия, 74  
Архимедова уравнение, 119, 125  
атомизаторы, 144  
    в атомно-абсорбционной спектроскопии, 136  
    в атомно-эмиссионной спектроскопии, 136  
    элементарные, 158  
атомизация эвaporаторно-химическая, 150  
атомно-эмиссионная спектроскопия, 488  
Бергелльд, 154  
белоглицицинол, 227, 230  
белметр, 194  
Беллманова дельта распределения, 149, 156, 232  
Бера модель атома, 136, 167  
Вериз Успенгейера приближение, 165  
Броста закон, 172, 179  
Бузон, 137, 138  
буферная емкость, 55, 57, 80  
буферы  
    ионные, 593  
    кислотно-щелочные, 54, 85, 286  
        применение и анализ, 57  
    спектроскопические, 150  
валентность электрохимическая, 42  
валлюция методика, 506  
Ван-Демтера уравнение, 339  
Викторья метод, 29  
внешний стандарт, 176  
внутренний стандарт, 164, 176, 244, 265, 438  
внутриклеточные соединения, 164  
волновое число, 180  
золотанетрия, 313  
золотанетрические кривые, 303  
золотанетрические  
    интерференция, 312  
    интерференция, 314  
используемость, 33, 506  
эрадикационная последовательность, 181  
эрадикационная спектроскопия, 180  
время удерживания, 328, 382, 400, 401  
    исправление, 329, 340, 353  
критический электронный умножитель, 251

- кислота, акцилалиловая тетраметиленовый эфир-  
ка (ПАТТ). 331, 339, 356, 496, 393  
лазер фотосъемки. 177
- лазерный. 336, 342, 400  
лазерный. 237
- газоразрядная трубка. 173  
газоразрядный элемент. 144
- лазерная-потенциал. 275
- лазер. 302, 304
- гирометрический осциллограф модель. 185, 198
- Гейгера-Миллера счетчик. 173, 268
- Гейровский. 315
- генеральная совокупность. 406
- гидродинамическая техника. 151
- гидродинамический объем. 380
- гипотеза статистической. 182
- гирометрические измерения. 231
- глазные капли. 430
- глубина стора аналитический информации.  
387, 394
- гомометр. 172
- грамметрич. 31, 67, 74, 87
- градусов. 39, 306  
многоточечная. 208, 221  
непрямая. 427  
обращенная. 128  
прямая. 427
- градусовая функция. 31
- Григорианский календарь. 160
- данные анализ статистические многомерные. 403, 424  
коррелированные. 407
- датчики (сенсоры) кинематические. 21, 315, 316,  
451-454, 457-459, 161, 414, 462, 468, 471
- Дебай-Штерн головок камер. 174
- децибел. 385
- детектирование  
в ферментативном анализе. 459  
в хроматографии. 341  
атомно-эмиссионное. 405  
атомно-эмиссионное. 485  
гелий. 381  
катарметр. 405  
полупроводниковый. 376  
мас-спектрометрическое. 368, 380  
прозрачные вискозиметры. 381  
рефрактометрические. 363  
спектрофотометрический. 336, 350, 365  
тонко-слойный. 384  
флуоресцентный. 372  
фотонный. 380  
фотометрический. 362, 378  
спектрофотометрический. 361
- д-Тектор Ватерман инкрементный. 181
- детекторы  
в ИК-спектроскопии. 184, 405  
индуктивно-квантовый. 349  
в кристаллографии. 342  
термические. 344  
в ЮЖСХ. 361  
микро-электронные. 315  
микро-информационные. 390  
спектрофотометрические. 345  
флуоресцентные. 363  
электронного луча. 314
- сало-информационные. 268  
матричные. 253
- многослойные. 161, 164, 173, 209, 192
- полупроводниковые. 289
- суперпроводящие. 289
- диаграмма распределения. 82
- динамический диапазон. 25
- двухвал. линейка. 136, 215, 224, 333, 362, 468,  
471
- дипольный момент. 180, 187, 190
- дискриминаторная функция. 434
- дисперсионный анализ. 415  
многоуровневый, многофакторный. 418
- дисперсия. 31, 415  
внутрилабораторная. 415
- тон в ПИА. 141
- межлабораторная. 415
- остаточная. 126
- света. 124
- сравнение. 415
- диссоциация электролитическая. 41
- дифракционные решетки. 152, 152, 154, 215  
глицерофильные. 184  
шхетские. 135, 163  
шхетские. 161, 166
- дифференциальная сканирующая калориметрия. 119
- дифференциальный термический анализ. 119
- диффузия. 279, 306, 333, 373, 376, 414
- диффузия отражения. 208
- добавок метод. 32
- доверительная вероятность. 35
- доверительный интервал. 35
- Дригера эффект. 145
- Дригера индикаторные трубки. 71





- дуговой разряд, 157  
 Дюма-Ханта уравнение, 171
- ёмкость ионнообменная, 376  
 ёмкость электрическая, 172
- жесткого вилка модель, 162, 163  
 жесткость воды, 76, 87
- закон дебит-капитал марк, 99–11, 48, 49, 47  
 сохранение заряда, 46, 49  
 массы, 48, 49  
 Земляна эффект, 153
- индикаторы, 394  
 катионные разделение, 269, 271  
 кислородная точка, 54, 394  
 кислородное флуоресценция, 393  
 ИК-анализатор бесциркуляционный, 135, 483  
 ИК-спектроскопия  
 в ближней области, 427, 450, 473–474  
 с нарушением фазовым внутренним отражением, 464, 473  
 с фурье-преобразованием, 422, 471  
 Ильямовича уравнение, 307, 310  
 индекс поляризации Снейдера, 369  
 индикатор удерживания, 350  
 Калаца, 350  
 индикаторная реакция, 489  
 индикаторные буферы, 482  
 трубки, 479, 481
- индикаторы  
 в катионной хроматографии, 66  
 кислород-содержащие, 62, 440  
 окислительно-восстановительные, 95  
 индикаторные, 75
- индуктивно связанная плазма, 365  
 интеграл Гаусса, 411  
 интерферометр Майкельсона, 195  
 ионизационная камера, 173  
 ионная ловушка, 253, 254  
 ионная сила, 408, 414, 289, 291  
 ионное проявление воды, 45, 48  
 ионный обмен, 29, 97, 108, 284, 374  
 ионнообменная, 108, 374  
 катион, 106, 292  
 ионный, 292
- искровой разряд, 159  
 испускание света, 161  
 в полупроводнике, закон контрастности, 137  
 источник люминесценции, 248, 251
- Испытка фильтр, 426  
 калориметрия, 477  
 катарметр, 114, 116  
 катарметр, 142  
 качество вод, пробы, 67  
 классификационный ток, 298, 299  
 квантовые числа  
 кристаллические, 181  
 главные, 136  
 колебательные, 184, 225  
 магнитные, 231  
 побочные, 130  
 спиновые, 140, 231
- квантовый выход люминесценции, 227–229  
 Керхгофа, 137, 139  
 Кларка датчик, 315, 477  
 классификация данных, 428  
 кластерный анализ, 431  
 Клаузиуса-Клапейрона закон, 362  
 кластеры, 183  
 Кляппа устройство, 27  
 колебания молекул, 183, 207  
 колонны хроматографические, 311  
 для ВЭЖХ, 361  
 емкость, 346  
 капиллярные, 341, 342, 346, 393, 396  
 капиллярный, 346  
 набивные, 341, 346, 353
- колонока хроматографическая  
 подвижная, 406
- Колтуна таблицы корреляционных, 203  
 Колярауша закон, 282  
 комбинационные расщепление, 136  
 стоксовы и антистоксовы полосы, 167
- коллоидометрия, 43  
 комплексы хелатные, 77  
 коагуляция, 276, 444
- кондуктиметрия, 263, 376  
 детектирование в ВЭЖХ, 364
- константа  
 автопротонная, 46  
 активности, 195  
 кислотности, 46  
 индикаторно-восстановительного  
 равновесия, 86, 91  
 основности, 46  
 распределения, 98, 106  
 устойчивости, 74  
 условия, 79, 81, 82  
 хрипированная, 237

- экстракция, 105
- контрольная карта, 508
- контрольный опыт, 221
- коэффициент
  - коэффициентное, 28, 97
  - электрическое, 312
- Коксика Томмергеса для анализа свинца, 139
- кофактор, 406
- коэффициент, 486
- коэффициент
  - Мартина, 339
  - диффузии, 303, 307, 310, 350, 389, 391
  - охлаждения, 339, 335, 368, 370, 386
  - крутины, 384
  - поверхностных реакций, 80, 85
  - поглощения, 150, 222, 223
    - массовый, 156, 175
    - мольный, 218, 220, 221
  - разделения, 100, 110
  - распределения, 100, 103, 105, 110, 328, 334, 352, 379, 382, 386
  - рассеяния, 223
  - селективности, 37, 109, 330, 332, 362, 376, 378, 391
  - поверхностно-геометрический, 395
  - удерживания (R):
    - относительный, 387
  - чувствительности, 31, 32, 36
  - эквивалент, 100
- Крейк процесс, 325
- кривые титрования
  - амперометрического, 317
  - кислотно-основного, 52
  - комплексометрического, 84
  - окислительно-восстановительного, 93
  - осаждения, 75
- кристалл-аккумулятор, 170, 172
- Кубелки-Мунка функция, 208, 222, 267
- кулометрия, 31, 273, 321, 480
  - гальваностатическая, 323
  - активирование в ВСОКХ, 364
  - потенциостатическая, 321
- кванты, 134, 206, 215, 217, 440
  - для ИК-спектроскопии, 192
- лабораторный робот, 448
- лазер, 127, 167, 196, 197, 258, 487
- Ламбиорта Берг закон, 144, 151, 206, 220-222, 227, 427, 462
- такла
  - вольфрамная, 191, 213
  - гальваническая, 215
  - дейтериевая, 213
  - разрядная безэлектродная, 146, 151
  - ртутная, 191, 197
  - с вислым катодом, 134, 145, 152, 174, 176, 180
- Лавенга уравнение, 310
- летучесть, 340
- линия спектральная
  - исследования, 165
  - интенсивность, 192, 171, 182
  - поверхности, 164
  - уширения
    - доплеровского, 153
    - естественного, 145
- линейчатые кривые диаграммы, 32
- Льюиса уравнение, 66
- Дикера правило, 85
- магнитный момент ядерный, 231
- масс-спектрометр, 249, 403
  - циркулярный, 253, 401, 404
  - с двойной фокусировкой, 252
  - с фурью-преобразователем, 254
- масс-спектрометрия, 246, 350, 400, 401, 406
  - в тлеющем разряде, 400
  - внештатный анализ, 264
  - ионно-лучевая, 253
  - ионных пучков, 265, 486, 487, 489
  - ионизация
    - химическая, 267
  - распыленных нейтральных частиц, 400
  - сочетание с хроматографией, 263, 264
  - табличная, 263, 405
- математический моделирование, 424
- матрица
  - расстояний, 432
  - пробы, 29, 32
- матричные эффекты, 175
- Миллерова Уоррена геометрия масс-анализа
  - свободы, 252, 267
- межлабораторные испытания, 35, 507
- мембрана
  - селективная, 315, 452
  - ионообменная, 267, 355, 463
  - поддерживающая, 316, 440
  - смертная, время, 320
- металлоиндикаторы, 83, 90
- метилевый оранжевый, 80
- метод ближайших соседей, 410
- методика анализа стандартная, 22
- механика для лабораторий, 436

- кварцалит, 279, 392  
 Миллера индекс, 172  
 Михаэлиса – Ментен теория ферментативных реакций, 197  
 Милли моли, 171  
 молекулярная эволюция, 378  
 молекулярно-массовое распределение, 382  
 монохроматор, 130, 144, 146, 152, 228  
   Детрова, 196  
   Пашенин Руице, 163  
   Черны Тернера, 181  
   Эберта, 180  
   в ИК спектроскопии, 193  
   дисперсия, 133  
   разрешающая способность, 133  
 напряжения в диэлектрическом поле, 280  
 нейтрально активированный анион, 270  
 непроводящая фаза, 325, 340, 342, 345, 346, 353, 366, 378, 379, 383, 390, 477  
   горизонтальная, 368  
   вертикаль, 386  
   образованная, 316  
   химически закрепленная, 366  
   химически протравленная, 348  
   жидкая, 372  
 непрерывный проточный анализ, 412  
 Нернста  
   закон распределения, 11, 96  
   уравнение, 48, 275, 277, 286, 290, 316, 452, 496  
   цифры, 191  
 нефелеметрия, 223  
 Ньютоновы уравнения, 295  
 Нира – Льюиса геометрия масс-анализатора, 252  
 образцы сравнения, 337, 508  
 одиозный звук, эффект, 70  
 омега-эффект, 166, 267, 398  
 окислительно-восстановительные реакции, 67  
 октаэдрическое число координации, 473  
 оптическая плотность, 153, 217  
 оптический насос, 128  
 оптралы, 461  
   дифракционные, 463  
 охлаждение, 25, 86  
   применение для разделения, 73  
 Оствальда закон разбавления, 12, 47  
 отбор пробы, 22, 23  
 отгонка, 28  
 отражающая среда  
   дифракция, 222  
   зеркальное, 222  
   плоское, 125  
 Цезия принцип, 225  
 переэкранирование, 302, 304  
 пирамид координата, 208  
 плазма  
   продуктивно связанная, 156, 163  
   как источник ионизации, 166  
   микроволновая, 158, 159  
   интерференционная, 158, 159  
 плазменно-жидкостная реакция, 151  
 плазма как источник ионизации, 143, 147, 156  
 Пленка  
   звонка ионизации, 191  
   обертывания, 126  
 плотность перламутра, 408  
 поверхностные  
   акустические волны, 367  
   световые волны, 164  
 помехи фоновые, 154–155  
 пористость, 33  
   закон распространения, 34  
   кислотная, 284  
   общая, 34  
   систематическая, 33  
   случайная, 33, 36  
   целочная, 288  
 подвизная фаза, 325, 340, 355, 368, 388, 398, 370, 371, 380, 383, 388, 390  
 подвизность ионов, 260, 392  
 показатель  
   преломления, 124  
   тигровый, 52  
 плоский транзистор, 454  
 полкристалл  
   света, 187  
   спектр-слон, 284, 302, 473  
 полупроводимость ионная, 187  
 полиграфическая волна, 305  
 килопрод, 308  
 полярографические максимумы, 308  
 полярографы, 305  
   импульсные, 311  
   качественный анализ, 306  
   квантовый анализ, 307  
   практическое применение, 309  
   гелектричность, 309  
   чувствительность, 309  
 послонная



- Фарады, 303, 307, 321  
решетки, 172  
чужих, 284
- Фурье**  
амплитуды, 286  
инт., 312  
полуоси, 309, 312  
экстремальный  
равновесный, 89  
стандартный, 89, 306
- Потенциометрия**, 89, 286, 477  
погрешность, 290  
применя, 297
- правила отбора**  
в спектроскопии ЯМР, 233  
вращательные переходы, 182  
колебательно-вращательные переходы, 183  
квантовые переходы, 185  
электронные переходы, 139, 142, 210
- правильность**, 33, 35, 506
- предел обнаружения**, 18, 36, 506
- прямой диффузионный ток**, 306, 307, 310, 315, 317, 364
- предельная (в НЭЖХ)**, 337, 368, 477
- преломляющие среды**, 124
- преобразование Адамара**, 424
- преобразование Фурье**, 205, 242, 245, 404, 421  
дискретное, 422  
обратное, 423
- примеси ядерная**, 235
- приборы**  
с зарядовой связью, 362, 366  
с переменным зарядом, 136
- примеси**, 136, 194
- примеси в классификационных**, 429
- применение**, 26, 92, 445, 469
- применение радиометрии**, 41, 67, 72, 287  
концентрационные, 68  
термодинамическое, 67  
условное, 69
- применительный счетчик**, 170, 410
- применительно-инжекционной системы**, 413, 470
- Пуассона закон распределения**, 268
- пробиты анализа**, 25, 506
- применительно-инжекционной системы**, 413, 470
- радиация**, 28, 97
- процесс Брейта, 332  
электрофоретическое, 50  
формирование, 37, 250, 259, 421  
самостимуляция, 486  
распадание образца, 428  
распределение случайных величин, 307-312  
распределительная диаграмма, 38  
Рассела-Сандерса своды, 142  
расстояние света, 125, 129, 222  
реверсирование, 217  
рентгенометрия, 69, 72  
расчет pH, 47, 50, 54  
Резерфорд закон, 330  
регрессионный анализ, 425  
реакции магнитной, 238, 237  
реакции ядерная, 234
- Резонанс**  
закон, 133  
эффект, 196
- Рентген-Шпеллер** краевые, 313
- рентгеновская спектроскопия**, 116  
детекторы, 172  
качественный анализ, 174  
количественный анализ, 175
- рентгеновская трубка**, 170, 492  
флуоресцирующая, 168  
анализ, 168
- рентгеновские аппараты**, 166, 267, 488
- рентгенодифракционный анализ**, 178
- рентгеноструктурный анализ**, 179
- рефрактометрия**, 126, 474
- Резерфорд закон**, 160
- ряд напряжений металлов**, 89
- газопоглощение**, 228
- гетерогенные (фазовые) системы**, 380
- световод**, 459
- светопоглощение**, измерение, 215  
в отраженном свете, 216
- светофильтр**, 130, 215
- сдвиг в поле поляризации**  
бихромный, 212, 214  
гетерогенный, 212
- флуоресценция**, 38
- элементарный мониторинг** иппа, 181, 181
- сепаратор**, 400, 402
- сечение атомного нейтрона**, 270
- сигнал фона**, 268, 321
- сигнал шум отношение**, 244
- интервал счета**, 175, 268, 271, 492

- совпадение, 29  
 сопротивление  
   магнетронное, 339  
   электрическое, 279  
 сарбики, 29  
 след свободной индукции, 206, 217  
 спектральная ширина, 134  
 спектрометр  
   JMR, 242  
   атомно-абсорбционный, 1-14  
   для атомной спектроскопии, 169  
   инфракрасный, 191  
   комбинационного рассеяния, 197  
   микроволновый, 193  
   дефеттископий, 170  
   флуоресцентный, 228  
   фотоприемный, 228  
   электронный, 481  
 спектроскопия  
   атомная, 19  
   атомно-абсорбционная  
     гидридная техника, 405  
   атомно-эмиссионная, 481  
   атомно-абсорбционная, 144, 486  
     источники излучения, 144  
   атомно-эмиссионная, 156  
     электронные сигналы, 162  
     квантовый анализ, 165  
     квантовый анализ, 163  
     с  $^{13}\text{C}$ , 470  
   оме-электронная, 194  
   оптическая, 126  
     источники излучения, 127  
   УФ-видимая, 480  
   флуоресцентная, 490  
   электронная, 486, 490  
   JMR, 244  
     лазерной резонанс, 245  
     лазерная, 217  
     импульсная, 242, 247, 422  
     классификация анализа, 244  
     разлика от флуоресценции, 245  
     зеркальный эффект Шеркаулера, 246  
 спектры малых  
   электронные, 209  
   NMR, 242  
   атомные, 138  
     свойства структуры, 135  
     вращательные, 181  
     колебательно-вращательные, 185  
     колебательные, 193  
     обертон, 190  
     линейчатые, 138, 145  
     инфракрасные, 139, 144  
     полюсные, 136  
 спин ядерный, 231  
 спин-спиновое взаимодействие, 239, 240, 243, 245, 247  
 среднее значение, 33, 406  
   крайнее, 419  
 стандартные отклонения, 44, 406, 506  
   методика, 34  
   относительные, 34  
   среднее, 415  
 стандартные образцы, 35, 177, 507  
 стандартные растворы, 64, 74  
 степень свободы движения, 189  
 степень диссоциации, 32, 99, 261, 262, 265  
   в плазме, 148  
   кислот в осолопении, 17  
 Суров в анализе, 281  
 Стандартная классификация, 35, 506  
 терм  
   вращательный, 181  
   колебательно-вращательный, 185  
   колебательный, 184  
 термостатизация, 117  
 титрование  
   катионный, 412  
   соединя, 426  
   Стандарта  
     прототип, 412  
     расширенный, 414  
   титриметрия, 415, 417  
 титры, 479  
 Тиндалл эффект, 186  
 титриметрия, 41  
 титрование  
   электрометрическое, 317  
   биэлектрометрическое, 318  
   вольтамметрическое, 329  
   заместительное, 37  
   кислотно-основное, 483  
   кислотно-основное, 56, 285  
     в различных реактивных средах, 56  
   кислотно-основное, 76, 83, 87, 278  
   кондуктометрическое, 284  
   кулометрическое, 323, 483  
   оксида тельно-висмутного титрование, 93  
   осадительное, 67, 74, 265  
   по Шнейдеру, 320



- потенциометрическое, 269  
 глянцый (разр.) 160, 265  
 ток  
 складчатый, 369  
 хлоритический, 309  
 обмена, 301  
 остаточный, 300, 312, 316  
 тирмазное излучение, 138, 171  
 точка эквивалентности, 56
- удерживаемый объем, 338, 352, 379, 381  
 вспучиваемый, 338, 350  
 удельный, 359  
 чистый, 339
- уровень амальгамы, 413
- укрепление хроматографических пиков, 326, 330, 332, 347, 391
- УФ-анализ спектрометра, 209  
 аналитический анализ, 224  
 мнимый оптический анализ, 217  
 многократный анализ, 221  
 отражательная, 222  
 ограничить концентрацию, 215  
 рефракция, 219  
 селективность, 223  
 чувствительность, 219
- Фарадея закон, 321
- Фика закон, 279, 303
- ферменты, 110, 117, 433, 498
- фильтрация данных, 419  
 метод Савинского-Талея, 426  
 метод скользящего среднего, 419  
 рекурсивная, 420  
 с предварительным преобразованием, 421  
 с дуры-преобразованием, 423
- Фишера критерий, 320
- флюидная фаза (флюид), 368
- фотометр, 135, 215
- фотометр, 459, 470, 474
- фотопластинки, 162, 164
- фотопотенциальные умножители (ФПУ), 135, 144, 152, 163, 215
- фотодетектор, 135, 215
- фотодиффузия, 135
- Фрагментация, 258, 259, 259, 260
- Франка-Кондова принцип, 211
- Фурье преобразование, 196
- Шреддингера уравнение, 184
- характеристическое рентгеновское излучение, 171
- хелаты, 104, 106
- хемлакмигелляция, 224, 230
- хемкрестовор, 158
- хемометрика, 206, 407  
 многомерные методы, 424
- хеморентор, 455, 461
- химическая реакция  
 гетерогенная, 41  
 гомогенная, 40  
 катализаторы в реакции, 38  
 катализаторная, 110  
 кинетическая уравнения, 112  
 скорость, 30, 111, 115  
 ферментативная, 112  
 энтропия, 118, 119
- химический анализ, 236, 243, 246, 247, 489
- химическое равновесие, 38, 111  
 ионная обилия, 108  
 кинетический, 71  
 комплексобразование, 73, 82  
 кинетика, 39  
 окислительно-восстановительные, 90  
 окисление, 67  
 предельная точка (кинетическая), 43
- Хромогенный спектрометр, 259, 401, 470  
 индифференциальный  
 реакция при атмосферном давлении, 403  
 струйный, 402  
 хроматографический, 403  
 детекторное, 403  
 ионизация химических, 402
- Хроматограмма, 328  
 внешний, 325  
 внутренний, 325, 337, 383, 385
- Хроматографический  
 газовый, 340  
 жидкостный высокоэффективный, 357, 413  
 пикет, 359
- хроматографические параметры, 328
- хроматографический анализ  
 качественный, 326  
 количественный, 317
- хроматография, 29, 97, 325  
 адсорбционная, 326, 376  
 бумажная, 382  
 газо-адсорбционная, 328, 342  
 газоадсорбционная, 323



- гирозная, 40, 159, 326, 337, 338, 400, 448, 479
  - капиллярная, 400, 461
    - сочетание с ИК-спектроскопией, 404
    - сочетание с масс-спектрометрией, 400
  - глюкозидный гли, 338
  - гель-, 356, 378, 391, 480
  - детекторы, 159
  - жидкостная, 284, 326, 352, 357, 358, 400
    - дистрибуционная, 373
    - катион(ан)ионитичная ИСДЖХХ, 221, 366, 478, 485
    - классическая, 356, 366
    - сочетание с масс-спектрометрией, 402
  - жидкопарная, 371
  - жонки, 284, 356, 371, 375
  - капильно-объемная, 221, 356, 371
    - классическая, 374
  - капиллярная электрокинетическая, 388
  - кварцопла-фазовая, 458, 466
  - кварцопла-фазовая, 371, 373, 402
  - обращенно-фазовая, 356, 366, 371, 402, 403
  - обращенно-фазовая, 372
  - плоскостная, 326, 383
  - применительная, 471
  - рассредоточенная, 326, 365, 371
  - сочетание со спектроскопией, 399
  - таблицы, 130
  - тандемная, 374, 383
  - флюидная, 386, 387
  - микрохимия, 326, 371
- частота гармоника, 233
- частоты колебаний характеристические, 197
- экстракт, 98
- экстракционные системы, 103
- экстракция, 29, 97, 221, 450
  - жидкостная, 98
  - капиллярная, 98
  - микрохимическая, 104
  - коплектная, 104
  - многократная, 100
  - сверхкритическая флюидная, 380
  - содовая, 107
  - твердофазная, 98
- электрические свойства, 290
- электродграфиметрия, 373
- электрод
  - вспомогательный, 315, 321
  - вторичный, 276, 305
  - индикаторный, 275, 286
  - конденсаторный, 286
  - конденсаторный, 449, 451, 453
  - католический, 275, 277, 286, 305
  - подарительный, 303
  - подарительный, 318, 320
  - рабочий, 303, 315, 321
  - ртутный, 304
  - сравнительный, 275, 286, 290, 303, 321, 452
  - стандартный водородный, 275
  - стеклянный, 287, 289
  - хлоридсеребряный, 275, 277, 286, 305, 315
- электродвигательный гли, 275
- электрические реакции, 274
- электрический потенциал, 275
- электрический, 273, 284
- электролитическое выделение, 29
- электролиты, 41, 279
  - слабые, 282
- электромагнитный спектр, 222
  - интенсивность флуоресценции, 228
  - флуоресценция, 226, 228
- электронная кинетика, 226, 227
- электрохимический микроанализ, 488
- электронные переходы молекул, 210-226
- электронно-моллекулярный эффект, 397
- электропроводность, 42, 280, 283, 458, 472
- электрофорез, 387, 392
  - микрохимический, 394
  - капиллярный, 395
  - вещи проб, 396
  - длина перемещения, 396
  - капиллярный, 392
  - на носитель, 393
  - фрикционный, 393
- электрохимическая ячейка, 274, 286, 321, 452
- электрод, 328, 376
- электрический ряд растворителей, 350
- энергия активации, 114, 115
- энергия связи молекул, 188
- энергетический, 192
- Эббингхаусовы диаграммы, 225, 227
- ядерные реакции, 265
- ядерный
  - магнитный резонанс (ЯМР), 19, 230
  - раствор
  - квантификация, 286
  - скорость, 287
  - фактор, 270

Заявки на книги присылайте по адресу:  
125319 Москва, д/я 91  
Издательство «Техносфера»  
e-mail: [knigi@technosfera.ru](mailto:knigi@technosfera.ru)  
[sales@technosfera.ru](mailto:sales@technosfera.ru)  
факс: (495) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте  
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте  
<http://www.technosfera.ru>

**М. Отто**  
**Современные методы аналитической химии**  
**3-е издание**

Перевод – А.В. Гарцвиш  
Компьютерная верстка – С.А. Кулецов  
Дизайн – И.А. Кукольева  
Дизайн книжных серий – С.Ю. Биринцев  
Корректор – Г.В. Лышевско  
Выпускающий редактор – О.Н. Кулешова  
Ответственный за выпуск – О.А. Казанцева

---

Формат 70 x 100/16. Печать офсетная  
Тирнатура Comprint model LaTeX  
Печ. л. 34. Тираж 3000 экз. (1-й завод 1500 экз.) Зак. № 3416.  
Бумага офсет №1, плотность 65 г/м<sup>2</sup>

---

Издательство «Техносфера»  
Москва, ул. Краснопролетарская, д. 16, стр.2

---

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»

Отпечатано в ООО ПФ «Полиграф-Книга»  
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, дом 3



МИР

ХИМИИ

М. ОТТО

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ  
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3-Е ИЗДАНИЕ

МАТТИАС ОТТО – ПРОФЕССОР  
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ГОРНОЙ АКАДЕМИИ ФРАЙБЕРГА  
(ГЕРМАНИЯ)

ТРЕТЬЕ ИЗДАНИЕ ИЗВЕСТНОГО  
УЧЕБНИКА – ПУТЕВОДИТЕЛЬ  
ПО МЕТОДАМ ХИМИЧЕСКОГО  
АНАЛИЗА



ТЕХНОСФЕРА

