



*А. Т. Филипенко  
И. В. Пятницкий*

# **Аналитическая ХИМИЯ**

*Книга* **2**

*Допущено Государственным  
комитетом СССР по народному  
образованию в качестве учебного пособия  
для студентов химических  
и химико-технологических специальностей  
высших учебных заведений*



**МОСКВА  
«ХИМИЯ»  
1990**

ББК 543  
П32  
УДК 543(075.8)

Рецензенты: кафедра аналитической химии МГУ  
им. М. В. Ломоносова; кафедра аналитической химии МХТИ  
им. Д. И. Менделеева

**Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В.**  
П32 Аналитическая химия: В двух книгах: кн. 2 —  
М.: Химия, 1990. 481—846 с.: ил.  
ISBN 5—7245—0752—8 (Кн. 2)  
ISBN 5—7245—0507—X

Изложены теоретические основы, а также цели и задачи аналитической химии, теория химических, физико-химических и физических методов анализа. Рассмотрены принципы подготовки пробы к анализу, переводение ее в раствор, определение состава материалов, препаратов, руд, горных пород и анализ объектов окружающей среды. Даны необходимые сведения о новых методах анализа и о методах определения структуры химических соединений. Приведены методы обработки результатов.

Предназначена для студентов химических факультетов университетов. Будет полезна аспирантам и химикам-аналитикам химических и геологических лабораторий, студентам химико-технологических факультетов и вузов, а также студентам нехимических естественных факультетов университетов и педагогических институтов.

П  $\frac{1707000000--189}{050(01)-90}$  79-90

ББК 543

ISBN 5—7245—0752—8 (Кн. 2) © А. Т. Пилипенко,  
ISBN 5—7245—0507—X И. В. Пятницкий, 1990

## **ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ И КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Полярографический метод относится к группе методов, объединяемых общим названием вольтамперометрия. Вольтамперометрия — это совокупность методов анализа, основанных на исследовании вольтамперных кривых. Вольтамперометрия включает классическую полярографию, инверсионную вольтамперометрию, вольтамперометрию с быстрой разверткой потенциала, переменноточковую и импульсную полярографию, вольтамперометрическое титрование и некоторые другие методы. Во всех этих методах исследуют зависимость вольтамперометрических характеристик от электрохимического процесса окисления или восстановления веществ, находящихся в растворе. Электрохимический процесс происходит на погруженном в раствор электроде под влиянием протекающего через него электрического тока.

### **§ 1. ОСНОВЫ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Полярографический метод был предложен в 1922 году чешским ученым Я. Гейровским. Этот метод основан на изучении явлений, происходящих на каплюющем ртутном электроде. Название метода связано с процессами поляризации, возникающими при пропускании электрического тока через растворы электролитов.

Области применения метода разнообразны. Его можно использовать для исследования механизма электродных процессов, для определения физико-химических констант, изучения кинетики химических реакций, установления состава и прочности комплексных соединений в растворах и др. Полярографический

метод широко применяют в аналитической химии для качественного обнаружения и особенно для количественного определения многих неорганических и органических веществ.

Рассмотрим принцип метода для случая, когда в растворе находятся ионы металлов, которые электролитически восстанавливаются на ртутном катоде; раствор содержит также какой-либо сильный электролит —  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или другую соль щелочного металла\*. В этот раствор опускают два электрода; один из них, как правило, — катод, имеет малую поверхность, например капли ртути, вытекающие из очень тонкого капилляра. Анод — слой ртути с большой поверхностью на дне электролитического сосуда. Электроды соединяют с источником постоянного тока и постепенно повышают напряжение, наблюдая за изменением силы тока в зависимости от приложенного напряжения. Эта зависимость имеет неравномерный характер и выражается кривой с перегибами — волнами, зависит от состава электролита и характерно для того или иного иона металла. Высота волн зависит от концентрации восстанавливающегося иона. Таким образом, по кривой зависимости силы тока от приложенного напряжения в данных условиях можно судить о составе и концентрации электролита, т. е. провести качественный и количественный анализ раствора.

В классическом полярографическом анализе применяют обычно ртутный капающий электрод. Выбор такого электрода основан на следующих соображениях.

1. На катоде — маленькой ртутной капле — плотность тока по сравнению с катодом большого размера очень велика, что обуславливает характерную для полярографии зависимость силы тока от приложенного внешнего напряжения.

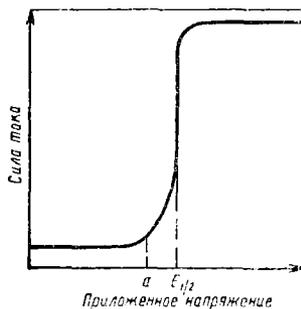
2. На ртутной капле ионы водорода восстанавливаются с большим перенапряжением, что позволяет полярографировать ионы металлов, находящиеся в ряду напряжений влево от водорода, вплоть до ионов щелочноземельных и щелочных металлов.

---

\* Роль сильных электролитов будет объяснена ниже.

Рис. 25.1. Полярографическая волна:

$a$  — потенциал восстановления;  $E_{1/2}$  — потенциал полуволны

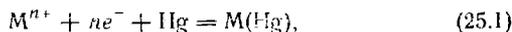


3. Поверхность капающего электрода непрерывно обновляется, что обеспечивает высокую воспроизводимость полярографических кривых.

Электрохимический процесс может проходить не только на катоде, но также на аноде, т. е. определяемое вещество не восстанавливается, а окисляется. Этот прием распространен значительно меньше.

Типичная полярографическая волна восстановления катионов металлов  $M^{n+}$  на капающем ртутном электроде показана на рис. 25.1.

Из рисунка видно, что при малом напряжении, недостаточном для электролитического восстановления ионов металла на ртутном катоде, ток через раствор практически не идет. После возрастания приложенного напряжения до определенного значения сила тока резко увеличивается. Это вызвано разрядом ионов металла на поверхности ртутной капли, например



где  $M(Hg)$  — условное обозначение амальгамы металла, которая образуется при растворении выделившегося металла в ртути.

Напряжение, при котором начинается электролиз, зависит прежде всего от природы восстанавливаемых ионов. Оно зависит также от концентрации этих ионов в растворе, от присутствия в растворе других электролитов, а также от того, находится ли определяемый металл в виде хлорида, нитрата, аммиачного комплекса и т. д. Имеет значение также характер анодного процесса.

В самом деле, напряжение разложения электролита представляет собой алгебраическую разность потенциалов анода и катода\*:

$$E = E_a - E_k. \quad (25.2)$$

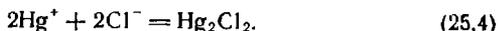
\* Падением напряжения в растворе можно пренебречь, так как обычно оно невелико.

Это напряжение однозначно характеризует восстанавливающиеся на катоде ионы только в том случае, если потенциал анода сохраняется неизменным. Однако значение этого потенциала зависит от состава электролита. Стандартизация условий электролиза заключается в том, что для всех ионов указывают напряжение разложения, отнесенное к насыщенному раствору хлорида калия.

Анодный процесс состоит в окислении ртути и переходе ее в раствор в виде ионов



Но в растворе хлорида калия ионы ртути (I) сразу образуют осадок каломели:



Концентрация ионов хлора в насыщенном растворе хлорида калия остается все время постоянной, поэтому концентрация ионов ртути, а следовательно, и потенциал ртутного анода в процессе электролиза не изменяется, т. е.  $E_a = \text{const}$ . Если в этом случае принять (условно) потенциал анода за нуль, тогда напряжение начала электролиза  $E$  и потенциал катода  $E_k$  различаются только по знаку, и на оси абсцисс откладывают  $E_k$ ; эту величину называют потенциалом выделения (или восстановления) данного иона. Потенциал выделения (восстановления) зависит от концентрации восстанавливающихся ионов в растворе. Чем меньше эта концентрация, тем труднее происходит восстановление и тем большее напряжение необходимо приложить к электродам, чтобы через раствор начал проходить ток.

В практике удобнее пользоваться стандартными потенциалами, которые определялись бы только природой восстанавливающихся ионов и не зависели бы от их концентрации. Этому условно удовлетворяет точка, расположенная посередине между двумя горизонтальными ветвями кривой. Абсциссу этой точки называют потенциалом полуволны и обозначают  $E_{1/2}$ . Таким образом, потенциалом полуволны называют то значение потенциала, при котором ток возрастает до половины предельного значения. Далее показано, что при любой концентрации восстанавливающихся ионов потенциал полуволны остается неизменным. Потен-

циалы полуволн — константы, по которым можно установить качественный состав анализируемого раствора.

Потенциалы полуволн комплексных ионов металла отличаются от потенциалов полуволн простых (гидратированных) ионов металла. Потенциалы полуволн определены экспериментально почти для всех элементов, и их можно найти в специальных справочных таблицах. При качественном анализе раствора неизвестного состава экспериментально определяют по кривым потенциалы полуволн ионов металлов и сопоставляют их с табличными данными (или с данными, найденными при предварительной калибровке по известным растворам). Для количественного анализа существенно, что при некотором значении приложенного напряжения ток становится постоянным и не возрастает больше при дальнейшем повышении напряжения (см. рис. 25.1). Рассмотрим причины этого явления.

Главной особенностью процесса электролиза при полярографическом анализе является применение катода (при электролитическом окислении — анода) с очень малой поверхностью, например ртутного каплюющего электрода. Вследствие этого плотность тока на катоде очень велика. В результате в части раствора, находящегося вблизи поверхности такого микроэлектрода, концентрация определяемых ионов при электролизе быстро уменьшается\*. При небольшой силе тока эта убыль ионов пополняется за счет диффузии ионов из других, более отдаленных от поверхности микроэлектрода слоев раствора. Поэтому вначале при увеличении напряжения сила тока продолжает возрастать, и кривая круто поднимается вверх. Однако при достижении некоторой силы тока металл выделяется настолько интенсивно, что процесс диффузии не обеспечивает подхода к поверхности электрода достаточного количества ионов восстанавливающегося металла. Поэтому, несмотря на дальнейшее увеличение напряжения, сила тока не будет изменяться; кри-

---

\* Наоборот, на поверхности большого анода плотность тока невелика; кроме того, в раствор вводят большое количество сильного электролита, например хлорида калия. Поэтому вблизи анода изменение концентрации анионов очень мало и не влияет на форму полярографической кривой.

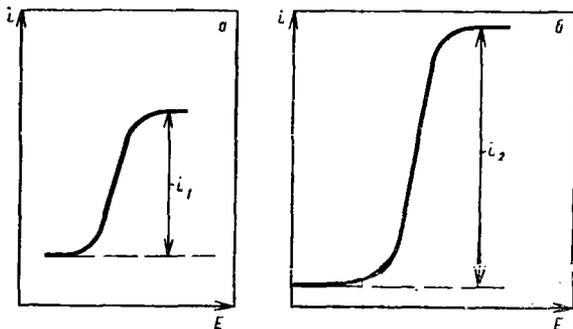


Рис. 25.2. Полярографические волны (вольт-амперные кривые),  $i_1$ ,  $i_2$  — предельные токи

вая зависимости силы тока от напряжения образует характерный перегиб (рис. 25.2, а) и идет далее параллельно оси абсцисс.

Силу тока, соответствующую высоте (высоте волны), называют предельным током. Если поставить опыт в тех же условиях, но концентрацию определяемого иона увеличить в два раза, получим аналогичную кривую (рис. 25.2, б), однако предельный ток будет в два раза больше. Это происходит вследствие того, что при большей концентрации ионов металла в растворе в процессе диффузии к поверхности микроэлектрода подходит за единицу времени большее количество ионов металла. Поэтому при силе тока  $i_1$  приэлектродный слой будет содержать теперь еще большее количество ионов металла; при повышении напряжения сила тока продолжает увеличиваться. Предельный ток устанавливается тогда, когда из приэлектродного слоя ионы металла удаляются вследствие электролиза с такой же скоростью, с какой эти ионы подходят к электроду за счет диффузии. При вдвое большей концентрации для этого понадобится вдвое большая сила тока.

Математическая интерпретация описанных явлений состоит в следующем.

Запишем уравнение Нернста для реакции (25.1):

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_M^0}{C_A^0}, \quad (25.5)$$

где  $C_M^0$ ,  $C_A^0$  — концентрации ионов металла в водном растворе вблизи поверхности ртутной капли и атомов металла в поверхностном слое ртутной капли.

Сила полярографического тока лимитируется скоростью диффузии восстанавливающихся ионов из основной массы раствора к поверхности электрода, которая в свою очередь зависит от градиента концентрации ионов

$$i = K_M (C_M - C_M^0), \quad (25.6)$$

где  $K_M$  — постоянная;  $C_M$  — концентрация ионов металла в массе раствора.

Когда  $C_M^0$  приближается к нулю, ток достигает предельного значения  $i_{np}$ , т. е.

$$i_{np} = K_M C_M. \quad (25.7)$$

Концентрация атомов металла на поверхности амальгамы пропорциональна полярографическому току

$$C_A^0 = \frac{i}{K_A}, \quad (25.8)$$

где  $K_A$  — постоянная, характеризующая процесс диффузии атомов металла с поверхности в глубину ртутной капли.

Из уравнений (25.6) и (25.7) получим

$$C_M^0 = \frac{i_{np} - i}{K_M}. \quad (25.9)$$

Подставляя значения  $C_M^0$  и  $C_A^0$  из уравнений (25.9) и (25.8) в уравнение Нернста (25.5), получаем

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{K_A}{K_M} - \frac{0,058}{n} \lg \frac{i}{i_{np} - i}. \quad (25.10)$$

Это уравнение называют уравнением полярографической волны.

Потенциалом полуволны, как уже было сказано, называют то значение потенциала, при котором полярографический ток достигает половины предельного значения, т. е.

$$i = \frac{i_{np}}{2}. \quad (25.11)$$

В этом случае последний член уравнения (25.10) равен нулю и, следовательно,

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{K_A}{K_M}. \quad (25.12)$$

Уравнение (25.12) показывает, что, как уже было сказано, потенциал полуволны восстановления ионов  $M^{n+}$  не зависит от концентрации этих ионов и есть величина постоянная.

Из уравнения (25.7) видно, что при одних и тех же условиях (посторонние электролиты, температура, размер капилляра и др.) предельный ток прямо пропорционален общей концентрации определяемых ионов в растворе. Эта зависимость является основой количественного полярографического анализа. Более подробно она описывается уравнением Ильковича, вывод которого можно найти в специальных руководствах по полярографии:

$$i_{np} = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C = KC, \quad (25.13)$$

где  $i_{np}$  — сила тока, мкА;  $n$  — количество электронов, участвующих в электрохимическом восстановлении определяемого иона;  $D$  — коэффициент диффузии определяемого иона,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $m$  — масса ртути, вытекающей из капилляра за одну секунду,  $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $t$  — период капания, с;  $C$  — концентрация восстанавливающегося иона, ммоль/л.

При стандартных условиях полярографирования величины  $D$ ,  $m$  и  $t$  обычно постоянны или изменяются очень мало, и поэтому в большинстве случаев можно принять, что сила предельного тока прямо пропорциональна концентрации восстанавливающегося вещества. Однако данные величины зависят от ряда факторов.

Коэффициент диффузии  $D$  входит в уравнение первого закона Фика, на котором основан вывод уравнения Ильковича:

$$dN = Dq \frac{dC}{dx} dt, \quad (25.14)$$

где  $N$  — число молей диффундирующего вещества;  $q$  — площадь, через которую проходит диффузия;  $x$  — расстояние от площади, через которую проходит диффузия, до поверхности электрода;  $dC/dx$  — градиент концентрации;  $dt$  — интервал времени.

Таким образом, коэффициент диффузии представляет собой число молей вещества, которое диффунди-

рует через единицу площади за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице. Коэффициент диффузии определяется природой диффундирующего иона или молекулы и зависит от температуры, ионной силы раствора, его вязкости, молекулярного или ионного состояния вещества и др. При возрастании температуры на один градус  $D$  увеличивается приблизительно на 2 %.

Влияние общей концентрации постороннего сильного электролита — фона (ионной силы раствора) более сложно. Увеличение концентрации фона в растворе вызывает сначала некоторое уменьшение  $D$ , однако в очень концентрированных растворах солей (1,5—2  $M$ ) коэффициент диффузии снова возрастает. В полярографии часто прибавляют к раствору для подавления максимумов растворы желатины или других аналогичных веществ; это увеличивает вязкость раствора и уменьшает значение  $D$ .

Наибольшее влияние на  $D$  оказывает ионное состояние вещества. Так, коэффициенты диффузии гидратированных ионов металла и комплексных ионов этого же металла значительно различаются. Например, ионы кадмия диффундируют быстрее, чем катионы аммиака кадмия  $Cd(NH_3)_4^{2+}$ ; различны также коэффициенты диффузии ионов металлов, связанных в тартратные, роданидные, цианидные, хлоридные и другие комплексы.

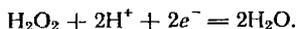
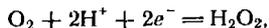
Количество ртути, вытекающей из капилляра за одну секунду, не зависит от химического характера и концентрации раствора, в который эта ртуть вытекает. Однако величина  $m$  сильно зависит от характеристики применяемого капилляра; чем больше радиус просвета капилляра и чем меньше его длина, тем больше ртути вытекает в раствор за единицу времени. Это количество возрастает также с увеличением давления ртути, т. е. с высотой ртутного резервуара.

Период капания не зависит от свойств полярографируемого раствора, однако он зависит от потенциала электрода. Сначала с увеличением отрицательного потенциала значение  $t$  возрастает, т. е. ртуть капает все медленнее. Однако, начиная приблизительно с  $-0,56$  В и при более отрицательных потенциалах,  $t$  уменьшается, т. е. ртуть капает быстрее.

Произведение  $m^{2/3}t^{1/3}$  называют константой капилляра. Эту константу определяют экспериментально, взвешивая ртуть, которая вытекла за определенное время из капилляра, и измеряя время истечения одной капли в секунду в данном электролите при определенном напряжении на электроде и давлении ртути. В работах по полярографии принято указывать величину  $m^{2/3}t^{1/3}$ , характеризующую свойства капилляра.

Уравнение Ильковича справедливо только в том случае, когда раствор содержит какой-либо посторонний невосстанавливающийся электролит в большой концентрации. Предельный ток определяется суммарной скоростью движения ионов в результате диффузии (диффузионный ток) и вследствие электростатического притяжения ионов к электроду противоположного заряда (миграционный ток). Для количественного полярографического анализа важна только диффузионная составляющая предельного тока, которая и описывается уравнением Ильковича. Миграционный ток элиминируют, вводя в раствор посторонний невосстанавливающийся электролит (фон) с концентрацией, значительно превышающей концентрацию определяемого иона. Фоном обычно служит раствор хлорида калия, нитрата аммония и др.

Помимо диффузионного и миграционного токов через электролизер проходит еще так называемый остаточный ток, который обычно искажает форму полярографической волны: ее горизонтальные участки приобретают наклон к оси абсцисс. Остаточный ток мешает правильному измерению силы предельного тока. Остаточный ток может быть вызван примесями различных восстанавливаемых веществ, например следами меди и др. Чаще всего полярограммы искажаются из-за содержащегося в растворе кислорода, который восстанавливается в две стадии:



Первый процесс происходит при потенциале от  $-0,1$  до  $-0,2$  В по отношению к насыщенному каломельному электроду, второй — при потенциале около  $-0,9$  В. Для удаления кислорода перед полярографированием пропускают через раствор азот, водород или

другой инертный газ. К нейтральным или щелочным растворам можно вместо этого прибавить кристаллик сульфата натрия.

Вторую составляющую остаточного тока представляют так называемый емкостный ток, ток заряжения, конденсаторный ток. Прохождение этого тока наблюдается даже в тех случаях, если раствор совершенно не содержит восстанавливающихся веществ. Для придания отрицательного потенциала необходимо сообщить ртутной капле некоторое количество электричества, причем на ее поверхности возникает двойной электрический слой. Если бы ртутный катод был неподвижным, ток после образования этого слоя немедленно прекратился бы. Однако ртуть все время вытекает из капилляра, и чтобы сообщить каждой новой капле отрицательный заряд, необходимо затрагивать новые порции электричества. Так возникает емкостный ток.

Емкостный ток обычно невелик и не вызывает каких-либо затруднений при полярографировании. Его следует учитывать, когда концентрация определяемого вещества настолько мала, что диффузионный ток становится по своей величине соизмерим с емкостным током или меньше его. Тогда необходимо его устранять.

В стандартных условиях полярографирования  $D$ ,  $m$  и  $t$  обычно постоянны; их можно определять экспериментально и затем вычислить искомую концентрацию по уравнению Ильковича. Однако на практике удобнее пользоваться другими сравнительными методами определения, основанными на применении стандартных растворов с известной концентрацией определяемых ионов. Предположим, что кривые на рис. 25.2 относятся к известным концентрациям ионов металла; тогда эти кривые легко использовать для построения графической зависимости между силой предельного тока и концентрацией восстанавливающегося вещества в растворе. Такой градуировочный график приведен на рис. 25.3. Измерив силу предельного тока (высоту волны) исследуемого раствора ионов металла, легко по графику (рис. 25.3) определить его концентрацию.

Можно пользоваться также методом добавок. Пусть объем анализируемого раствора равен  $V$  мл,

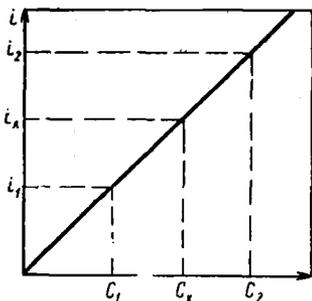


Рис. 25.3. Калибровочный график

а его концентрация  $C_x$  мг/мл. Этот раствор полярографируют и измеряют высоту волны  $h_x$ , соответствующую концентрации  $C_x$ . Затем приливают к анализируемому раствору  $W$  мл стандартного раствора с концентрацией  $C_{ст}$  мг/мл,

снова полярографируют и измеряют высоту волны  $h_1$ . После введения стандартного раствора общее количество вещества в растворе станет равным  $C_x V + C_{ст} W$ , а его объем —  $V + W$ . Тогда концентрация определяемого вещества во всем объеме раствора составит  $(C_x V + C_{ст} W) / (W + V)$  и будет соответствовать высоте волны  $h_1$ . Таким образом, можно составить пропорцию

$$\frac{C_x V + C_{ст} W}{V + W} = h_1$$

$$C_x = h_x$$

Откуда после несложных преобразований получаем

$$C_x = \frac{C_{ст}}{(h_1/h_x)[(W + V)/W] - (V/W)}.$$

Если изменение объема от прибавления стандартного раствора невелико, т. е.  $W \ll V$ , то можно пользоваться более простой формулой:

$$C_x = \frac{C_{ст} h_x}{h_1 - h_x} \frac{W}{V}.$$

Необходимо, чтобы стандартные и анализируемый растворы полярографировались в одинаковых условиях, так как коэффициент  $D$  в уравнении Ильковича изменяется в зависимости от величин, входящих в это уравнение.

**Дифференциальная полярография.** Дифференцирование полярографических кривых значительно улучшает условия полярографического определения электроотрицательных элементов в присутствии избытка электроположительных веществ. Дифференциальная кривая представляет собой зависимость производной

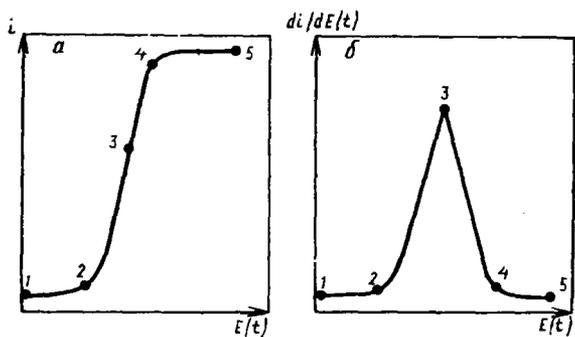


Рис. 25.4. Обычная (а) и дифференциальная (б) кривые

тока по напряжению (ось ординат) от напряжения (ось абсцисс). Все автоматически записывающие полярграфы позволяют повышать напряжение равномерно во времени, и поэтому  $E = kt$ , т. е. на оси абсцисс вместо напряжения можно откладывать время. Кривые такого типа называют дифференциальными кривыми, а сам метод их получения — методом дифференциальной полярграфии.

На рис. 25.4 показана обычная полярграфическая волна *a* и соответствующая ей дифференциальная кривая *б*. Производная от тока (по напряжению или по времени) на горизонтальных участках 1—2 и 4—5 кривой (рис. 25.4, *a*) равна нулю; этим участкам на дифференциальной кривой (рис. 25.4, *б*) соответствуют горизонтальные же участки 1—2 и 4—5. При увеличении тока в зависимости от времени (участок 2—3 на рис. 25.4, *a*) будет возрастать и значение производной; в точке 3 перегиба волны, которая характеризуется наибольшей крутизной подъема тока, производная достигает максимума. На дифференциальной кривой это выразится острым пиком. Выше точки 3 (см. рис. 25.4, *a*) сила тока продолжает возрастать со временем, однако медленнее, чем вблизи точки 3. Это соответствует постепенному уменьшению значения производной, которая вблизи точки 4 снова приближается к нулю. Обычная и дифференциальная полярграммы двух веществ, восстанавливающихся при различных потенциалах, приведены на рис. 25.5.

Из сопоставления кривых на рис. 25.5 видно преимущество метода дифференциальной полярграфии.

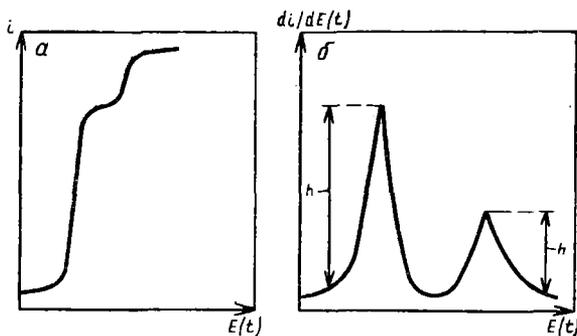


Рис. 25.5. Полярограмма примеси электроотрицательного иона в присутствии избытка электроположительного иона:  
*a* — обычная; *б* — дифференциальная

При обычном способе большой ток восстановления первого вещества мешает точному измерению небольшого тока восстановления второго вещества; в методе же дифференциальной полярографии производная тока по времени первого вещества при некотором напряжении падает почти до нуля и вторая дифференциальная волна начинается от нулевого участка производной тока. Дифференциальный метод удобно также применять при полярографировании растворов двух или нескольких веществ с близкими потенциалами полуволн, когда в обычном методе несколько волн сливаются в одну. Дифференциальная полярография дает возможность идентифицировать каждое вещество по образующимся пикам; разрешающая способность этого метода выше, чем метода классической полярографии. Так, в последней для получения раздельных волн необходима разность потенциалов полуволн двух восстанавливаемых веществ не менее 0,1 В, в то время как в дифференциальной полярографии для этого достаточно иметь разность всего 0,05 В.

Количественное определение веществ методом дифференциальной полярографии основано на измерении высот пиков дифференциальных кривых (рис. 25.5, б). Высота пика пропорциональна концентрации восстанавливаемого вещества в растворе. Полярографируют несколько растворов с различной и известной концентрацией, затем строят градуиро-

вочный график, по которому находят концентрацию вещества в анализируемом растворе.

**Максимумы на полярографических кривых.** В некоторых случаях на полярограммах возникают максимумы — внезапное возрастание тока выше предельного и затем быстрый или постепенный спад до первоначального значения. Эти токи максимума затрудняют правильное измерение высоты полярографической волны. Максимумы возникают из-за происходящего при некоторых условиях движения поверхности ртутной капли, что вызывает в свою очередь дополнительное перемешивание раствора и усиление притока восстанавливающегося вещества к электроду.

Причины движения поверхности ртутной капли различны. В одних случаях движение вызвано неодинаковой плотностью распределения отрицательных зарядов на поверхности капли. Обычно эта плотность максимальна в нижней части капли и снижается по направлению к верхней ее части. Неравномерная поляризация капли приводит к тому, что поверхностное натяжение становится неодинаковым в различных ее частях, и вследствие этого возникает движение поверхности ртути от области с меньшим поверхностным натяжением к области с большим поверхностным натяжением. Движение такого рода вызывает возникновение так называемых максимумов первого рода. Они имеют вид острых пиков, чаще всего наблюдаются в отсутствие постороннего электролита (фона) или при небольшой его концентрации и находятся в очень сложной зависимости от ряда других факторов, в частности от приложенного напряжения. Так, при потенциале около  $-0,56$  В по отношению к насыщенному каломельному электроду они обычно не возникают, так как поверхность ртути имеет нулевой заряд по отношению к раствору. При более положительных потенциалах ртуть заряжается положительно по отношению к раствору; максимумы в этой области потенциалов называют положительными. При более отрицательных потенциалах (меньше  $-0,56$  В) ртуть заряжена отрицательно и максимумы называют отрицательными.

Для подавления максимумов первого рода прибавляют к раствору поверхностно-активные вещества — высокомолекулярные органические соединения,

например различные органические кислоты или спирты, красители, алкалоиды, терпены и другие, или желатину, столярный клей и т. п. Все эти вещества адсорбируются на поверхности ртутной капли, изменяют ее поверхностное натяжение и устраняют максимумы. Положительные максимумы лучше подавлять отрицательно заряженными поверхностно-активными веществами, например анионами органических красителей. Наоборот, для подавления отрицательных максимумов лучше пользоваться веществами катионного типа.

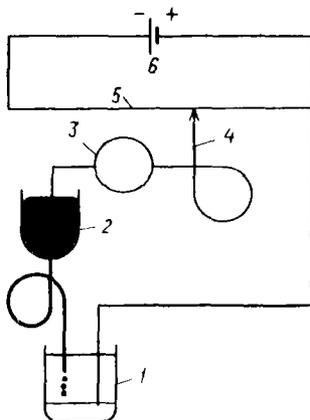
В случае так называемых максимумов второго рода движение поверхности ртути связано с вытеканием струи ртути из капилляра. Вытекающая ртуть движется до нижней части капли и затем завихряется по направлению к ее верхней части. Поверхность ртути движется при этом снизу вверх. Максимумы второго рода имеют пологий вид и чаще всего наблюдаются в концентрированных растворах фона; при снижении концентрации постороннего электролита они исчезают. Их также можно устранить с помощью поверхностно-активных веществ.

**Приборы.** Электролитическая ячейка содержит два электрода, находящиеся в анализируемом растворе. На одном из этих электродов (рабочем) происходит электрохимическое окисление или восстановление определяемого вещества, второй электрод служит электродом сравнения. Рабочий электрод может быть катодом или анодом, в зависимости от химической природы анализируемого вещества и его способности к электрохимическому превращению. В полярографическом анализе чаще всего определяют восстанавливающиеся вещества, и поэтому рабочий электрод обычно катод.

Для определения окисляющихся веществ ртутный электрод применяют редко. При использовании его в качестве анода начинается электрохимическое окисление ртути, что искажает полярографические волны. В этих случаях удобно применять платиновые рабочие микроэлектроды, которыми можно пользоваться и при полярографировании расплавленных солей. Платиновые электроды, наоборот, почти непригодны для определения восстанавливающихся веществ, потому что перенапряжение выделения водорода на платине

**Рис. 25.6.** Схема полярографической установки:

1—электролизер; 2—сосуд со ртутью;  
3—гальванометр; 4—подвижной кон-  
такт; 5—реохорд; 6—аккумулятор



невелико. Поэтому такие электроды нельзя применять для определения металлов, которые имеют более отрицательные потенциалы, чем потенциал выделения водорода. Применяют также электроды из других материалов, например графитовый.

Для ртутного капающего катода необходимо брать сухую и очень чистую ртуть. Ее наливают в толстостенный грушевидный сосуд, соединенный толстостенной резиновой трубкой со стеклянным капилляром. Общий вид такой установки показан на рис. 25.6. Работая со ртутью, необходимо соблюдать большую осторожность. Ртуть сравнительно легко испаряется с открытых поверхностей, а пары ртути токсичны. Поэтому необходимо строго соблюдать правила техники безопасности, которые подробно изложены в практических пособиях по проведению полярографического анализа.

В полярографии применяют специальные приборы — полярографы, которые дают возможность с достаточной точностью определять силу предельного тока при различных потенциалах и концентрациях восстанавливаемых веществ. Принципиальная схема большинства полярографов различных типов показана на рис. 25.6. Подаваемое в электролизер напряжение увеличивают, передвигая подвижной контакт по реохорду. По гальванометру отмечают силу тока, соответствующую различным значениям напряжения. Достаточно часто ток измеряют и без гальванометра, применяя различные самопишущие устройства, электронные трубки и др.

Изображенная на рисунке простая схема имеет ряд недостатков. Поэтому в схему полярографов вводят дополнительные узлы и устройства, которые здесь не рассматриваются.

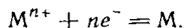
Создана большая серия современных автоматических приборов — полярографов, позволяющих определять очень малые количества вещества. Обработка результатов анализа облегчается реализованной уже возможностью сочленения прибора с ЭВМ. Все операции эксперимента — например, установка скорости развертки напряжения, периода капания, высоты пиков и импульсов, измерение тока, вычисление концентрации и т. д. — выполняются под управлением ЭВМ и без вмешательства оператора.

## § 2. МЕТОДЫ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Выше была рассмотрена классическая полярография в том виде, как она была предложена и развита основателем метода Я. Гейровским. Развитие полярографии за последние 2—3 десятилетия привело к возникновению новых методов и приемов, направленных на снижение пределов обнаружения определяемых веществ и повышение разрешающей способности и селективности метода. Были разработаны теоретические основы новых методов, создана серия совершенных приборов. Дадим краткую характеристику некоторых современных важнейших методов вольтамперометрии.

**Инверсионная вольтамперометрия.** Чувствительность определения ионов металлов и неметаллов можно сильно повысить, применяя метод инверсионной вольтамперометрии. Этот метод отличается некоторыми преимуществами по сравнению с рассмотренным выше классическим полярографическим методом. Существует несколько вариантов метода. Во всех вариантах первой стадией процесса является предварительное электрохимическое концентрирование определяемых веществ, что приводит к существенному повышению чувствительности определений. В большинстве случаев вместо токсичного ртутного электрода используют твердый электрод из какого-либо материала, чаще всего из спектрально чистого графита, пропитанного эпоксидной смолой с полиэтиленполиамином. Метод позволяет определять не только полярографически активные ионы, но также ионы, которые не поддаются прямому полярографированию.

Определение металлов заключается в электрохимическом восстановлении ионов металлов.



Сконцентрированный на поверхности твердого электрода металл подвергают анодному растворению, снижая напряжение и регистрируя возникающий анодный ток. Сила анодного тока при определенных условиях пропорциональна концентрации ионов металла в растворе. На таком принципе основаны, например, методики определения серебра в металлическом кадмии, ртути и серебра — в оксалатах аммония или калия, кадмия, свинца и меди — в цинке, кобальта — в молибдате аммония и др.

Определение ионов переменной валентности состоит в электрохимическом переведении определяемых ионов в такую степень окисления, которая образует с какими-либо анионами раствора малорастворимые соединения, осаждающиеся на поверхности электрода. Последующее электрохимическое окисление или восстановление ионов металла в осадке на электроде связано с протеканием тока, который фиксируется. Он пропорционален содержанию ионов металла в первоначальном растворе. Примером может служить определение церия. Ионы церия(III) окисляются на электроде до  $Ce^{4+}$ . Последние при некотором рН концентрируются на электроде в виде осадка  $Ce(OH)_4$ . Затем проводят катодное восстановление церия в осадке и измеряют ток, пропорциональный содержанию церия в исходном растворе. Описанным методом церий можно определить в присутствии больших количеств редкоземельных элементов. Существуют и другие примеры таких определений.

Для определения анионов используют стационарный ртутный капаящий электрод. При анодной поляризации электрода образуются ионы ртути, которые осаждаются на электроде в виде нерастворимых соединений с определяемыми анионами. Кривые электрохимического восстановления ртути в осадках фиксируют и измеряют максимальный катодный ток. Известны методы определения хлорид-ионов в нитратах калия и алюминия, вольфраматах и молибдатах кальция и стронция, иодид-ионов — в карбонатах кальция, стронция и бария и др.

**Вольтамперометрия с быстрой (линейной) разверткой потенциала.** В этом методе в отличие от классической полярографии скорость изменения потенциала составляет 50—100 мВ/с, и запись вольтамперной кривой продолжается около 1 мин; равновесное состояние на электроде не достигается, для теоретического описания процесса нельзя использовать уравнение Нернста. В этом методе время развертки синхронизировано с периодом капания, т. е. развертка должна начинаться в определенный и точно известный момент после начала роста капли, которая не должна падать до того, как закончится развертка. За время развертки рост ртутной капли должен быть ничтожно малым. Скорость изменения площади поверхности капли минимальна в конце жизни капли, поэтому развертку начинают в поздний период жизни капли, например через 2—3 с после начала ее роста. Для измерения тока применяют либо осциллограф, либо другое устройство, позволяющее фиксировать быстрое изменение тока.

При налажении быстро изменяющегося потенциала ток начинает протекать, когда достигнут потенциал восстановления электрохимически активного вещества.

Полярографическая кривая имеет пикообразную форму; ток после достижения максимума быстро убывает из-за уменьшения градиента концентрации восстанавливающегося вещества.

Метод дает возможность определять более низкие концентрации веществ, чем это позволяет классическая полярография.

**Переменнотоковая полярография.** В этом методе одновременно с медленно возрастающим во времени постоянным напряжением подают на полярографическую ячейку переменное напряжение небольшой амплитуды (25—30 мВ). Пока приложенное постоянное напряжение недостаточно для восстановления (или окисления) определяемых ионов, колебания переменного напряжения не вызывают возникновения полярографического тока. При некотором постоянном напряжении начинается процесс восстановления и через раствор протекает ток. При данном значении постоянного напряжения этот ток будет переменным — наименьшим при минимальном значении переменного на-

пряжения и наибольшим при его максимальном значении. Разность токов, соответствующих минимальному и максимальному значению переменного напряжения, будет возрастать до тех пор, пока постоянное напряжение не станет соответствовать потенциалу полуволны восстанавливающегося иона. При дальнейшем возрастании постоянного напряжения разность токов начинает уменьшаться. Она становится равной нулю, когда постоянное напряжение достигает значения, соответствующего предельному току. Поэтому зависимость разности переменного тока от приложенного постоянного напряжения выражается кривой с максимумом (пиком).

Переменноточковая полярография позволяет элиминировать емкостный ток. Для обратимых систем чувствительность и разрешающая способность переменноточковой полярографии выше, чем обычной классической полярографии.

**Дифференциальная импульсная полярография.** В этом методе на ячейку налагается, как и в обычной классической полярографии, медленно возрастающее напряжение. В конце периода капания на развертку напряжения налагают импульс небольшой амплитуды, приблизительно 50 мВ. Фиксируемый сигнал — разность токов, измеренных до и после наложения импульса. Получаемая кривая имеет форму пика с максимумом, близким к потенциалу полуволны.

Достоинство метода заключается в его большей чувствительности по сравнению с классической полярографией. Это объясняется более благоприятным соотношением между фарадеевским (вызванным восстановлением определяемого вещества) током и током заряжения — емкостным током. Через очень короткое время после наложения импульса ток заряжения уменьшается почти до нуля, и именно в этот момент измеряют фарадеевский ток.

### § 3. ПОЛЯРОГРАФИЯ МЕТАЛЛОВ

Полярографический метод применяют для определения небольших количеств металлов в сплавах, рудах, шлаках и других материалах металлургического производства. Этим методом можно определять одновременно катионы разных металлов, не прибегая к пред-

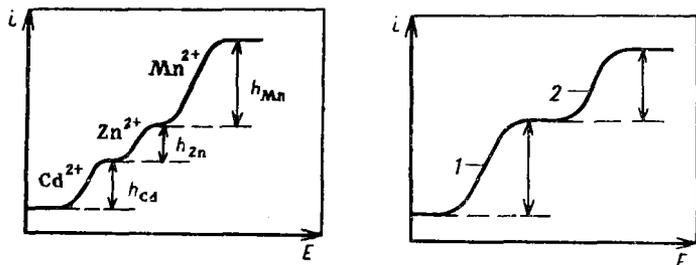


Рис. 25.7. Полярограмма смеси растворов солей кадмия, цинка и марганца

Рис. 25.8. Полярограмма ступенчатого восстановления хромата:  
 1 —  $\text{CrO}_4^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ; 2 —  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$

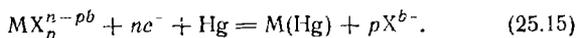
варительному их разделению, но необходимо, чтобы восстановление катионов этих металлов происходило при разных потенциалах. Полярографируя такую смесь, получают несколько полярографических волн. На рис. 25.7 приведена полярограмма раствора, содержащего катионы кадмия, цинка и марганца; по ней можно определить концентрацию катиона каждого металла. Для этого измеряют высоты всех трех волн и сопоставляют их с высотами волн, полученных при полярографировании смеси растворов тех же катионов с известной концентрацией.

Высокозарядные ионы металлов способны восстанавливаться ступенчато и давать несколько полярографических волн. Это характерно, например, для анионов хромата, молибдата, вольфрамата, ванадата, катионов железа (III), кобальта и др. На рис. 25.8 показано восстановление хромат-ионов в растворе гидроксида аммония. Первая волна соответствует восстановлению хромат-ионов до хрома (III), вторая — переходу хрома (III) в хром (II). Высшая степень окисления образует волну при более положительном потенциале, чем средняя (или низшая) степень окисления. Это явление иногда используют для устранения влияния посторонних ионов. Так, никель (II) восстанавливается легче кобальта (II) и мешает определению последнего. В этом случае можно сначала окислить кобальт до трехвалентного, например пероксидом водорода в аммиачном растворе. Полярогра-

фируя этот раствор, сначала получают волну кобальта (III), никель (II) восстанавливается труднее кобальта (III).

**Использование комплексообразования в анализе металлов.** Иногда катионы двух или нескольких металлов характеризуются близкими или одинаковыми значениями потенциалов полуволн. Тогда на полярограмме не удастся получить отдельных волн и количественное определение каждого металла становится невозможным. В этом случае переводят катионы определяемых металлов в комплексные соединения. Обычно восстановление катионов металлов из растворов комплексных соединений происходит труднее, чем из растворов, содержащих свободные катионы металлов, причем положение полярографической волны на графике определяется прочностью образующегося комплекса и концентрацией лиганда. Чем прочнее комплексное соединение и чем выше концентрация комплексообразующего лиганда, тем больше потенциал полуволны определяемого иона сдвигается в сторону отрицательных значений.

В присутствии лиганда  $X^{b-}$ , связывающего ионы металла в комплексное соединение  $MX_p^{n-pb}$ , процесс восстановления соответствует уравнению



Сила полярографического тока определяется скоростью диффузии комплексных ионов  $MX_p^{n-pb}$  из основной массы раствора к поверхности ртутной капли; скорость диффузии в свою очередь зависит от разности концентраций комплексных ионов в основной массе раствора  $C_{MX}$  и на поверхности ртути  $C_{MX}^0$ . Поэтому

$$i = K_{MX} (C_{MX} - C_{MX}^0), \quad (25.16)$$

где  $K_{MX}$  — константа уравнения Ильковича, определяющая скорость диффузии комплексных ионов.

При  $C_{MX} = 0$  достигается предельный ток

$$i_{пр} = K_{MX} C_{MX} \quad (25.17)$$

и, следовательно,

$$C_{MX}^0 = \frac{i_{np} - i}{K_{MX}}. \quad (25.18)$$

Константа устойчивости комплексного иона равна

$$\beta = \frac{C_{MX}^0}{C_M^0 (C_X^0)^p}. \quad (25.19)$$

Если, как это обычно бывает, раствор содержит большой избыток лиганда по сравнению с концентрацией ионов металла, тогда в уравнение (25.19) вместо  $C_X^0$  можно вставить  $C_X$ , т. е. общую концентрацию лиганда в растворе. Имея это в виду, из уравнений (25.18) и (25.19) получим

$$C_M^0 = \frac{i_{np} - i}{K_{MX} \beta C_X^p}. \quad (25.20)$$

Подставляя в уравнение (25.5) значения  $C_M$  и  $C_A^0$  из уравнений (25.20) и (25.8), имеем

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{K_A}{K_{MX}} - \frac{0,058}{n} \lg \beta - p \frac{0,058}{n} \lg C_X - \frac{0,058}{n} \lg \frac{i}{i_{np} - i}. \quad (25.21)$$

Для потенциала полуволны справедливо уравнение  $i = i_{np}/2$ . В этом случае последний член правой части уравнения (25.21) равен нулю. Константы  $K_A$  и  $K_{MX}$  мало различаются, и их отношение близко к единице. Поэтому

$$E_{1/2к} = E_0 - \frac{0,058}{n} \lg \beta - p \frac{0,058}{n} \lg C_X. \quad (25.22)$$

Графически эта зависимость показана на рис. 25.9. Аммиакат кадмия восстанавливается при более отрицательном потенциале, чем свободные ионы кадмия, и кривая сдвинута вправо. Восстановление из 1 М раствора аммиака происходит в еще более отрицательной области потенциалов.

Для раздельного определения ионов в смеси подбирают лиганды, которые образуют с катионами всех металлов, находящимися в растворе, комплексные соединения неодинаковой прочности. В этом случае

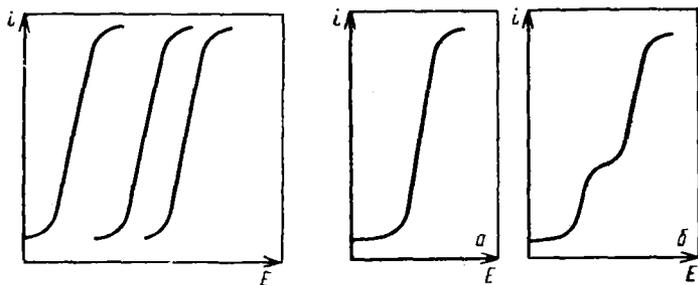


Рис. 25.9. Полярограммы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{NH}_2)_4^{2+}$  в  $0,1 \text{ M NH}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{NH}_2)_4^{2+}$  в  $1 \text{ M NH}_3$  (слева направо).

Рис. 25.10. Полярограмма смесей растворов солей  $\text{Cu}$  и  $\text{Bi}$ :  
 а — в растворе азотной кислоты; б — в растворе тартрата натрия

удается обнаружить на полярограмме отдельные волны катионов нескольких металлов и определить их количество.

На рис. 25.10, а приведено восстановление меди и висмута в отсутствие комплексообразующих лигандов (в растворе азотной кислоты). Полярограмма состоит из одной волны, так как катионы меди и висмута восстанавливаются совместно приблизительно при одном и том же потенциале. На рис. 25.10, б представлена полярограмма того же раствора после введения тартрата натрия. Однако общая волна разделилась на две, так как комплекс висмута устойчивее и восстанавливается труднее, чем комплекс меди. Пользуясь этой полярограммой, можно измерить высоты волн обоих катионов и определить концентрацию каждого из них.

В полярографическом анализе для перевода определяемых катионов в комплексные соединения пользуются различными веществами. Из неорганических лигандов чаще всего применяют водный раствор аммиака или пиридин (часто в смеси с их хлоридами), гидроксиды щелочных металлов, роданиды, иодиды, цианиды. Применяют и многие органические вещества: винную и лимонную кислоты, этилендиамин, триэтаноламин, этилендиаминтетрауксусную кислоту и ее соли (ЭДТА) и др.

Полярографируя индий, важно устранить мешающее влияние кадмия, который обычно встречается

в природе вместе с индием и восстанавливается на ртутном капающем катоде совместно с ним. Можно воспользоваться тем, что кадмий образует прочный иодидный комплекс, в то время как соответствующий комплекс индия менее прочен. Полярографирование обоих катионов в растворе иодида калия позволяет получить отдельную волну индия, кадмий восстанавливается значительно труднее.

Никель и кобальт обладают близкими химическими свойствами и восстанавливаются почти при одном и том же потенциале. Для определения никеля в присутствии кобальта, например в продуктах кобальтового производства, удобно полярографировать оба элемента в растворе аммиака и хлорида аммония или пиридина и его хлорида. Кобальт связывается этими веществами сильнее никеля, и на полярограмме получается отдельная волна никеля. Влияние меди при определении цинка легко устранить, прибавляя раствор цианида калия. Цианидный комплекс меди настолько устойчив, что не дает полярографической волны. Для отдельного определения железа и меди применяют раствор ЭДТА.

Свинец, олово и таллий восстанавливаются одинаково легко, однако в растворе щелочи первые два катиона образуют плумбит и станнат, после чего все три элемента дают отдельные волны.

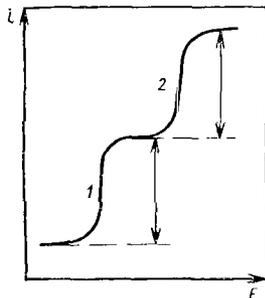
Необходимые лиганды можно выбрать по константам устойчивости отдельных комплексных соединений; для оценки возможности получения отдельных волн пользуются уравнением (25.22).

Подходящие лиганды можно также в каждом отдельном случае подобрать, пользуясь таблицами потенциалов полуволн катионов и анионов в растворах различных веществ. Эти таблицы приведены в специальных руководствах.

**Косвенные методы определения металлов.** Катионы некоторых металлов, например алюминия, циркония и других, восстанавливаются с большим трудом или не дают четких полярографических волн. В этом случае используют различные косвенные методы, основанные на неодинаковой прочности комплексных соединений металлов. Так, цирконий можно определить следующим образом. К анализируемому раствору циркония прибавляют комплексонат кадмия

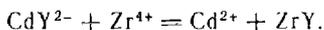
Рис. 25.11. Полярограмма комплексоната кадмия в присутствии ионов циркония:

1—волна ионов кадмия, вытесненного из комплексоната кадмия ионами циркония; 2—волна комплексоната кадмия



(этилендиаминтетраацетат кадмия); последний не восстанавливается при потенциале, соответствующем восстановлению свободных ионов кадмия.

Цирконий образует с этилендиаминтетрауксусной кислотой комплекс, значительно более прочный, чем соответствующий комплекс кадмия, поэтому происходит обменная реакция:

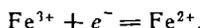


В результате реакции образуется комплекс циркония и освобождается эквивалентное количество свободных ионов кадмия. Появляется волна кадмия; измеряя высоту этой волны, можно вычислить концентрацию циркония в анализируемом растворе. На рис. 25.11 показано относительное расположение полярографических волн оставшегося этилендиаминтетраацетата кадмия и не связанных в комплекс свободных ионов кадмия (волны 2 и 1 соответственно). Аналогичным методом можно определять катионы кальция, магния и др.

**Определение электроотрицательных металлов в присутствии более электроположительных металлов.** Полярографическое определение примесей различных металлов в реактивах, сплавах, металлах, рудах и других материалах очень затруднено, если основной компонент анализируемого материала более электроположителен и, следовательно, восстанавливается легче, чем примеси. Большая волна основного металла мешает точному измерению маленькой волны определяемой примеси. В этих случаях сначала отделяют обычными химическими методами основной компонент от примесей. Применяют также методы «гашения» большой волны более электроположительного металла пропусканием через раствор тока обратного направления.

**Чувствительность определения и способы ее повышения.** Полярографический метод характеризуется низкими пределами обнаружения, что позволяет количественно определять очень небольшое содержание веществ. Полярографически активные вещества обнаруживаются по появлению измеримых полярографических волн в  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  М растворах. Объем анализируемого раствора может быть очень небольшим, например 1—2 мл, а при использовании специальных устройств — даже 0,01 мл. В этом случае абсолютное количество определяемого вещества составит сотые или тысячные доли микрограмма.

Чувствительность определения некоторых металлов можно повысить, используя каталитические процессы. Железо(III) дает полярографическую волну, высота которой зависит от концентрации ионов железа в растворе. Пероксид водорода в этих условиях не восстанавливается. Однако если в растворе находятся одновременно ионы железа(III) и избыток пероксида водорода, то последний также восстанавливается и предельный ток сильно возрастает. Наблюдаемые явления объясняются следующим образом. Электрохимический процесс на электроде состоит в восстановлении железа(III):



Пероксид водорода легко реагирует с железом(II):



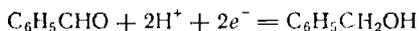
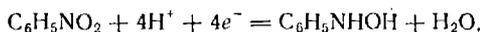
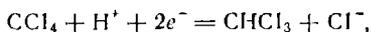
Таким образом, вблизи электрода все время поддерживается высокая концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ ; их убыль в процессе восстановления пополняется не только за счет диффузии из других, отдаленных от электрода частей раствора, но и вследствие окисления железа(II) пероксидом водорода. Это вызывает сильное возрастание предельного тока, и чувствительность определения железа резко увеличивается. Суммарный процесс сводится к восстановлению пероксида водорода, но высота волны зависит от концентрации ионов железа, катализирующего процесс. Поэтому предельные токи этого типа называют каталитическими токами.

Каталитические токи восстановления пероксида водорода наблюдаются и в присутствии ионов других металлов, например молибдена, ванадия, вольфрама и др. Известно каталитическое восстановление хлорной кислоты в присутствии вольфрамовых, гидроксил-амин в присутствии ионов титана (IV) и др. Во всех этих случаях чувствительность определения металлов сильно возрастает.

#### § 4. ПОЛЯРОГРАФИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На ртутном капаящем электроде восстанавливаются не только ионы металлов, но и многие органические вещества различных классов. К их числу относятся, например, углеводороды и их галогенопроизводные, альдегиды, кетоны, предельные и непредельные органические кислоты алифатического и ароматического рядов, меркаптаны, нитро- и нитрозосоединения, оксимы, азосоединения, различные гетероциклические соединения (акридин, хиолин и другие), алкалоиды и т. п.

Отличительная особенность полярографии органических соединений состоит в том, что напряжение, необходимое для получения полярографических волн, зависит не только от природы восстанавливаемых веществ, но и в очень большой степени от кислотности раствора. Это объясняется тем, что большинство органических веществ восстанавливается с участием ионов водорода, например:

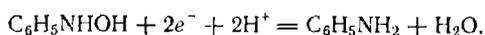
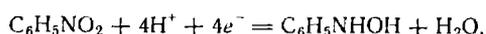


Повышение кислотности облегчает восстановление, и в сильноокислых растворах полярографические волны получают обычно при более положительных потенциалах, чем в щелочных. Поэтому для идентификации органических соединений необходимо сравнивать потенциалы полуволн анализируемого и стандартных растворов при одинаковом составе и кислотности обоих растворов.

Другая характерная особенность определяется малой растворимостью многих органических соединений

в воде. Поэтому нередко полярографируют растворы анализируемых веществ в органических растворителях, например в спирте, ацетоне, уксусной кислоте, диоксане и др. Необходимо иметь в виду, что характер растворителя влияет на высоту полярографической волны и потенциал восстановления.

Наконец, восстановление нередко происходит ступенчато, и полярограмма содержит две (или более) полярографических волны. Так, в иодоформе сначала восстанавливается один атом иода, а при более отрицательных потенциалах — уже два атома иода. При полярографировании нитробензола одна волна соответствует образованию фенолгидроксиламина, а вторая — конечному продукту — анилину:



При полярографировании органических соединений имеет также значение замедленность процесса восстановления и частая необратимость этого процесса. Вследствие этого волны получаются очень растянутыми и их труднее измерять, чем волны неорганических ионов.

Полярографическим методом удобно пользоваться в тех случаях, когда необходимо определить примеси органических веществ в различных материалах или одни органические соединения в присутствии других. Известны, например, методы определения акролеина в техническом глицерине, формальдегида в масляном альдегиде, антрацена и фенантрена в каменноугольной смоле, нитробензола в анилине, пикриновой кислоты в феноле и др. Регулируя pH раствора, можно получить отдельные волны фумаровой и малеиновой кислот и определить их количественно одну в присутствии другой. Ароматические галогенпроизводные, содержащие в ядре различные галогены, дают волны при неодинаковых потенциалах, что является, например, основой метода определения иоднафталина и хлорнафталина в смеси. Полярографический метод применяется и при исследовании процессов полимеризации. Известны методы определения мономеров в полимерных продуктах, например стирола в полистироле, акрилонитрила в полимеризационных ваннах.

Скорость поликонденсации формальдегида с фенолом можно найти, определив полярографически концентрацию формальдегида в реакционной среде.

Полярографический метод может дать также некоторое представление о строении молекул органических соединений, характере функциональных групп и заместителей и их взаимном расположении. Между природой заместителей и сдвигом потенциала полуволны органического соединения существует определенная связь. Так, введение в ацетон фенольного радикала облегчает восстановление в большей степени, чем замещение водорода метильным радикалом. Карбоксильная группа, введенная в бензольное кольцо нитробензола, смещает потенциал восстановления нитрогруппы в положительную сторону больше, чем гидроксильная группа или атомы хлора. При полярографировании динитробензола легче всего восстанавливается *m*-динитробензол, а труднее всего — *m*-динитробензол. Восстановление карбонильной группы в альдегидах облегчается наличием в молекуле сопряженных двойных связей, например акролеин  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  восстанавливается легче пропионового альдегида  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ .

## § 5. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В кулонометрическом методе анализа исследуемый раствор подвергают электролизу, измеряя при этом количество электричества, которое затрачивается на электрохимическое окисление или восстановление определяемых ионов или элементов. Массу вещества вычисляют по закону Фарадея:

$$M = \frac{A}{Fn} It = \frac{A}{Fn} Q, \quad (25.23)$$

где  $M$  — масса определяемого иона или элемента, г;  $F$  — число Фарадея (96 500 К);  $A$  — атомная масса элемента;  $n$  — число электронов, участвующих в электрохимическом превращении данного иона или элемента;  $I$  — сила тока, А;  $t$  — продолжительность электролиза;  $Q$  — количество электричества, К.

По уравнению (25.26) легко оценить чувствительность кулонометрического метода. Если, например, восстанавливать ионы серебра 20 мин током  $10^{-6}$  А, то можно определить около 1 мкг ( $10^{-6}$  г) серебра. Гальванометры пригодны для измерения еще более

слабых токов, например  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  А. Поэтому кулонометрическим методом можно определять ультрамикроколичества вещества — сотые и тысячные доли микрограмма.

В любом кулонометрическом определении необходимо создать такие условия электролиза, при которых превращение определяемого вещества происходило бы со 100 %-ным выходом по току. В этом состоит одно из главных отличий кулонометрического анализа от обычного электрогравиметрического. Приложенное внешнее напряжение должно обеспечивать электролиз анализируемого вещества и в то же время быть недостаточным для возникновения побочных химических реакций, нарушающих 100 %-ный выход по току. Необходимо, в частности, полностью устранить возможность электролитического разложения воды.

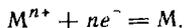
Различают прямые и косвенные методы кулонометрии.

### *Прямая кулонометрия*

Методы прямой кулонометрии характеризуются тем, что определяемое вещество претерпевает электрохимическое превращение — окисление или восстановление — непосредственно на одном из электродов, а побочные химические реакции в растворе не происходят.

В прямой кулонометрии можно использовать значительно большее число электрохимических реакций, чем в электрогравиметрическом методе. Возможны реакции следующих типов.

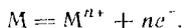
1. Восстановление катионов металлов и выделение их в свободном состоянии.



Таким способом определяют медь, свинец, кадмий, висмут и другие металлы. В качестве катода удобно применять металлическую ртуть, так как образование амальгам облегчает электролитическое выделение многих металлов. С другой стороны, на металлической ртути сильно затруднено выделение водорода, поэтому легко избежать разложения воды электрическим током. Данным методом можно анализировать и смесь катионов нескольких металлов, выделяя из раствора электролизом сначала более электрополо-

жительные, а затем более электроотрицательные элементы.

2. Анодное окисление металлов, предварительно выделенных электролизом из раствора. Эти определения основаны на измерении количества электричества, затраченного на анодное растворение металлов:

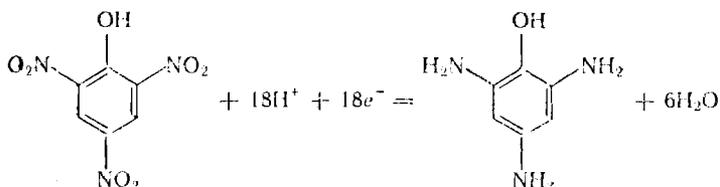


Таким способом удалось определить  $10^{-8}$ — $10^{-10}$  г серебра и некоторых других тяжелых металлов.

3. Электролитическое окисление или восстановление ионов в растворе:



При определении железа этим способом двухвалентные ионы окисляются током до трехвалентных. Кулонометрическое определение мышьяка основано на реакции окисления ионов  $AsO_2^{-}$  до ионов  $AsO_4^{3-}$ . Разработаны также методы определения урана, ванадия, церия, хрома, сурьмы, селена и других элементов, основанные на электрохимическом окислении — восстановлении ионов этих элементов в растворе. Метод применим и для определения органических веществ, например аскорбиновой и пикриновой кислот, новокаина, оксихинолина и др. Так, определение пикриновой кислоты основано на ее восстановлении на ртутном катоде в соответствии с уравнением:



Существует два варианта прямой кулонометрии: кулонометрия при постоянном потенциале и кулонометрия при постоянной силе тока.

**Кулонометрия при постоянном потенциале.** Метод основан на контроле за потенциалом рабочего электрода и на поддержании постоянного значения этого потенциала в продолжение всего электролиза. Сила тока постепенно уменьшается, так как концентрация определяемого вещества непрерывно падает.

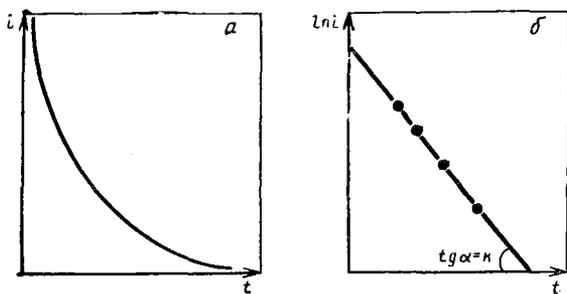


Рис. 25.12. Зависимость силы тока от продолжительности электролиза при кулонометрии с постоянным потенциалом:  
*a* — экспоненциальная; *б* — полулогарифмическая

Экспериментальная зависимость силы тока от продолжительности электролиза выражается экспоненциальной кривой, приведенной на рис. 25.12, *a*, и описывается уравнением:

$$i = i_0 e^{-kt}, \quad (25.24)$$

где  $i_0$  — сила тока в начале электролиза;  $i$  — сила тока в момент времени  $t$ ;  $k$  — константа.

Общее количество электричества, израсходованного на полное окисление или восстановление определяемого иона, выражается площадью, ограниченной кривой зависимости силы тока от времени и осью времени. Его можно найти следующим образом. Прологарифмируем уравнение (25.24):

$$\ln i = \ln i_0 - kt, \quad (25.25)$$

или, переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем:

$$\lg i = \lg i_0 - \frac{k}{2,30} t. \quad (25.26)$$

Из уравнения (25.26) следует:

$$\frac{d \lg i}{dt} = - \frac{k}{2,3}, \quad (25.27)$$

т. е., если построить график, на оси ординат которого отложить  $\lg i$ , а на оси абсцисс —  $t$  (рис. 25.12, *б*), тогда тангенс угла наклона прямой будет равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k}{2,3}, \quad (25.28)$$

откуда

$$k = 2,3 \lg \alpha. \quad (25.29)$$

Количество электричества равно:

$$Q = \int_0^{\infty} i dt = i_0 \int_0^{\infty} e^{-kt} dt = \frac{i_0}{k}, \quad (25.30)$$

или, подставляя в уравнение (25.30) его значение из уравнения (25.29), имеем

$$Q = \frac{i_0}{2,3 \lg \alpha}, \quad (25.31)$$

где  $\lg \alpha$  — тангенс угла наклона прямой  $\lg i - f(t)$ , измеренный непосредственно на графике.

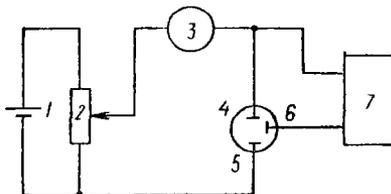
Принципиальная схема прибора для кулонометрии при постоянном потенциале показана на рис. 25.13. Разность потенциалов между рабочим 4 и стандартным 6 электродами измеряют потенциометром 7. Во время электролиза эта разность потенциалов, а следовательно, потенциал электрода 4 поддерживаются постоянными; для этого подвижный контакт на реохорде 2 передвигают время от времени в нужную сторону. В процессе электролиза записывают через определенные промежутки времени показания амперметра; по этим показаниям строят график, показанный на рис. 25.12, а. По графику на рис. 25.12, б определяют наклон ( $\lg \alpha$ ) прямой и затем вычисляют по уравнению (25.31)  $Q$ .

Известны приборы с автоматической регулировкой потенциала электрода — потенциостаты и с автоматической записью кривых потенциал — сила тока.

В методе кулонометрии при постоянном потенциале можно измерять количество электричества и кулонометрами; электролиз ведут до тех пор, пока сила тока не уменьшится практически до нуля.

Рис. 25.13. Схема прибора для кулонометрии при постоянном потенциале:

$f$  — аккумулятор; 2 — реохорд; 3 — амперметр; 4 — 6 — электроды; 7 — потенциометр



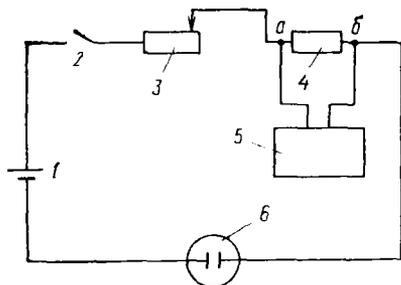


Рис. 25.14. Электрическая схема прибора для кулонометрии при постоянной силе тока:

1 — аккумулятор; 2 — ключ; 3 — регулируемое сопротивление; 4 — калиброванное сопротивление; 5 — потенциометр; 6 — ячейка для электролиза

**Кулонометрия при постоянной силе тока** — хронометрический метод определения  $Q$ . Метод основан на том, что в продолжение всего электролиза поддерживают силу тока постоянной, а продолжительность электролиза определяют секундомером. Количество электричества  $Q$  вычисляют по уравнению:

$$Q = I \cdot t \quad (25.32)$$

Этот способ более чувствителен, чем измерение кулонометрами (см. ниже), и позволяет определять значительно меньше количества вещества.

Постоянную силу тока поддерживают, включая последовательно с электролитической ячейкой высокоомное сопротивление 10 000—25 000 Ом; напряжение источника тока 100—200 В. Напряжение на электродах ячейки обычно повышается при электролизе вследствие изменения концентрации ионов в растворе. Это повышение редко бывает больше нескольких десятых долей вольта. Такие колебания по сравнению с напряжением источника тока незначительны, поэтому почти не сказываются на силе тока, которая остается в процессе всего электролиза практически постоянной.

Электрическая схема прибора для кулонометрии при постоянной силе тока приведена на рис. 25.14. Сопротивление 4 калибровано, т. е. его значение точно известно. К концам этого сопротивления подключают потенциометр 5 и измеряют им разность потенциалов  $E$  между точками  $a$  и  $b$ . Затем по закону Ома вычисляют силу тока:

$$I = \frac{E}{R}$$

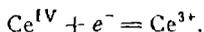
Вместо потенциометра с сопротивлением 4 можно включить последовательно с сопротивлением 3 миллиамперметр со шкалой 10—50 мА. Ток включают ключом 2 и одновременно включают секундомер. Существуют и специальные электронные приборы — гальваностаты, которые автоматически регулируют или поддерживают постоянной силу тока ячейки независимо от возможных изменений ее сопротивления.

Хронометрический метод определения количества электричества применяют главным образом в кулонометрическом титровании. Его можно реализовать только в том случае, когда есть возможность установить каким-либо способом тот момент, при котором электрохимическое превращение определяемого вещества полностью завершено. Это же требование относится к методу кулонометрического титрования, которое обычно проводят при постоянной силе тока.

### *Косвенная кулонометрия*

**Кулонометрическое титрование.** Сущность метода заключается в том, что параллельно с электрохимической реакцией, протекающей под действием электрического тока, в растворе происходит также химическая реакция между определяемым веществом и продуктом электрохимической реакции. Электролиз ведут в растворе, содержащем большой избыток посторонних ионов, которые также способны к электрохимическому превращению; таким приемом устраняют нежелательные побочные реакции, главная из которых — разложение воды.

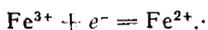
Рассмотрим кулонометрическое определение церия (IV) в присутствии большого избытка железа (III). При электролизе ионы церия восстанавливаются на катоде:



Однако через некоторое время в растворе остается слишком мало ионов  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , для того чтобы через раствор проходил заметный электрический ток. Поэтому, если в растворе нет ионов железа (III), на катоде возможен побочный процесс — восстановление ионов водорода:



причем образующийся водород выделяется из раствора в виде газа. В этом случае по количеству прошедшего через раствор электричества нельзя определить содержание церия в растворе. Введение же в раствор большого избытка ионов железа (III) устраняет возможность протекания побочной реакции — восстановления ионов водорода, так как ионы  $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливаются легче ионов водорода и часть тока расходуется не на разложение воды, а на восстановление  $\text{Fe}^{3+}$ .



Однако образовавшиеся ионы  $\text{Fe}^{2+}$  немедленно вступают в химическую реакцию с ионами  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ :



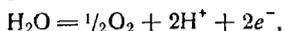
Таким образом, в конечном счете количество затраченного электричества оказывается эквивалентным количеству содержащихся в растворе ионов  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  выполняют роль переносчиков электронов от катода к ионам церия (IV). Значительная концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе позволяет поддерживать во время электролиза большую силу тока, чем в отсутствие этих ионов, и быстрее закончить определение. В то же время совсем устраняется побочная реакция электролитического разложения воды.

В кулонометрическом определении  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  имеется известная аналогия с обычным титрованием  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  раствором соли  $\text{Fe}^{2+}$ . Однако в отличие от обычного титриметрического определения раствор соли железа (II) не готовят заранее и не прибавляют из бюретки к анализируемому раствору; ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в кулонометрии генерируются током в процессе электролиза в самом растворе. Поэтому метод получил название кулонометрического титрования.

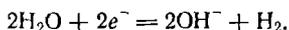
Кулонометрическое титрование имеет значительные преимущества перед обычным титрованием. Не нужно заранее готовить рабочие растворы и устанавливать их точную концентрацию. В качестве генерируемых титрующих веществ можно применять вещества, мало устойчивые в обычных условиях и непригодные поэтому для приготовления рабочих растворов. Различные окислители легко определить генерированными ионами олова (II), меди (I), титана (III),

хрома (II). Так титруют, например, хром, марганец, ванадий, уран, церий и некоторые другие элементы после предварительного перевода их в соединения высшей валентности. Для титрования восстановителей, например мышьяка и сурьмы, таллия (I), железа (II), применяют генерированные свободный бром и иод, тексацианоферрат (II) и др. Подбирая соответствующие индикаторные системы для установления конца электролиза, можно также определять два или более окислителей или восстановителей в смеси, если их потенциалы восстановления различны. Известны, например, методы кулонометрического титрования урана и ванадия, хрома и ванадия, железа и ванадия, железа и титана в смеси. Кулонометрический метод можно автоматизировать и управлять им на расстоянии, что имеет большое значение при определении, например, различных радиоактивных элементов.

Кулонометрическое титрование применяют и для определения различных веществ по методам кислотно-основного титрования, осаждения и комплексообразования. В первом случае поддаются определению сильные и слабые основания или кислоты. Так, для титрования оснований генерируют на платиновом аноде ионы водорода:



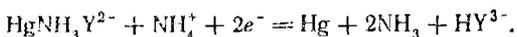
а для определения кислот — ионы гидроксила:



В качестве примера определений по методу осаждения приведем титрование ионов хлора, брома или иода генерированными ионами серебра



Катионы различных металлов удобно титровать посредством генерированных ионов этилендиаминтетрауксусной кислоты: к анализируемому раствору добавляют аммиак и избыток комплекса ртути с ЭДТА, образуется комплекс  $\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-}$ , при электрохимическом восстановлении которого в растворе появляются анионы  $\text{HY}^{3-}$ :



Ионы  $\text{HY}^{3-}$  реагируют затем с определяемыми катионами, например с катионами кальция, цинка, свинца.

меди и некоторых других элементов, устойчивость комплексов которых с ЭДТА меньше устойчивости комплекса  $\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-}$ .

В рассмотренном выше примере определения цезия (IV) титрующие ионы  $\text{Fe}^{2+}$  генерировались в том же растворе, в котором находились определяемые ионы  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ . Такой способ получил название кулонометрического титрования с внутренней генерацией. В некоторых случаях применяют кулонометрическое титрование с внешней генерацией, когда генерируемые ионы получают в отдельном сосуде; этот метод распространен меньше.

Точку эквивалентности, т. е. момент полного электрохимического превращения определяемого вещества устанавливают следующими способами.

**Метод цветных индикаторов.** Можно, например, ввести в анализируемый раствор реагент, образующий окрашенное соединение с анализируемым веществом. Тогда окончание электролиза будет отмечено исчезновением характерной окраски раствора. Так, определяя ванадаты, берут в качестве окислительно-восстановительного индикатора фенилантраниловую кислоту, окисленная форма которой окрашена в фиолетовый цвет. После полного восстановления ванадата фиолетовая окраска исчезает. При титровании кислот или оснований можно применять обычные цветные индикаторы — метилбвый оранжевый и др.

**Потенциометрический метод.** В раствор погружают электрод, потенциал которого зависит от концентрации одного из реагирующих компонентов. Во время электролиза измеряют потенциал этого электрода, включенного в отдельную цепь. В конце электролиза потенциал индикаторного электрода обычно резко изменяется. Примером такого способа может быть кулонометрическое определение ионов железа (II) окислением его до трехвалентного. При пропускании тока измеряют потенциал погруженного в раствор платинового электрода, этот потенциал зависит от соотношения концентраций ионов двух- и трехвалентного железа в растворе:

$$E = E_0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

После окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  соотношение  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  резко изменяется, и в этот момент наблюдается большой скачок потенциала.

**Амперометрический метод.** В раствор погружают капилляр с капающей ртутью или твердый катод из другого материала и измеряют полярографический ток. Сила тока пропорциональна концентрации вещества в растворе. Поэтому, когда электролиз закончится и все определяемое вещество подвергнется электрохимическому превращению, полярографический предельный ток уменьшится практически до нуля. Электролиз прекращают в тот момент, когда  $i_{\text{пр}}$  станет ничтожно малой, т. е. в точке пересечения прямой с осью абсцисс. При таком способе часть вещества анализируемого раствора также восстанавливается на катоде. Однако это не вносит заметной погрешности в определение, так как полярографический ток обычно во много раз меньше тока электролиза.

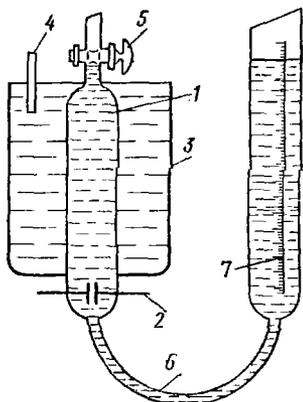
Часто применяют также метод амперометрии с двумя одинаковыми индикаторными (платиновыми) электродами.

### *Способы измерения количества электричества в кулонометрии*

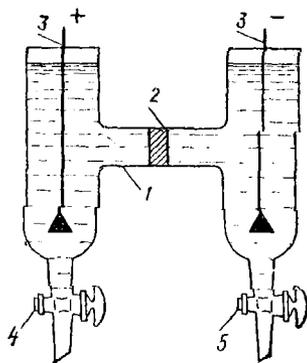
Для вычисления результатов анализа необходимо во всех методах кулонометрии измерить каким-либо способом количество электричества  $Q$ , затраченное на электрохимическое превращение определяемого вещества. В прямой кулонометрии при постоянном потенциале количество электричества можно определить интегрированием кривой зависимости силы тока от времени электролиза, как это было описано выше. Другой способ — измерение площади под кривой зависимости силы тока от времени планиметром или путем вырезывания этой площади и затем сравнения ее массы с массой кусочка диаграммы известной площади.

Известны различные электронные интеграторы, предназначенные для интегрирования силы тока и определения количества электричества. Описанные ниже кулонометры также пригодны для этой цели.

В прямой кулонометрии при постоянной силе тока и в кулонометрическом титровании количество



*Рис. 25.15.* Схема водяного кулометра:  
1—бюретка; 2—электроды; 3—сосуд с водой; 4—термометр; 5—кран;  
6—резиновый шланг; 7—измерительная бюретка



*Рис. 25.16.* Схема ванадиевого кулометра:  
1—сосуд; 2—пористая перегородка; 3—платиновые электроды; 4, 5—краны

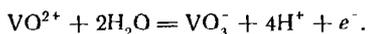
электричества определяют как произведение времени электролиза на силу постоянного тока. Тем не менее иногда сила тока не сохраняется постоянной. В этих случаях  $Q$  измеряют кулометрами различных типов.

Кулонометры — приборы, измеряющие количество электричества, включают в цепь последовательно с ячейкой для электролиза. Для кулонометрического анализа представляют интерес газовые и титрационные кулонометры. Представителем газовых кулонометров является водородно-кислородный кулонометр, в котором под действием тока происходит электролиз воды и выделяется газообразная смесь водорода и кислорода. Объем газовой смеси, пропорциональный количеству электричества, измеряют калиброванной бюреткой. Схема такого кулометра приведена на рис. 25.15.

Бюретка 1 с вляянными платиновыми электродами 2 помещена в сосуд с водой 3, куда погружен термометр 4 для измерения температуры газовой смеси. Бюретка имеет в верхней части кран 5; ее нижняя часть соединена резиновым шлангом 6 с измерительной бюреткой 7. Перед началом электролиза бюретки 1 и 7 заполнены раствором электролита (рас-

твор сульфата калия); уровень раствора должен доходить до крана 5 и быть одинаковым в обеих бюретках. По окончании электролиза устанавливаются одинаковый уровень растворов в обеих бюретках и отсчитывают объем выделившейся газовой смеси. Этот объем приводят к нормальным условиям и вычисляют количество электричества, прошедшее через испытуемый раствор; 96 500 кулонов выделяют 11,2 л водорода и 5,6 л кислорода, т. е. всего 16,8 л газовой смеси, или 1 Кл электричества соответствует 0,1739 мл выделившегося газа.

Из титрационных кулометров можно назвать ванадиевый, действие которого основано на окислении иона ванадила в растворе его сульфата:



Количество ванадата, образовавшегося при электрохимическом окислении, устанавливают затем титрованием рабочим раствором сульфата железа (II) в присутствии индикатора фенилантраниловой кислоты; 96 500 Кл эквивалентны 1000 мл 1 М раствора сульфата железа (II), а 1 Кл соответствует 0,104 мл 0,1 М раствора.

Схема ванадиевого кулометра приведена на рис. 25.16. Обе половины сосуда 1, разделенные пористой стеклянной перегородкой 2, заполнены перед началом электролиза 0,02 М раствором сульфата ванадила (0,2 М по серной кислоте). Погруженные в раствор платиновые электроды 3 присоединяют во время опыта к источнику тока последовательно с ячейкой для электролиза. По окончании определения анодный раствор выпускают через кран 4 в коническую колбу и титруют рабочим раствором сульфата железа (II).

## МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### ГЛАВА 26

#### МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПОСРЕДСТВОМ ОСАЖДЕНИЯ

##### § 1. ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

Химические реакции, применяемые для идентификации веществ в качественном анализе или лежащие в основе количественных методов определения, должны отвечать определенным требованиям. Одним из таких требований (характеристик) является предел обнаружения. Предел обнаружения — это минимальное количество вещества, которое можно определить с заданной погрешностью. По предложению ИЮПАК\* — это наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной погрешностью. Раньше вместо термина «предел обнаружения» применяли термин «чувствительность». В настоящее время чувствительность относится к приборам, которую принято характеризовать изменением аналитического сигнала с изменением концентрации определяемого вещества.

На рис. 26.1 показано, как росли требования народного хозяйства и науки к снижению предела обнаружения в течение 30 лет и в какой мере аналитическая химия справлялась с поставленными задачами.

Разные аналитические методы характеризуются разными пределами обнаружения. На рис. 26.2 приведена характеристика методов анализа по этому признаку. Естественно, что любой метод не обеспечивает одинаковый предел обнаружения для всех элементов.

---

\* International Union of Pure and Applied Chemistry.

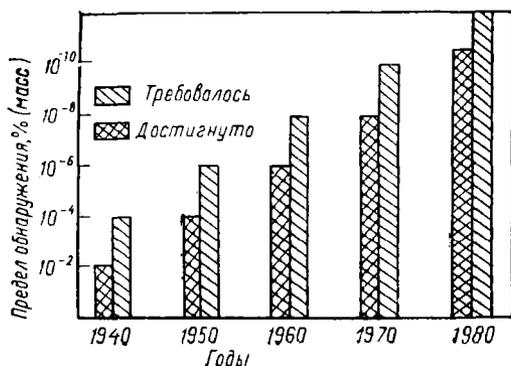


Рис. 26.1. Требования к пределу обнаружения примесей

Предел обнаружения в сильной мере зависит от присутствующих в растворе других (посторонних) веществ. Посторонние ионы могут связывать определяемые ионы в труднорастворимые или комплексные соединения и таким образом повышать предел обнаружения. Повышение предела обнаружения возможно даже в том случае, когда посторонние ионы не связывают определяемые ионы. В этом случае повышение предела обнаружения возможно также за счет возрастания ионной силы раствора, так как она увеличивает растворимость малорастворимых соединений или уменьшает устойчивость комплексных соединений, в виде которых проводят определение. Поэтому при характеристике методов анализа необходимо указывать предел обнаружения данного элемента в реальных условиях, при которых разрабатывается метод.

Для снижения предела обнаружения существуют различные методы.

**Изменение pH раствора и создание таких условий, при которых образование соединения с определяемым компонентом происходит более полно.** Это может происходить по двум причинам. При повышении pH раствора образующийся осадок менее растворим. В то же время повышение pH раствора приводит к увеличению диссоциации слабой кислоты, анион которой является лигандом. Снизить предел обнаружения можно также прибавлением смешивающихся с водой органических растворителей. Это часто при-



██████████ Для большого числа элементов

▨▨▨▨▨▨ В отдельных случаях

Рис. 26.2. Абсолютный предел обнаружения элементов различными методами

водит к уменьшению растворимости соединений или к уменьшению степени диссоциации комплексов, в виде которых проводят определение. Так, при определении кобальта в виде синего роданидного комплекса необходимо создать очень высокую концентрацию роданида. Несмотря на хорошую растворимость роданида калия, не удастся полностью перевести кобальт в комплексное соединение. Тем не менее прибавление ацетона, который хорошо смешивается с водой, приводит к резкому снижению предела обнаружения кобальта из-за возрастания константы устойчивости комплекса. Все эти проблемы детально рассмотрены в разделе фотометрических методов анализа.

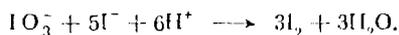
**Переведение определяемого элемента в разнолигандный комплекс.** В качестве примера можно привести образование разнолигандного комплекса никеля с дитизоном и 1,10-фенантролином (или 2,2'-дипиридилом). Экстракция дитизоната никеля проходит очень медленно, кроме того, при этом наблюдаются различные побочные процессы, вплоть до образования сульфида никеля. Прибавление третьего компонента — 1,10-фенантролина или 2,2'-дипиридила — приво-

дит к образованию разнолигандного комплекса, экстракция которого проходит мгновенно и, кроме того, молярный коэффициент поглощения комплекса увеличивается на полпорядка, т. е. предел обнаружения никеля снижается в 5 раз. Другой яркий пример — снижение предела обнаружения фосфора из-за образования ионных ассоциатов гетерополикомплексов фосфора с органическими красителями. При этом достигается увеличение молярного коэффициента поглощения и снижение предела обнаружения в несколько раз.

**Умножающие реакции** (так называемый мультипликационный анализ). Этот вариант можно продемонстрировать на примере определения очень малых количеств иодидов. Иодид окисляют до иодата:



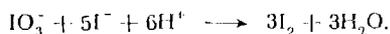
затем полученный иодат вступает в реакцию с иодидом, который прибавляют в избытке:



Из этих двух реакций видно, что предел обнаружения иодида снижается в 6 раз или, как часто говорят, коэффициент усиления равен 6. Предел обнаружения иодида можно многократно понизить (многократно повысить коэффициент усиления). С этой целью выделенный иод экстрагируют тетрахлоридом углерода, затем реэкстрагируют в водный раствор и процессе окисления иода до иодата повторяют несколько раз. Иодид можно окислять до иодата с помощью периодата:



затем избыток периодата маскируют молибдатом, а действием избытка иодида иодат переводят в иод:



Этот вариант дает возможность снизить предел обнаружения иодида в 24 раза в одну стадию (коэффициент усиления достигает 24).

Известны и другие умножающие реакции.

**Предварительное концентрирование определяемых элементов методами экстракции, соосаждения, флотации.** Многие соединения экстрагируются неводными растворителями, которые не смешиваются с водой. Из большого объема водного раствора полученное соединение можно перевести в малый объем органического растворителя и таким образом увеличить его концентрацию. В тех случаях, когда соединение не экстрагируется неводным растворителем, оно часто может флотироваться на небольшом объеме органического растворителя или на границе раздела органической и водной фаз.

Широкое распространение получили методы концентрирования путем соосаждения. Для этой цели применяют как неорганические, так и органические коллекторы (соосаждители) (см. гл. 10, § 3). Коллекторы должны отвечать следующим требованиям: условия осаждения коллектора и определяемого компонента должны быть примерно одинаковыми; коллектор не должен мешать дальнейшему определению данного компонента или влияние коллектора должно быть легко устранимо; в том случае, если это необходимо для дальнейшего анализа, осадок должен легко переводиться в раствор.

Приведем некоторые примеры. Определение малых количеств висмута в металлической меди имеет очень большое значение, так как висмут ухудшает свойства меди, применяемой в качестве проводника электрического тока. После переведения навески металлической меди в раствор висмут можно осадить либо совместно с небольшим количеством меди, либо в качестве другого коллектора применить раствор соли алюминия.

Рассмотрим возможный ход анализа при выборе меди в качестве коллектора. Соли висмута подвергаются гидролизу значительно лучше солей меди, поэтому при некотором значении рН висмут полностью переходит в осадок вместе с небольшим количеством гидроксида меди. Осадок легко растворяется в кислоте. Однако ионы меди мешают дальнейшему определению ионов висмута в этом растворе. Тем не менее при добавлении тиомочевины ионы меди связываются в бесцветный прочный комплекс, а ионы висмута образуют комплекс желтого цвета. При действии иодида калия тиомочевинный комплекс меди не раз-

рушается, в то время как висмут образует желтый иодидный комплекс  $\text{BiI}_4^-$ , в виде которого его можно определить фотометрически.

Можно применить в качестве коллектора и соль алюминия. При действии водного раствора аммиака ионы меди переходят в легко растворимый аммиачный комплекс синего цвета, а алюминий совместно со следами висмута осаждается в виде гидроксидов, что отвечает первому требованию. Ионы алюминия не мешают определению ионов висмута ни с помощью тиомочевины, ни с помощью иодида (выполняется второе требование к коллекторам). Однако вместе с гидроксидами алюминия и висмута соосаждается небольшое количество меди, которую легко связать в тиомочевинный комплекс. Как и в первом случае, гидроксиды алюминия и висмута легко перевести в раствор действием кислоты (выполняется третье требование к коллекторам).

## § 2. МАСКИРОВАНИЕ

Маскирование — процесс химического превращения вещества, в результате которого предотвращаются некоторые аналитические реакции этого вещества; маскируемое вещество или продукты его реакции не выделяются в другую фазу. Цель маскирования — устранить влияние присутствующих в растворе веществ на определение какого-либо элемента. Маскирование является эффективным приемом повышения селективности аналитических реакций, его широко используют в практике химического анализа. Его преимущество по сравнению с отделением мешающих веществ посредством осаждения, экстракции, отгонки и другими методами состоит в экспрессности: не нужно затрачивать время на фильтрование и промывание осадков, разделение фаз и т. д.

При маскировании необходимо различать препятствующее определению вещество  $Y$ , аналитический реагент  $R$ , определяемое вещество  $X$  и маскирующий агент  $M$ . Последний реагирует с  $Y$ , предупреждая его взаимодействие с реагентом  $R$ ; в то же время  $M$  не должен реагировать с  $X$  или эта реакция должна протекать в такой незначительной степени, чтобы это не отразилось на реакции  $X$  с реагентом  $R$ .

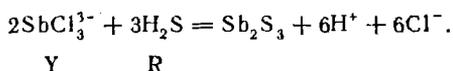
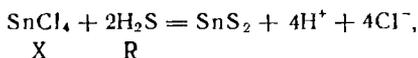
Существует несколько приемов маскирования.

**Связывание мешающего определению вещества Y в комплексное соединение с M.** При этом реагент R не должен вступать в реакцию с продуктом реакции между Y и M. С другой стороны, M не должен затруднять или устранять взаимодействие определяемого вещества X с реагентом R. Для выполнения этих условий необходимо соблюдение определенного соотношения между константами, характеризующими протекающие при маскировании процессы.

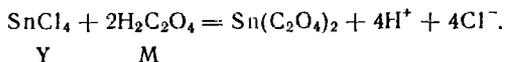
Маскирование, основанное на реакциях комплексобразования, — наиболее распространенный и универсальный прием. Маскирующий агент M — это лиганд, способный образовывать устойчивое комплексное соединение с Y.

Рассмотрим примеры.

Сероводород осаждает из кислого раствора сульфида олова и сурьмы:

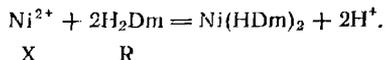


Поэтому нельзя отделить сурьму от олова осаждением сероводородом. Однако олово можно замаскировать щавелевой кислотой, с которой оно образует комплекс

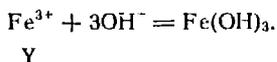


Таким образом, введение щавелевой кислоты предупреждает реакцию между оловом и сероводородом и делает возможным разделение обоих элементов.

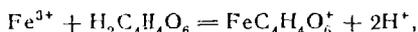
Для определения никеля применяют осаждение диметилглиоксимом:



Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  мешают определению, так как реакция идет в щелочной среде, и вместе с диметилглиоксимом никеля выделяется осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

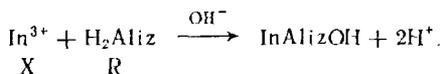


Введение маскирующего агента — винной кислоты — приводит к связыванию ионов железа в устойчивый комплекс

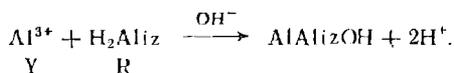


который не реагирует с водным раствором аммиака. Железо оказывается замаскированным и не реагирует больше с выделением осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

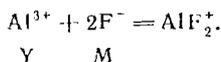
Индий можно определить фотометрически в виде окрашенного комплекса с ализарином:



Однако алюминий также образует окрашенный комплекс с ализарином и мешает определению индия:

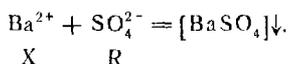


Алюминий маскируют фторид-ионами

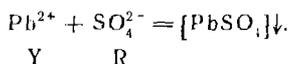


Образуется фторидный комплекс алюминия, который не реагирует с ализарином.

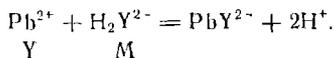
Барий определяют гравиметрически в виде  $\text{BaSO}_4$



Свинец образует с сульфат-ионами осадок аналогичного состава

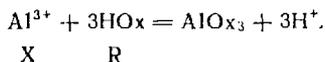


Осаждение  $\text{PbSO}_4$  можно предотвратить введением динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ), которая образует со свинцом устойчивый комплекс

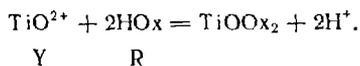


При определенном значении pH сульфат свинца перестает осаждаться; свинец замаскирован ЭДТА.

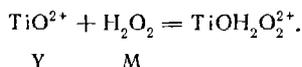
Экстракционно-фотометрическое определение алюминия основано на измерении оптической плотности хлороформного раствора гидроксихинолината алюминия



Но титан также осаждается гидроксихинолином и переходит в органическую фазу

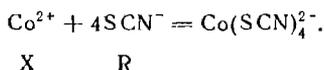


Экстракцию гидроксихинолината титана можно предотвратить, введя пероксид водорода, который образует с титаном комплекс

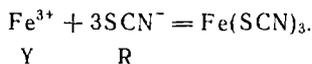


Пероксидный комплекс титана не экстрагируется раствором 8-гидроксихинолина, и определение алюминия становится возможным.

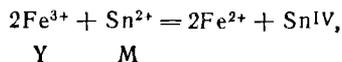
**Изменение степени окисления постороннего вещества Y.** Окисление или восстановление Y приводит к образованию продукта реакции, который уже не взаимодействует с реагентом R; маскирующим агентом является в данном случае окислитель или восстановитель. Так, один из фотометрических методов определения кобальта основан на образовании синего роданидного комплекса



Определению мешает железо, образующее с роданидом комплекс красного цвета

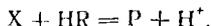


Железо можно замаскировать путем восстановления его до двухвалентного:



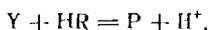
которое не образует окрашенного роданидного комплекса.

**Изменение рН раствора.** Этот прием эффективен в тех случаях, когда реагент — слабая кислота HR (или слабое основание) и его взаимодействие с X сопровождается выделением (или поглощением) ионов водорода



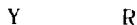
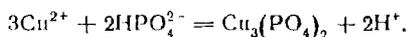
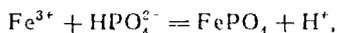
где P — продукт реакции.

Если реагент HR вступает во взаимодействие также с Y



эта реакция может быть предотвращена путем увеличения концентрации ионов водорода до такого предела, когда состояние равновесия второй реакции практически полностью сдвинуто влево, но в то же время первая реакция идет еще слева направо. В качестве маскирующего агента в данном случае выступают ионы водорода.

Так, фосфаты многих металлов нерастворимы в воде. Из нейтральных растворов осаждаются совместно, например, фосфаты железа и меди:



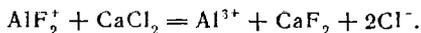
Выделение осадка  $Cu_3(PO_4)_2$  можно «замаскировать», создав в растворе  $pH = 4-5$  посредством ацетатного буферного раствора. Таким способом можно отделить железо от меди (и ряда других двухзарядных катионов).

Нередко замаскированное вещество необходимо снова перевести в первоначальное состояние и восстановить его способность к взаимодействию с реагентом R (или с каким-либо другим реагентом). Этот процесс называют демаскированием. Известны следующие приемы демаскирования.

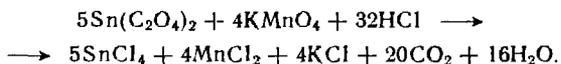
1. Изменение рН раствора. Так, в последнем приеме медь можно «демаскировать», повысив рН раствора до 8—9, в этом случае осаждается фосфат меди.

2. Изменение степени окисления маскируемых ионов. В примере с маскированием ионов железа восстановлением хлоридом олова можно его вновь окислить до  $\text{Fe}^{3+}$  и восстановить таким путем способность железа реагировать с роданид-ионами.

3. Разрушение или физическое удаление маскирующего агента, например, переводением его в трудно растворимое соединение или в фазу органического растворителя. Например, алюминий из фторидного комплекса можно демаскировать путем осаждения ионов фтора раствором хлорида кальция:



В первом примере способность олова реагировать с сероводородом можно восстановить посредством окисления оксалат-ионов, например, раствором перманганата калия:



4. Реакции замещения с участием других катионов, более интенсивно реагирующих с маскирующим агентом и высвобождающих при этом замаскированные ионы.

### § 3. СПЕЦИФИЧНОСТЬ, ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ (СЕЛЕКТИВНОСТЬ) И СПЕЦИФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Специфические реакции имеют большое значение как в качественном, так и в количественном анализе. Специфическими называют такие реакции, которые позволяют обнаружить ионы одних элементов в присутствии ионов любых других элементов. Таких реакций известно очень мало. Одной из них является реакция обнаружения ионов аммония при действии щелочи:



Выделяющийся аммиак обнаруживают по специфическому его запаху или каким-либо иным способом.

Можно привести еще несколько других примеров специфических реакций, например действие крахмала для определения иода, действие реагента Грисса — Илосвая для определения нитрат-ионов. Поиск дру-

гих специфических реакций привел к синтезу ряда новых интересных и полезных органических реактивов, но ни один из них не оказался специфическим.

Значительно более распространены так называемые избирательные, или селективные, реакции, в результате которых наблюдается сходный внешний эффект для ограниченного числа ионов. Например, хлорид-ионы образуют осадки только с ионами серебра, ртути(I) и свинца. При действии сульфат-ионов выпадают осадки сульфатов бария, стронция, кальция и свинца. В этом случае можно утверждать, что отсутствие осадков указывает на отсутствие заметных количеств этих ионов.

Таким образом, специфический реагент — это мечта каждого аналитика, хотя достигается она очень и очень редко.

Несмотря на отсутствие специфических реакций, разработано много достаточно селективных методов определения ионов почти всех элементов. Это объясняется тем, что практически никогда не приходится встречаться с материалами, содержащими одновременно все элементы. При анализе любого природного или промышленного объекта число подлежащих определению или мешающих элементов обычно ограничено. В таких случаях для определения тех или других ионов создают специфические условия. Под специфическими условиями понимают, в частности, создание определенного pH раствора, при котором с данным реактивом взаимодействуют только определяемые ионы или небольшое количество мешающих ионов. Действие последних устраняют другими методами.

Регулирование pH с успехом применяют в тех случаях, когда реагентом является анион слабой кислоты. При этом более прочные комплексные или менее растворимые соединения образуются в более кислой среде. Так, при действии сероводорода в кислой среде происходит образование сульфидов тех металлов, которые образуют малорастворимые сульфиды:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}^{\text{III, V}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III, V}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II, IV}}$ . В нейтральной или слабощелочной среде сульфиды также образуют  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и некоторые другие ионы. Таким образом,

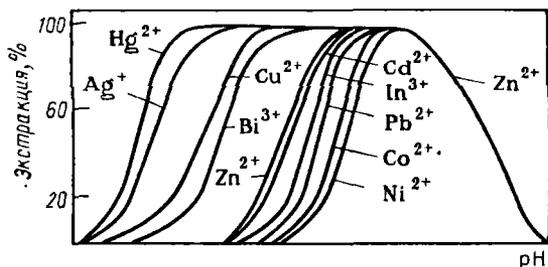


Рис. 26.3. Зависимость экстракции дитизонатов некоторых металлов от pH раствора в  $\text{CCl}_4$  (дитизиновый спектр)

в зависимости от кислотности раствора можно разделить катионы всех металлов на две большие группы. Еще большее дифференцирующее действие проявляют органические реактивы, которые являются слабыми кислотами и в то же время образуют очень прочные комплексы с ионами металлов. В качестве примера на рис. 26.3 приведен дитизиновый «спектр», т. е. зависимость экстракции дитизонатов некоторых металлов от pH раствора. Из рисунка видно, что ртуть и серебро экстрагируются тетрахлоридом углерода в виде дитизонатов металлов в очень кислой среде; ионы висмута и меди экстрагируются в менее кислой среде; с повышением pH экстрагируются ионы цинка, кадмия, индия и других металлов. Таким образом, регулируя только pH раствора, можно в значительной мере провести разделение металлов. Подобным образом можно разделить ионы металлов в виде гидроксидинолинатов и других комплексных соединений с органическими реактивами.

Широкое применение для создания специфических условий проведения реакций (или количественного определения) нашли описанные в предыдущем параграфе методы маскирования и демаскирования.

В тех случаях, когда описанные методы не приводят к созданию специфических условий определения, прибегают к методам разделения. С этой целью широко используют экстракцию, ионный обмен, флотацию и другие методы разделения, которые рассмотрены ниже.

#### § 4. МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ

Для идентификации (обнаружения) и определения веществ проводят химические реакции в сухом виде или в растворе. Такие реакции называют аналитическими. Они всегда сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом: выделением или растворением осадка, образованием растворимого окрашенного соединения, выделением газа с определенными свойствами (запах, цвет и др.). Продукты аналитических реакций нередко необходимо идентифицировать введением каких-либо третьих компонентов. Так, при титриметрических определениях в реакционный сосуд вводят индикатор, который изменением цвета указывает на достижение точки эквивалентности. Газы, которые не имеют запаха или являются токсичными, идентифицируют с помощью других аналитических реакций. Например, при растворении минерала в кислоте установлено выделение газа без запаха и цвета. Отходящий газ можно пропустить через раствор гидроксида бария; белый осадок, легко растворимый в уксусной кислоте, указывает на выделение диоксида углерода.

Испытания сухим путем могут быть проведены при высокой температуре — пирохимический метод (окрашивание пламени, получение стекла или перла, получение металлических корольков), а также при нормальных условиях (метод растирания порошков). Исследуемое вещество на конце платиновой проволоки, один конец которой запаян в стеклянную палочку, вносят в бесцветное пламя горелки. По окрашиванию пламени судят о наличии в пробе (твердое вещество или раствор) определенных ионов (табл. 26.1).

Таблица 26.1. Окрашивание пламени солями некоторых элементов

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Барий	Желто-зеленый
Натрий	Ярко-желтый	Медь	Ярко-зеленый
Калий	Фиолетовый	Бор	То же
Кальций	Кирпично-красный	Свинец	Бледно-голубой
Стронций	Карминово-красный	Мышьяк	То же

**Термохимический метод.** Перлы, или окрашенные стекла, готовят следующим образом. Ушко платиновой проволоки нагревают и погружают в тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или в гидрофосфат аммония — натрия  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ . Эту операцию повторяют до тех пор, пока на ушке проволоки не образуется перл. Затем на образовавшийся перл наносят исследуемое вещество (в сухом виде или в виде раствора). Ушко платиновой проволоки осторожно нагревают и прокалывают. Цвет перла после прокалывания укажет на наличие тех или других элементов. Так, кобальт окрашивает перл в синий цвет, марганец — в фиолетовый, хром — в зеленый.

При прокалывании исследуемых веществ на древесном угле с помощью паяльной трубки можно получить металлический королек. По цвету королек судят о составе пробы.

**Метод растирания порошков.** Идентификацию веществ сухим путем можно проводить и при обыкновенной температуре. Этот метод называют методом растирания порошков. Сухую пробу растирают с сухим реактивом. Метод был предложен в 1898 г. Ф. М. Флавицким, в некоторых случаях его применяют и в настоящее время, особенно часто его используют геологи в полевых условиях. Так, при растирании с диметилглиоксимом минерала, содержащего олово, образуется соединение фиолетового цвета. По-видимому, в этом случае образуется разнометалльный комплекс олова, диметилглиоксима и железа, которое обычно также содержится в минералах и горных породах. Если растирать сульфат кобальта с роданидом аммония, образуется тетрароданидный комплекс кобальта, окрашенный в синий цвет:



При растирании солей аммония с известью образуется аммиак, который легко определить по специфическому запаху или с помощью смоченной красной лакмусовой бумажки:



Красная лакмусовая бумага синеет.

При растирании образца, содержащего железо (III), с роданидом аммония образуется роданид-

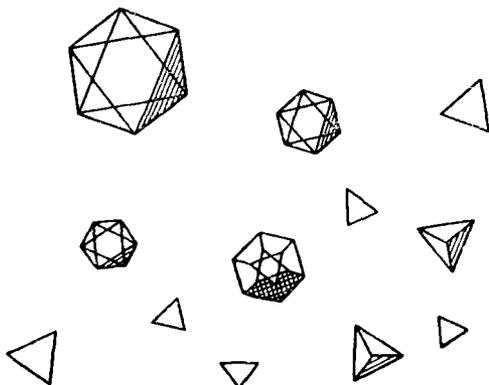


Рис. 26.4. Кристаллы  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

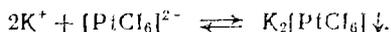
ный комплекс железа(III), окрашенный в красный цвет:



где  $n = 1-6$ .

**Микрориспаллоскопический анализ.** Академик Т. Е. Ловиц (1757—1804) в 1798 г. показал, что химические вещества определенного состава кристаллизуются в характерной для данного вещества форме. Этим было положено начало микрориспаллоскопическому методу анализа, в развитии которого большую роль сыграл профессор И. М. Коренман. Так, при действии на раствор соли натрия уранилацетатом образуются желтоватые тетраэдры или октаэдры (рис. 26.4)  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . В присутствии солей магния (или другого двухвалентного металла) образуются зеленовато-желтые подобные кристаллы тройной соли ацетата натрия -- магния -- уранила  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Очень характерной является микрориспаллоскопическая реакция ионов калия с платинхлороводородной кислотой:



При этом образуются блестящие, сильно преломляющие свет октаэдры лимонно-желтого цвета.

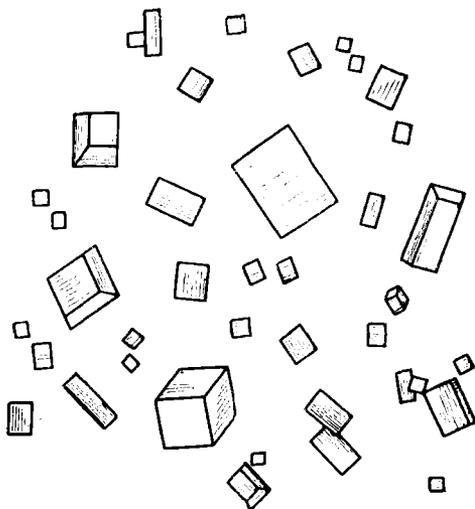


Рис. 26.5. Кристаллы  $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$

При взаимодействии ионов кобальта, нитрита, калия и свинца образуется гексанитрокобальтиат калия—свинца  $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$  (рис. 26.5).

Этим методом можно обнаружить и другие ионы. Для получения хороших кристаллов необходимо создать достаточную концентрацию реагирующих компонентов.

**Капельный метод анализа.** В 1920 г. проф. Н. А. Тананаев предложил капельный метод: для проведения анализа применяют одну или несколько капель исследуемого раствора реактива. Реакции проводят на фильтровальной бумаге, часовом стекле, специальных пластинках с углублениями или в маленьких фарфоровых тиглях. На полоску фильтровальной бумаги наносят в определенной последовательности анализируемый раствор и реактивы и наблюдают появление пятен определенного цвета. На бумаге часто одновременно с обнаружением ионов наблюдается и их разделение (приближение к бумажной хроматографии). При выполнении анализа на часовых стеклах и пластинках наблюдают появление или растворение осадков или образование комплексов определенного цвета. Капельный метод имеет ряд преимуществ перед пробирочным методом: для проведения ана-

лиза требуется мало реактивов и непродолжительные выпаривание, фильтрование, промывание и другие операции.

### § 5. МАКРО-, ПОЛУМИКРО-, МИКРО- И УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗ

Методы анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения подразделяют на макро-, микро-, ультрамикро-, субмикро- и субультрамикрометоды. В табл. 26.2 представлены массы анализируемых веществ и объемы растворов, необходимые для проведения анализа одним из этих методов. Секция аналитической химии ИЮПАК приняла новую классификацию и номенклатуру методов анализа, представленную в табл. 26.2. Вещества, обнаруживаемые в анализируемой пробе, подразделяют на макро- и микрокомпоненты, в зависимости от их относительного содержания. Макрокомпонентами принято считать вещества, содержание которых превышает 0,01 %, а микрокомпонентами — вещества, содержание которых меньше 0,01 %. Метод анализа выбирают в зависимости от предполагаемого содержания вещества и от предела обнаружения применяемой реакции.

Для обнаружения и количественного определения широко применяют также физические методы, которые рассмотрены в специальных главах.

Таблица 26.2. Классификация методов анализа по массе и объему взятого для анализа вещества

Обычное наименование	Новое наименование	Масса и объем исследуемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1—10	10—100
Полумикроанализ	Сантиметр-метод	0,05—0,5	1—10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	$10^{-6}$ —0,001	$10^{-4}$ —0,1
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-9}$ — $10^{-6}$	$10^{-6}$ — $10^{-4}$
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	$10^{-12}$ — $10^{-9}$	$10^{-10}$ — $10^{-7}$
Субультрамикроанализ	Пикограмм-метод	$10^{-12}$	$10^{-10}$

## § 6. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Разделение сложного материала на более простые составные части — проблема по существу технологическая. Ее приходится решать химикам-технологам при переработке руд цветных и черных металлов, перегонке нефти, очистке полупроводниковых материалов от вредных примесей и во многих других случаях. Задача аналитической химии другая — обнаружить присутствие различных элементов в анализируемой пробе и определить их содержание количественно. Ранее было показано, что далеко не всегда можно достигнуть этой цели без предварительного отделения одного или нескольких элементов анализируемой пробы от ряда других элементов, содержащихся в ней. Методы разделения химика-аналитика вынуждены разрабатывать по необходимости, иначе трудно, а иногда вообще невозможно решить сформулированную выше основную задачу.

Нередко химики-технологи заимствуют у химиков-аналитиков идеи методов разделения, апробированных уже в анализе, и внедряют их в технологические процессы.

Существует много различных методов разделения. Выбор наиболее подходящего метода зависит от количественного соотношения элементов в пробе, от заданной точности анализа, наличия необходимых реагентов и аппаратуры и от других факторов.

Наиболее распространенный метод разделения — перевод анализируемого или мешающих компонентов в другую фазу — твердую, жидкую или газообразную. Некоторые методы разделения — экстракция, хроматография, адсорбция и другие — подробно рассмотрены в последующих разделах. В настоящем параграфе описаны химические методы разделения, основанные на применении осаждающих неорганических и некоторых органических реагентов.

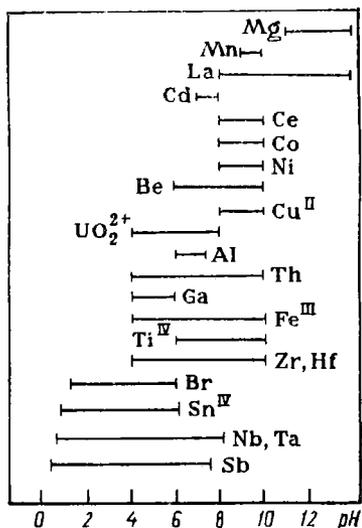
Для разделения ионов металлов в виде гидроксидов широко используют изменение рН раствора. В зависимости от произведения растворимости гидроксид металла будет осаждаться при более высоком или при более низком значении рН. На рис. 26.6 приведены области рН, при которых осаждаются металлы в виде гидроксидов. Из этого рисунка видно, что вы-

Рис. 26.6. Значение рН осаждения гидроксидов некоторых металлов

сокозарядные катионы осаждаются в кислой среде [тантал (V), ниобий (V), цирконий (IV), во (IV), цирконий (IV), гафний (IV), висмут (III), железо (III) и др.]. Гидроксиды двухзарядных металлов осаждаются в слабокислой или в нейтральной среде. Поэтому, изменяя рН раствора, можно разделить ионы металлов на группы. Так, гидроксиды ниобия и тантала выделяют «кислым» гидролизом, т. е. кипятят в среде хлороводородной кислоты, при этом выпадают гидратированные оксиды тантала (V) и ниобия (V). Гидролиз солей этих катионов проходит в очень сильной мере, и, чтобы удержать их в растворе, недостаточно прибавления кислоты любой концентрации.

Изменением рН раствора можно разделить многие ионы металлов в виде хелатных соединений. В качестве примеров на рис. 26.7 приведены условия осаждения гидроксидинолинатов металлов, а на рис. 26.8—комплексов металлов с N-бензоилфенилгидроксиламином. Из этих рисунков видно, что, регулируя рН раствора, можно разделить многие ионы металлов в виде внутрикомплексных соединений с гидроксидинолином и N-бензоилфенилгидроксиламином. Подобным образом можно провести разделение с помощью купферона, диэтилдитиокарбамината и многих других органических реактивов.

Разделение многих ионов проводят также, переводя некоторые из них в растворимые комплексные соединения. Например, при действии на смесь катионов водным раствором аммиака, как будет показано ниже, образуются гидроксиды металлов, а затем некоторые из них переходят в раствор в виде аммиакатов.



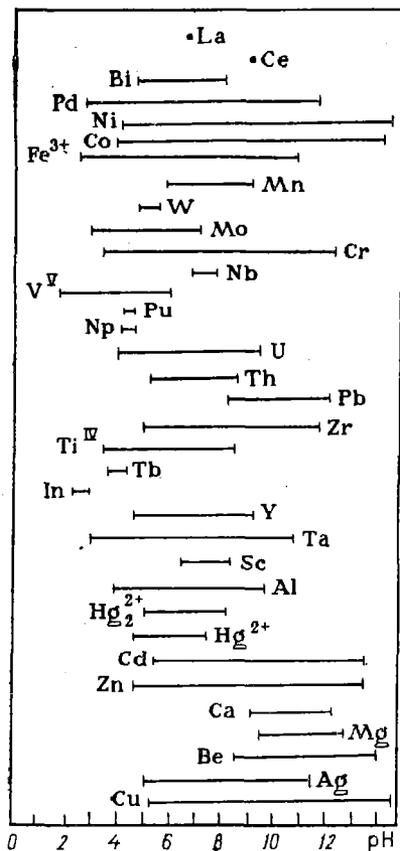


Рис. 26.7. Значение pH осаждения гидроксихинолинов некоторых металлов

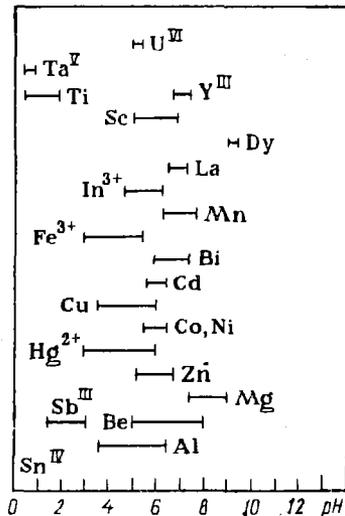


Рис. 26.8. Значения pH осаждения ионов некоторых металлов N-бензоилфенил-гидроксилламинном

Ионы марганца и хрома можно отделить от других ионов металлов переводением их в высшую степень окисления. При этом образуются хромат- и перманганат-ионы, которые хорошо растворимы в воде.

Аналитические реагенты, которые при взаимодействии с ионами металлов или неметаллов осаждают определенную группу ионов, называют групповыми. Так, при действии на смесь ионов металлов хлороводородной кислотой в осадок выпадают ионы серебра, ртути (I) и свинца. Поэтому хлороводородную кислоту

называют групповым реагентом. Групповым реагентом является также сероводород, который в кислой среде осаждает сульфиды серебра, ртути, меди, кадмия, висмута, свинца, мышьяка, сурьмы, олова и др. Ниже рассмотрим действие некоторых общих реагентов, которые образуют малорастворимые соединения с ионами многих элементов и часто используются в качестве групповых.

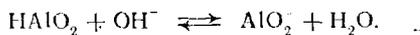
**Действие гидроксидов натрия или калия.** При действии гидроксидов натрия или калия на катионы некоторых металлов образуются малорастворимые гидроксиды. Их характеристика приведена в табл. 26.3.

Как видно из таблицы, все указанные катионы образуют малорастворимые гидроксиды. Необходимо иметь в виду, что растворимость гидроксидов магния, кальция, стронция и бария растет от магния к барию. Гидроксид бария настолько растворим, что раствор его часто применяют в алкалиметрии. Наименее растворим гидроксид магния.

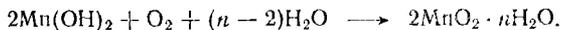
Гидроксиды некоторых металлов являются амфолитами, т. е. проявляют как основные, так и кислотные свойства. Поэтому они растворяются в избытке гидроксидов натрия или калия с образованием соответствующих анионов. К этим гидроксидам относятся гидроксиды цинка, алюминия, олова (II) и (IV), сурьмы (III) и (V), хрома и частично меди (II). Уравнения реакций взаимодействия соответствующих ионов с гидроксидом натрия или калия записывают следующим образом, например с ионами алюминия:



При действии избытка щелочи:



Гидроксид марганца (II) в щелочной среде быстро окисляется кислородом воздуха, при этом образуется оксид марганца (IV)



Образовавшийся гидратированный оксид марганца (IV) нерастворим в воде и в кислотах. Его можно перевести в раствор действием кислот в присутствии восстановителей. Поскольку хлороводородная кислота сама является восстановителем, то при нагревании

Таблица 26.3. Соединения, образующиеся при действии гидроксидов

Реактив	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
NaOH или KOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>

Из концентрированных растворов

Белые  
Все осадки растворимы

Избыток реактива	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Na OH или KOH	Cr(OH) <sub>3</sub> Зеленый осадок	Mn(OH) <sub>2</sub> Буреет на воздухе	Zn(OH) <sub>2</sub> Белый осадок	Co(OH) <sub>2</sub> Фиолетовый осадок	Ni(OH) <sub>2</sub> Зеленый осадок
Избыток реактива	Растворим в кислотах и щелочах	Растворим в HCl	Растворимы в водном растворе NH <sub>3</sub>		
	CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Зеленый раствор, при нагревании появляется зеленый осадок Cr(OH) <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub> Буреет на воздухе MnO <sub>2</sub>	ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Бесцветный раствор	Co(OH) <sub>2</sub> Розовый осадок	Ni(OH) <sub>2</sub> Зеленый осадок
			Гидроксиды растворимы в водном растворе NH <sub>3</sub> с образованием аммиаков		
	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
NaOH или KOH	Cu(OH) <sub>2</sub> Синий	Cd(OH) <sub>2</sub>	Hg(OH) <sub>2</sub>	AgOH	Hg <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
Избыток реактива	Белые осадки,				
	Cu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> Синий раствор	Cd(OH) <sub>2</sub>	Hg(OH) <sub>2</sub>	↓Ag <sub>2</sub> O	Hg(OH) <sub>2</sub> + Hg
	Растворимы в водном растворе NH <sub>3</sub>			Чернеют на воздухе	

натрия и калия на катионы металлов

$Fe^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Al^{3+}$
$Fe(OH)_2$ Слабо-зеленоватый осадок, буряющий на воздухе, переходит в $Fe(OH)_3$ осадки в кислотах	$Fe(OH)_3$ Буро-красный осадок	$Al(OH)_3$ Белый осадок  Растворим в избытке щелочи $AlO_2^-$ Бесцветный раствор, при нагревании с $NH_4Cl$ образует белый осадок $Al(OH)_3$

$In^{3+}$	$Tl^{IV}$	$Zr^{IV}$	$Hf^{IV}$	$Tl^{3+}$	$Ga^{3+}$
$In(OH)_3$	$TiO(OH)_2$	$Zr(OH)_4$	$Hf(OH)_4$	$Tl(OH)_3$	$Ga(OH)_3$

Белые осадки

Растворимы в кислотах

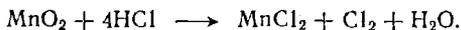
$In(OH)_3$ При большом избытке может образоваться $InO_2^-$	$TiO(OH)_2$	$Zr(OH)_4$	$Hf(OH)_4$	$Tl(OH)_3$	$Ga(OH)_3$ При большом избытке образуется $GaO_2^-$
Белые осадки					

$Pb^{2+}$	$Sn^{2+}$	$Sn^{IV}$	$Sb^{III}$	$Sb^V$	$Bi^{3+}$
$Pb(OH)_2$	$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_4$	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$	$Bi(OH)_3$

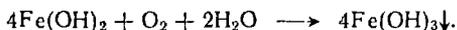
растворимые в кислотах

$PbO_2^{2-}$ Частично растворим	$SnO_2^{2-}$	$SnO_3^{2-}$	$SbO_2^-$	$SbO_3^-$	$Bi(OH)_3$ Белый осадок. Растворим в кислотах
Бесцветные растворы					

она легко растворяет этот осадок с образованием хлорида марганца (II) и элементарного хлора



Процесс окисления кислородом воздуха в щелочной среде претерпевает также гидроксид железа (II), что хорошо заметно при прибавлении к соли железа (II) гидроксида натрия или калия. Практически белый со слабым зеленоватым оттенком гидроксид железа (II) быстро зеленеет и буреет, переходя в гидроксид железа (III) буро-красного цвета:



Гидроксид серебра  $\text{AgOH}$  неустойчив, и появляющийся белый осадок быстро чернеет в результате дегидратации



Интересный процесс происходит с гидроксидом ртути (I). Образовавшийся белый осадок сравни-

Таблица 26.4. Соединения, образующиеся при действии водного

$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Осадок не образуется			$\text{Mn}(\text{OH})_2$
Осаждение неполное				Белые осадки
Растворим в кислотах и солях аммония				Буреет на воздухе $\downarrow \text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Все осадки растворимы в кислотах

$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	$\text{Pb}^{2+}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Ag}(\text{OH})$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
Синий осадок	Зеленый осадок	Синий осадок	Белые осадки		Темнеет на воздухе $\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$	Растворим в $\text{NaOH}$
Растворимы в избытке раствора $\text{NH}_3$						

Все осадки растворимы в кислотах

тельно быстро темнеет. Это связано с реакцией диспропорционирования (самоокисление — самовосстановление):



Металлическая ртуть в очень раздробленном состоянии черного цвета.

**Действие водного раствора аммиака.** Раствор аммиака действует на катионы металлов примерно так же, как и гидроксиды натрия или калия, однако имеются и отличия. Действие водного раствора аммиака на катионы представлено в табл. 26.4.

Из этой таблицы видно, что гидроксиды кальция, стронция и бария не образуются. Это объясняется тем, что в водном растворе аммиака концентрация гидроксильных ионов значительно меньше, чем в растворах гидроксидов калия или натрия. Однако гидроксид магния частично осаждается. Но если ввести в раствор хорошо диссоциированную соль аммония,

*раствора аммиака на катионы металлов*

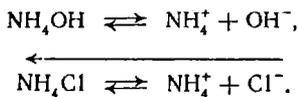
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ Белые осадки	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
Растворим в солях аммония	Бурые осадки		Белый осадок	Зеленый осадок
	Растворимы в NaOH			

Все осадки растворимы в кислотах

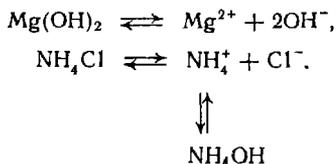
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{IV}$	$\text{Sb}^{III}$	$\text{Sb}^V$
$\text{HgNH}_2\text{Cl}$	$[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sb}(\text{OH})_4$	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{SbO}(\text{OH})_3$
	Темнеет на воздухе $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl} + \text{Hg}$ $\text{HgO} + \text{Hg}$	Белые осадки		Растворимы в NaOH	

Все осадки растворимы в кислотах

образовавшиеся ионы аммония сдвигают состояние равновесия диссоциации гидроксида аммония влево и количество гидроксильных ионов резко уменьшается:



Вследствие этого введение  $\text{NH}_4\text{Cl}$  приводит к растворению гидроксида магния.



Водным раствором аммиака нельзя полностью осадить ионы магния в виде гидроксида, так как в результате реакции осаждения накапливаются аммонийные ионы и равновесие реакции



сдвигается влево. Это относится и к гидроксиду железа (II), который также растворяется в присутствии аммонийных солей. Однако железо (II) в щелочной среде быстро окисляется кислородом воздуха и реакция сдвигается в сторону осаждения гидроксида железа (III). Поэтому даже в присутствии аммонийных солей железо (II) постепенно полностью осаждается водным раствором аммиака, но не в виде гидроксида железа (II), а в виде бурого осадка гидроксида железа (III).

Водным раствором аммиака нельзя также полностью осадить гидроксиды цинка, кобальта, никеля, меди, кадмия и серебра, так как образовавшиеся гидроксиды растворяются в водном растворе аммиака с образованием соответствующих аммиакатов:  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  и  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . Гидроксид хрома также частично растворяется в избытке аммиака с образованием малоустойчивого аммиаката хрома  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . Действие

водного раствора аммиака отличается от действия гидроксидов калия и натрия еще и тем, что гидроксиды олова(II) и (IV) и сурьмы(III) и (V) в избытке реактива не растворяются, а в избытке щелочей растворяются с образованием соответствующих солей.

**Действие фосфатов на катионы металлов.** Растворимыми в воде фосфатами являются фосфаты натрия, калия и аммония. При взаимодействии растворимых фосфатов и гидрофосфатов с катионами металлов образуются труднорастворимые соединения фосфатов и гидрофосфатов металлов (табл. 26.5). Фосфаты и гидрофосфаты катионов, которые образуют аммиакаты, растворяются в водном растворе аммиака. К ним относятся фосфаты и гидрофосфаты цинка, кобальта, никеля, меди, кадмия, ртути(II) (образует растворимый амидохлорид ртути  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ ) и серебра. Фосфаты и гидрофосфаты металлов, гидроксиды которых имеют амфотерные свойства, хорошо растворимы в щелочах ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ): фосфаты и гидрофосфаты хрома(III), алюминия, олова, сурьмы и частично меди(II).

**Действие карбонатов натрия, калия и аммония на катионы металлов.** При взаимодействии с растворимыми карбонатами катионы магния, кальция, стронция, бария, марганца, цинка, железа(II), серебра, ртути(I) и (II) образуют белые осадки (табл. 26.6). Ионы никеля, кобальта, свинца, меди, кадмия, магния образуют основные карбонаты. Ионы алюминия, висмута, хрома, железа(III) образуют гидроксиды (см. табл. 26.6). При действии избытка карбоната натрия или калия, а также при избытке гидроксидов натрия и калия осадки карбонатов и оксикарбонатов, гидроксиды алюминия, хрома, цинка, меди и свинца образуют ионы  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$ ,  $\text{PbO}_2^-$  и переходят в раствор. Избыток водного раствора аммиака растворяет карбонаты и гидроксикарбонаты цинка, никеля, кобальта, меди, кадмия, серебра с образованием аммиакатов. Карбонат аммония не осаждает полностью ионы магния, марганца и железа(II), так как карбонаты и оксикарбонаты этих ионов растворимы в солях аммония.

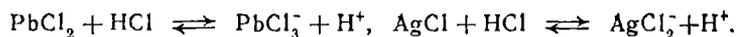
**Действие хлороводородной кислоты на катионы металлов.** Хлороводородная кислота и растворимые

Таблица 26.5. Соединения, образующиеся при действии растворов  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  на катионы

$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$		
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{MgHPO}_4$	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{MnHPO}_4$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{ZnHPO}_4$		
Белые осадки				
В присутствии $\text{NH}_3$				
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$\text{MnNH}_4\text{PO}_4$	$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$		
Растворимы в уксусной и минеральных кислотах				
		Растворим в водном растворе аммиака		
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Bi}^{3+}$
$\text{CrPO}_4$	$\text{AlPO}_4$	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{CuHPO}_4$	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{CdHPO}_4$	$\text{BiPO}_4$
Зеленый осадок	Белый осадок	Синие осадки	Белые осадки	
Растворим в минеральных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте Растворим в $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$	Растворимы в уксусной и минеральных кислотах			Нерастворим в уксусной и азотной кислотах

хлориды образуют белые осадки хлоридов серебра, ртути (I) и свинца, а также оксихлоридов висмута, сурьмы (III) и (V).

Концентрированная хлороводородная кислота растворяет хлорид свинца и частично серебра с образованием комплексных соединений:

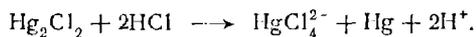


В концентрированной хлороводородной кислоте хлорид ртути (I) диспропорционирует с образованием

*мых фосфатов и гидрофосфатов [Na<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, металлов*

Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>		
Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NiHPO <sub>4</sub> Зеленый осадок	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CoHPO <sub>4</sub> Фиолетовый осадок	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> FeHPO <sub>4</sub> Белый осадок	FePO <sub>4</sub>  Слабо-желтый осадок		
Растворимы в уксусной и минеральных кислотах			Нерастворим в уксусной кислоте и растворим в минеральных кислотах		
Растворимы в водном растворе аммиака					
Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sb <sup>III</sup>	Ag <sup>+</sup>
Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HgHPO <sub>4</sub> Белые осадки	Hg <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PbHPO <sub>4</sub> Растворимы в NaOH	Sn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(SbO) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Желтые осадки
Растворим в NH <sub>3</sub>	Растворимы в уксусной и минеральных кислотах			Растворимы в NH	

тетрахлоридного комплекса ртути(II) и металлической ртути (в раздробленном состоянии — черного цвета):



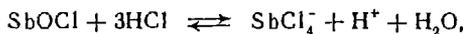
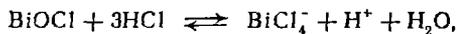
Оксихлориды висмута и сурьмы(III) и (V) растворяются в концентрированной хлороводородной

Таблица 26.6. Соединения, образующиеся при действии карбонатов

$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$	$Mn^{2+}$
$Mg_2(OH)_2CO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	$Mn_2(OH)_2CO_3$
Белые осадки				
Растворим в солях аммония	Растворимы в кислотах			Растворим в солях аммония

$Al^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Cu^{2+}$	$Hg^{2+}$
$Al(OH)_3$ Белый осадок	$Cr(OH)_3$ Зеленый осадок	$Cu_2(OH)_2CO_3$ Синий осадок	$Hg_2(OH)_2CO_3$ Белые осадки
Растворимы в кислотах			
Растворим в водном растворе $NH_3$			

кислоте с образованием хлоридных комплексов:



**Действие серной кислоты и растворимых сульфатов на катионы металлов.** Растворимые сульфаты и серная кислота осаждают белые осадки сульфатов кальция, стронция, бария, свинца, серебра и ртути (I) (табл. 26.7). Сульфаты кальция, свинца, серебра и ртути заметно растворимы в воде, поэтому эти ионы не полностью осаждаются сульфатом или разбавленной серной кислотой. В концентрированной серной кислоте сульфаты частично растворяются с образованием кислых солей:



натрия, калия и аммония на катионы металлов

Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Белые осадки Растворим в HCl	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Фиолетовый осадок	Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Зеленый осадок	FeCO <sub>3</sub> Белый осадок Растворим в солях аммония	Fe(OH) <sub>3</sub> Бурый осадок
Растворимы в NH <sub>4</sub> OH				
Ag <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Белые осадки	Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Bi(OH) <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>
Растворимы в кислотах				
Растворимы в водном растворе NH <sub>3</sub>		Растворим в NaOH		Растворим в NaOH

при разбавлении водой сульфаты выпадают в осадок. Сульфат свинца растворяется в щелочах с образованием плумбатов:

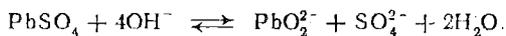


Таблица 26.7. Соединения, образующиеся при действии сульфатов и разбавленной серной кислоты на катионы металлов

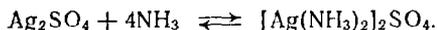
Ca <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
CaSO <sub>4</sub>	CrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Растворимы в ЭДТА при pH > 7			Из концентрированных растворов		
			Растворим в NH <sub>3</sub> , образуется [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Растворим в NaOH, ацетате и тарtrate аммония	С NH <sub>3</sub> образует черный осадок [Hg(NH <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> + Hg↓

Сульфат свинца растворяется в ацетате и тартрате аммония с образованием соответствующих комплексных соединений свинца:



В этих растворителях могут образоваться комплексы свинца и другого состава.

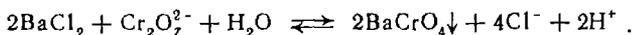
Сульфат серебра легко растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиаката



При действии водного раствора аммиака на сульфат ртути (I) образуются сульфат амида ртути (II) и металлическая ртуть



**Действие растворимых хроматов на катионы металлов.** При действии растворимых хроматов на смесь катионов в слабокислой среде в осадок переходят ионы бария, свинца, серебра и ртути (I) в виде хроматов:

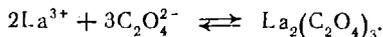


Так как все хроматы растворимы в сильных кислотах, то для полного выделения хроматов необходимо нейтрализовать выделяющуюся кислоту. Хроматы бария и свинца желтого цвета, хроматы серебра и ртути (I) желто-красного цвета.

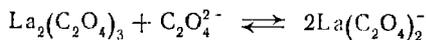
Бихромат калия является реактивом на ионы бария в уксуснокислой среде. Однако, если необходимо отделить ионы бария, тогда нейтрализуют выделяющуюся кислоту, но в этих условиях может выпадать и хромат стронция, растворимость которого намного выше, чем хромата бария.

**Действие растворимых оксалатов на катионы металлов.** Растворимые оксалаты (калия, натрия и аммония) взаимодействуют с ионами кальция, стронция, бария, свинца, серебра и ртути с образованием труднорастворимых оксалатов. Кроме того, при действии оксалатов в осадок переходят также оксалаты редкоземельных элементов, тория, скандия. **Оксалаты редкоземельных элементов** выпадают в осадок в слабокислой среде, хотя, казалось бы, растворимость оксалатов должна быть меньше в нейтральной или щелоч-

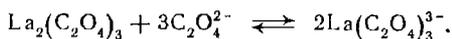
ной среде, так как щавелевая кислота, как и все органические кислоты, является слабой кислотой. Однако при высокой концентрации оксалат-ионов катионы многих металлов, в том числе и редкоземельных элементов, образуют растворимые комплексные соединения, например с ионами лантана:



С повышением pH концентрация ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  растет и оксалат лантана постепенно переходит в раствор



или



Последний комплекс более растворим, чем комплекс  $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ . Растворимость оксалатов кальция, стронция и бария увеличивается от кальция к барию, т. е. ряд растворимости оксалатов этих ионов металлов противоположен ряду растворимых сульфатов этих металлов.

**Разделение ионов в виде сульфидов.** Сульфиды очень многих металлов труднорастворимы в воде. Эти свойства были использованы для разработки схемы систематического хода анализа катионов, которая была предложена более 100 лет назад известным русским химиком К. К. Клаусом, открывшим рутений. Эту схему называют «сероводородный метод разделения и анализа ионов», она сохранилась с некоторыми изменениями и до настоящего времени. В табл. 26.8 представлены продукты взаимодействия катионов с сероводородом в кислой среде и с сульфидом аммония в аммиачной среде. Из этой таблицы видно, что в среде хлороводородной кислоты сероводород осаждает черные сульфиды серебра, ртути, свинца, меди, висмута, желтые сульфиды кадмия, мышьяка (III) и (V), олова (IV), оранжево-красные сульфиды сурьмы (III) и (V) и коричневый сульфид олова (II).

Железо (III) в кислой среде восстанавливается сероводородом до железа (II) с выделением серы

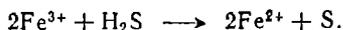


Таблица 26.8. Соединения, образующиеся при действии сероводорода

Реактив	$\text{Ag}^+$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
$\text{H}_2\text{S}^+$ $\text{HCl}$ (разб.)	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{HgS}$	$\text{HgS}$	$\text{PbS}$	$\text{CuS}$	$\text{CdS}$
Черные осадки						
Растворимы в азотной кислоте						
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{HgS}$	$\text{HgS}$	$\text{PbS}$	$\text{CuS}$	$\text{CdS}$
Черные осадки, растворимы в $\text{HNO}_3$						Желтый осадок
	$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$		
$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$ (разб.)	$\text{Bi}_2\text{S}_3$ Черный осадок Растворим в $\text{HNO}_3$	$\text{SnS}$ Коричневый осадок Растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$	—	$\text{FeS} + \text{S}$	Раствор мутнеет	
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{SnS}$	$\text{FeS}$	$\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{FeS} + \text{S}$		
Черный осадок		Коричневый осадок	Черные осадки			
Растворимы в $\text{HNO}_3$			Растворимы в минеральных кислотах			

и сульфида аммония на катионы металлов

As <sup>III</sup>	As <sup>V</sup>	Sb <sup>III</sup>	Sb <sup>V</sup>	Sn <sup>IV</sup>
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Желтые осадки	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Желтые осадки	Оранжево-красные осадки		SnS <sub>2</sub> Желтый осадок
Растворимы в NH <sub>4</sub> OH и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Растворимы в NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>n</sub> (n = 2-5)				

AsS <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	AsS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SbS <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	SbS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SnS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Слабо-желтые растворы При действии кислот разрушаются с образованием соответствующих сульфидов				

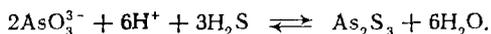
Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
—	—	—	—	—	—

NiS	CoS	ZnS	MnS	Al(OH) <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>
Черные осадки		Белый осадок	Телесный осадок	Белый осадок	Зеленый осадок
Растворимы в минеральных кислотах					

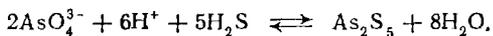
В уксуснокислой среде сероводород осаждает также сульфиды цинка, никеля, кобальта и марганца.

Сульфиды металлов растворяются в кислотах-окислителях (например, в азотной кислоте). Сульфиды мышьяка (III) и (V) растворяются в водном растворе аммиака и карбонате аммония с образованием тио- и окситиосолей. Сульфиды мышьяка (III) и (V), сурьмы (III) и (V) и олова (IV) растворимы в щелочи и карбонате натрия с образованием тио- и окситиосолей. Сульфиды мышьяка (III) и (V), сурьмы (III) и (V), олова (II) и (IV) и растворимы в полисульфиде аммония с образованием тиосолей, при этом полисульфид аммония является окислителем для мышьяка (III), сурьмы (III) и олова (II). Все эти сульфиды, кроме сульфида олова (II), растворяются и в сульфиде аммония с образованием соответствующих тиосолей. Эти свойства используют для отделения мышьяка, сурьмы и олова от сульфидов других катионов.

Мышьяк (III) и (V) в водных растворах находится в виде анионов  $\text{AsO}_3^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ . При осаждении их в виде сульфидов необходимо создать достаточно кислую среду, чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования сульфидов.



Это особенно важно при осаждении сульфида мышьяка (V):



Интересными свойствами обладают сульфиды никеля и кобальта. Эти соединения не осаждаются из минеральнокислых растворов. Однако если они образовались, то растворить их в минеральных кислотах-неокислителях нельзя. Это связано с тем, что вначале образуется  $\alpha$ -модификация сульфидов никеля и кобальта, которая является более растворимой и поэтому в присутствии минеральных кислот не образуется. Со временем происходит «старение» — сульфиды никеля и кобальта переходят в  $\gamma$ -модификацию, после чего не растворяются в кислотах-неокислителях. Это свойство и используют для отделения никеля и кобальта от сульфидов, которые растворимы в серной или хлороводородной кислоте.

Свойства сульфидов, хлоридов и карбонатов обычно используют для систематического анализа смеси катионов. На схеме представлен сероводородный метод анализа катионов. Согласно этой схеме все катионы делят на пять групп.

К первой группе относят катионы, которые не имеют группового реагента, т. е. нет такого реагента, который бы осадил все эти ионы:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Ко второй группе относят катионы, которые осаждаются карбонатом аммония:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Магний осаждается только частично, поэтому его относят к первой, и ко второй группе.

Третья группа катионов осаждается сульфидом аммония в слабощелочной среде (в присутствии водного раствора аммиака). К этой группе относят:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , ионы редкоземельных элементов,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ta}^{\text{V}}$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  осаждаются в виде сульфидов, а остальные — в виде гидроксидов.

Четвертая группа катионов осаждается сероводородом в среде хлороводородной кислоты в виде сульфидов, которые нерастворимы в сульфиде и полисульфиде аммония. К этой группе относят катионы:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и др.

Наконец, к пятой группе относят катионы, которые в кислой среде осаждаются сероводородом, и их сульфиды растворяются в полисульфиде аммония с образованием тиосолей:  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ .

Анализ смеси катионов сероводородным методом проводят следующим образом.

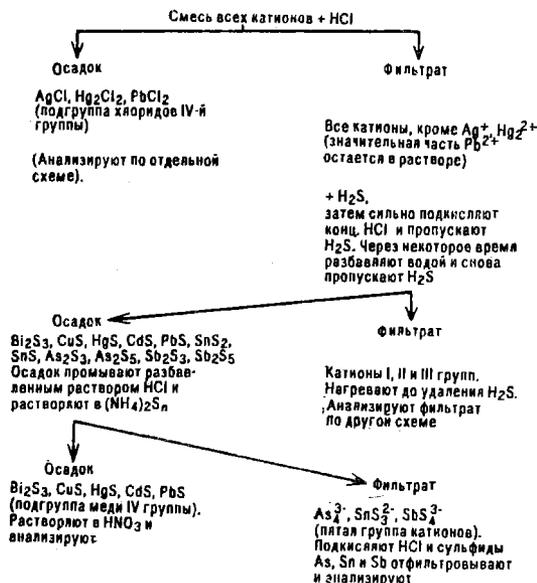
1. В отдельных пробах определяют  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$ . Это необходимо в связи с тем, что железо(II) легко окисляется до железа(III) в процессе проведения анализа и, наоборот, при пропускании сероводорода в кислой среде железо(III) восстанавливается до железа(II). Олово(II) легко окисляется кислородом воздуха, и поэтому его присутствие необходимо проверять сразу. В качестве реактивов применяют аммонийные соли, а также водный раствор аммиака,

поэтому в самом начале необходимо в отдельной пробе проверить присутствие в пробе ионов аммония.

2. Разделяют на группы по схеме.

С х е м а 1

Разделение ионов металлов сероводородным методом



## § 7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Для разделения веществ широко используют фазовые переходы: сублимацию (возгонку), испарение, перегонку, дистилляцию, зонную плавку, кристаллизацию из жидкой или газообразной фазы. Все эти процессы связаны с переходом вещества из твердой или жидкой фазы в газообразную и, наоборот, из газообразной или жидкой фазы в твердую. При этом можно разделить основные компоненты, а также уменьшить количество примесей в основном веществе и сконцентрировать примеси либо в небольшом количестве основного вещества (зонная плавка, вымораживание), либо практически полностью отделить основное вещество от нелетучих примесей (отгонка, сублимация).

Сублимация (или возгонка) — процесс непосредственного перехода твердого вещества в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. Обратный процесс — переход газообразного вещества в твердую фазу (минуя жидкую) — называют десублимацией.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры сублимации описывается уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

где  $p$  — давление;  $T$  — абсолютная температура;  $Q$  — теплота перехода;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Последняя характеризует энергию связи между атомами (молекулами) твердого тела и составляет десятки и сотни кДж/моль.

Испарение (отгонка) — переход вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное (парообразное).

Для отделения в виде газов используют образование легколетучих соединений элементов с водородом, кислородом, галогенами и др. Образование летучих гидридов используется, например, при определении мышьяка. Один из самых чувствительных и специфических методов определения мышьяка основан на образовании летучего арсина, который затем поглощается каким-либо способом и определяется по образованию окрашенных соединений (обычно — соединений ртути или серебра). Для определения серы в металлах широко применяют также образование сероводорода, для определения азота — образование аммиака и др. Находят широкое применение также другие легколетучие соединения, некоторые оксиды и кислоты ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{HRuO}_4$ ,  $\text{HReO}_4$ ), галогениды сурьмы, олова, мышьяка, германия, кремния (особенно  $\text{SiF}_4$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), борнометиловый эфир и др.

Летучие соединения широко используют для отделения испарением основных компонентов от примесей, которые в данных условиях не образуют летучих соединений, и таким образом можно сконцентрировать микропримеси и в дальнейшем определить их тем или другим методом. Так, можно отогнать германий в виде  $\text{GeCl}_4$ , а все нелетучие примеси (медь,

свинец, цинк, кадмий и др.) определить одним из методов.

Кристаллизационные методы разделения основаны на различии в составе фаз, которые образуются при частичной кристаллизации раствора, расплава или из газовой фазы. Этот процесс разделения характеризуется равновесным или термодинамическим коэффициентом разделения, который представляет собой отношение концентраций веществ в равновесных фазах — твердой, жидкой или газовой:

$$K_0 = \frac{x(1-y)}{y(1-x)},$$

где  $K_0$  — коэффициент разделения;  $x, y$  — мольные доли компонентов в твердой и жидкой или газовой фазах соответственно.

Если распределяемый компонент является примесью, т. е.  $x \ll 1$ , то  $K_0 = x/y$ . В реальных условиях, когда равновесие, как правило, не достигается, процесс разделения характеризуется степенью разделения при однократной кристаллизации, называемой эффективным коэффициентом разделения  $K$ . Этот коэффициент всегда меньше  $K_0$  и зависит от скорости процесса, степени перемешивания, коэффициента диффузии распределяемого компонента, захвата маточного раствора (расплава) кристаллической фазой и значения  $K_0$ .

Для концентрирования микропримесей часто применяют зонную плавку. С этой целью контейнер с веществом медленно передвигается через нагреватель (нагреватели) или, наоборот, нагреватель постепенно передвигается по длине контейнера с анализируемым веществом. При этом твердое вещество плавится, а затем выкристаллизовывается более чистое вещество, а примеси остаются в расплаве и передвигаются к концу контейнера. Если проводят многократный процесс зонной плавки, то примеси концентрируются на концах контейнера. Распределение примеси по длине контейнера зависит от числа зон нагрева  $n$ ; при  $n \rightarrow \infty$  достигается предельное разделение, которое можно характеризовать уравнением:

$$x = y_0 [1 - (1 - K)] \exp\left(-K \frac{l}{b}\right),$$

где  $l$  — длина перекристаллизованной части вещества;  $b$  — длина расплавленной зоны нагревателя.

Таким способом можно очистить многие вещества, хотя производительность его невелика. Поскольку примеси концентрируются в очищаемом веществе на концах контейнера, анализ пробы в середине контейнера и на концах контейнера дает возможность характеризовать степень очистки вещества.

## ГЛАВА 27

### РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

#### § 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Экстракция — это процесс переноса растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую, не смешивающуюся с ней, из водного раствора в слой не смешивающегося с водой органического разбавителя. Экстракция представляет собой один из методов фазового разделения веществ и широко применяется в аналитической химии. Причины популярности экстракционных методов в анализе заключаются в следующем. Одной из важных задач анализа является необходимость определения микроколичеств элементов. Нередко эти количества находятся ниже предела обнаружения реакций, используемых для определения. Поэтому перед заключительным определением проводят концентрирование.

В экстракционном концентрировании повышение концентрации связано с переходом вещества из большого объема водного раствора в очень небольшой объем органического разбавителя. Кроме так называемого абсолютного концентрирования, т. е. простого увеличения концентрации вещества, при экстракции достигается также относительное концентрирование, под которым понимают изменение соотношения концентраций определяемого и мешающего компонентов (изменение соотношения микро- и макрокомпонента). Причина состоит в том, что при некоторых заранее подобранных условиях микрокомпонент переходит в органическую фазу в значительно большей степени, чем макрокомпонент. Относительное концентрирование

повышает специфичность определения микрокомпонента. Макрокомпонент, который до экстракции сохранился в водном растворе в очень большой концентрации, препятствующей определению микрокомпонента, после извлечения находится в органической фазе в таком отношении к микрокомпоненту, что не мешает его определению.

Широкое развитие экстракционных методов объясняется также большой эффективностью экстракции как способа разделения основных компонентов анализируемого материала. Экстракция имеет в этом отношении значительные преимущества по сравнению с методом осаждения, т. е. с переводом вещества в твердую фазу. При экстракции поверхность раздела между обеими фазами очень небольшая, в методе осаждения поверхность раздела между жидкой фазой и осадком очень велика, что вызывает соосаждение — адсорбцию или окклюзию посторонних веществ на поверхности осадка или в середине его кристаллов. В методе экстракции тоже иногда наблюдается явление, внешне похожее на соосаждение, а именно соэкстракция. Соэкстракция — это процесс перехода в органическую фазу веществ, которые сами по себе не растворяются в органическом разбавителе, но переходят в него в присутствии какого-либо другого хорошо извлекающегося соединения. Тем не менее соэкстракция распространена значительно меньше, чем соосаждение, которое при образовании твердой фазы является общим правилом.

Другие существенные преимущества экстракции — ее универсальность, простота и экспрессность. Универсальность характеризуется тем, что для любых элементов всегда можно подобрать такие условия и такие реагенты, посредством которых можно отделить один элемент (или несколько) от другого (или других). Разделение достигается очень простыми средствами. Достаточно иметь делительную воронку с хорошо шлифованным стеклянным краном. Переход вещества в органическую фазу обычно происходит очень быстро — за 3—5 мин, достаточно несколько раз перевернуть воронку с содержимым — с водным раствором и органическим разбавителем, и разделение можно считать законченным. Экспрессность представляет большое преимущество экстракции по

сравнению с разделением посредством осаждения: исключаются процессы отстаивания осадка, его отделения фильтрованием, промывания и т. д.

Экстракт можно использовать для заключительного определения извлеченного элемента, применив следующие методы.

1. Резэкстракция — перевод определяемого элемента в водный раствор обработкой экстракта растворами кислот или щелочей или других подходящих реагентов; затем проводят определение в водном растворе каким-либо методом.

2. Экстракционно-фотометрический метод. Извлеченное в органическую фазу соединение нередко окрашено, тогда можно непосредственно измерить оптическую плотность экстракта. В других случаях вводят в органическую фазу фотометрический реагент, где он реагирует с определяемым элементом, образуя окрашенное соединение.

3. Экстракционно-атомноабсорбционный метод. Экстракт вводят в пламя, где происходит процесс атомизации, т. е. распад (после сгорания органического разбавителя) извлеченного соединения на атомы. Затем измеряют поглощение света определенной длины волны атомами элементов, находящихся в пламени. Поглощение света пропорционально содержанию атомов элемента в пламени, а следовательно, и в первоначальном экстракте.

4. Экстракционно-нейтронноактивационный метод. Содержащиеся в экстракте элементы облучают потоком нейтронов и измеряют затем интенсивность радиоактивного излучения образовавшихся радиоактивных изотопов.

5. Экстракционно-спектральный метод. После экстракционного концентрирования содержащиеся в экстракте элементы определяют спектральным методом.

6. Экстракционно-полярографический метод. В экстракт погружают ртутный капаящий электрод или электрод из другого материала и полярографируют, высота волны пропорциональна содержанию данного элемента в экстракте.

Существуют и другие методы, в которых предварительное экстракционное концентрирование или разделение сочетается с последующим определением элементов различными способами. Можно, например,

применить рентгенофлуоресцентный, флуорометрический, масс-спектроскопический, каталитический методы и др.

## § 2. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ

При экстракции обычно не все вещество переходит в органическую фазу — некоторая его часть остается в водном растворе. Отношение концентрации вещества в фазе органического растворителя к его концентрации в водной фазе, после того как достигнуто состояние равновесия, называют константой распределения

$$K_0 = \frac{[A]_o}{[A]_в}. \quad (27.1)$$

В этом уравнении  $A_o$  и  $A_в$  обозначают вещество в одной и той же форме. Так, константа распределения хлорида ртути равна

$$K_0 = \frac{[\text{HgCl}_2]_o}{[\text{HgCl}_2]_в}. \quad (27.2)$$

Уравнение (27.1) справедливо только при нулевой ионной силе, когда активность веществ можно принять равной их концентрации, а коэффициенты активности — единице. В других случаях, например, когда водная фаза содержит какие-либо посторонние электролиты, в уравнение (27.1) необходимо подставить вместо концентрации веществ их активности.

В реальных условиях редко бывает так, чтобы вещество содержалось в обеих фазах в одной и той же форме. Так, в приведенном выше примере в водном растворе кроме молекул  $\text{HgCl}_2$  могут содержаться и другие частицы, например  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgCl}^+$ . Поэтому чаще применяют другую количественную характеристику, а именно коэффициент распределения. Коэффициент распределения — это отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе, обычно (но необязательно) в условиях равновесия. В нашем примере в органической фазе, как показывает опыт, содержатся только молекулы  $\text{HgCl}_2$ ; в водном же растворе кроме этих молекул находятся также частицы  $\text{Hg}^{2+}$ ,

$\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Поэтому коэффициент распределения  $D$  равен

$$D = \frac{C_o}{C_b} = \frac{[\text{HgCl}_2]_o}{[\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]}. \quad (27.3)$$

Коэффициент распределения  $D$  в отличие от константы распределения не является постоянной величиной. Легко видеть, что если, например, изменять в водном растворе концентрацию ионов хлора, соотношение между отдельными формами частиц также будет изменяться и, следовательно, коэффициент распределения будет уменьшаться или увеличиваться.

Очень часто в практике пользуются степенью экстракции (фактор извлечения). Степень экстракции  $R$  — это отношение количества вещества в органической фазе ( $Q_A$ ) к его общему количеству ( $Q_A$ )<sub>о</sub> в обеих фазах при некоторых данных условиях. Степень экстракции обычно выражают в процентах:

$$R = \frac{Q_A}{(Q_A)_o}. \quad (27.4)$$

Легко установить связь между степенью экстракции и коэффициентом распределения. Она выражается следующими уравнениями:

$$R = \frac{100D}{D+1} \quad (27.5) \quad \text{и} \quad D = \frac{R}{100-R}. \quad (27.6)$$

Эти уравнения справедливы только в том случае, если объемы обеих фаз одинаковы.

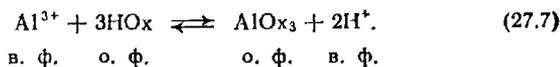
Для количественного разделения обычно достаточно, если степень экстракции составляет 99 или 99,9 %, т. е. если некоторая небольшая часть вещества остается в водном растворе. Это бывает не всегда: нередко степень экстракции составляет 90 % или меньше. Однако и в этом случае можно добиться практически полного извлечения, применив двух- или трехкратную экстракцию новыми порциями раствора реагента в органическом разбавителе. Предположим, что при однократной экстракции  $R = 90$  %, т. е. 10 % вещества осталось в водном растворе. При повторной

экстракции из этих 10 % снова перейдут в органическую фазу еще 9 % вещества, тогда

$$R = 90 + \frac{90 \cdot 10}{100} = 99 \%$$

Применив еще одну экстракцию, можно достигнуть еще большей степени извлечения.

Очень часто для характеристики процесса экстракции пользуются константой экстракции. Константа экстракции  $K_{эк}$  — это константа равновесия реакции распределения. Так, алюминий можно экстрагировать из водного раствора хлороформным раствором 8-гидроксихинолина.



Константа экстракции равна

$$K_{эк} = \frac{[\text{AlOХ}_3]_o [\text{H}^+]_в^3}{[\text{Al}^{3+}]_в [\text{НОХ}]_o^3} \quad (27.8)$$

Константу экстракции используют для расчетов. Зная значения констант экстракции для разных элементов, можно найти условия количественного разделения двух элементов, например железа и алюминия, при извлечении хлороформным раствором 8-гидроксихинолина и т. д.

Степень извлечения, коэффициент распределения, константы экстракции, константы распределения зависят, естественно, от характера соединения, в виде которого его извлекают, а также от типа органического разбавителя. Для экстракции применяют органические разбавители, которые практически не смешиваются с водой или взаимная растворимость которых (разбавителя в воде и воды в разбавителе) очень ограничена. Органические разбавители часто реагируют с экстрагирующими соединениями, образуя с ними более или менее устойчивые соединения — сольваты. Образование сольватов облегчает процесс экстракции и приводит к более полному переходу вещества в органическую фазу. Различают инертные и активные разбавители. Инертные разбавители или совсем не сольватируют экстрагирующееся соединение,

или их способность к сольватации выражена очень слабо. К инертным разбавителям относятся углеводороды или производные углеводородов — бензол  $C_6H_6$ , толуол  $C_6H_5CH_3$ , тетрагидрид углерода  $CCl_4$ , хлороформ  $CHCl_3$ , нитробензол  $C_6H_5NO_2$ , хлорбензол  $C_6H_5Cl$  и др. К активным разбавителям принадлежат, как правило, органические разбавители, содержащие кислород: спирты (бутанол  $C_4H_9OH$  и др.), простые эфиры (диэтиловый эфир  $C_2H_5OC_2H_5$ ), кетоны [циклогексанон  $(CH_2)_5CO$ , пентанон  $(C_2H_5)_2CO$ , метилэтилкетон  $CH_3COC_2H_5$ ], сложные эфиры [этилацетат  $CH_3COOC_2H_5$ , бутилацетат  $CH_3COOC_4H_9$ , трибутилфосфат  $O=P(OH)(OC_4H_9)_2$ , дибутилфосфат  $O=P(OC_4H_9)_3$  и др.]].

Способность к сольватации часто обусловлена образованием водородных связей между атомами кислорода разбавителя и атомами водорода экстрагирующегося соединения.

В практическом отношении важное значение имеет плотность разбавителя. По этому признаку различают две группы разбавителей: легкие и тяжелые. К тяжелым разбавителям относят тетрагидрид углерода  $CCl_4$ , хлороформ  $CHCl_3$ , плотность которых равна соответственно 1,59 и 1,49, и др. К легким разбавителям относят бензол, диэтиловый эфир, изоамиловый спирт  $(CH_3)_2CH(CH_2)OH$ , плотность которых равна соответственно 0,88; 0,71; 0,81.

Для экстракции удобнее применять тяжелые разбавители. Они находятся под слоем водного раствора, и поэтому экстракт легко отделить от водного раствора, что представляет определенное преимущество при повторных экстракциях. Тяжелые разбавители, находящиеся под слоем водного раствора, меньше испаряются и не отравляют атмосферу своими парами.

Многие органические разбавители токсичны; поэтому при экстракции необходимо соблюдать меры предосторожности. Следует также иметь в виду огнеопасность многих разбавителей. Так, диэтиловый эфир очень легко воспламеняется, при работе с ним нельзя применять для нагревания электрические плитки или газовые горелки.

### § 3. ТИПЫ ЭКСТРАГИРУЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ

Ниже приведена классификация соединений, в виде которых элементы могут переходить в органическую фазу. Эти соединения отличаются не только по своему химическому составу, но также по механизму их образования и перехода в слой органического растворителя. Одни из них заранее существуют или преимущественно образуются в водном растворе, и поэтому для их извлечения пользуются, как правило, чистыми растворителями. Другие, наоборот, образуются в процессе самой экстракции за счет взаимодействия находящегося в органической фазе реагента с катионами металлов, содержащимися в водном растворе. К первому типу соединений принадлежат простые вещества с ковалентной связью и кислоты. Основными представителями второго типа являются хелатные (внутрикомплексные) соединения и ионные ассоциаты.

**Простые вещества с ковалентной связью.** К этому типу относят, например, молекулы иода  $I_2$ , галогениды германия  $GeCl_4$ , сурьмы  $SbCl_3$ , мышьяка  $AsCl_3$ , ртути  $HgCl_2$ ,  $HgI_2$ . Так, обнаружение иодидов в качественном анализе основано на их окислении до свободного иода и экстракции последнего бензолом или тетрахлоридом углерода; экстракт окрашен в интенсивно-желтый цвет. Тетрахлорид германия экстрагируют для его отделения от циркония, мышьяка и некоторых других элементов. Примеси в трихлориде мышьяка определяют в водном растворе после предварительного извлечения  $AsCl_3$  бензолом. Известно много других примеров использования таких соединений для экстракционного разделения и определения элементов.

**Кислоты.** Извлекают минеральные, комплексные и гетерополиоксикислоты. Минеральные кислоты ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ) экстрагируются активными (полярными) растворителями: спиртами, кетонами, простыми и сложными эфирами.

Комплексные кислоты, или ацидокомплексы, — соединения, образующиеся в водном растворе при взаимодействии катионов многих металлов ( $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Sb^V$  и др.) с анионами галогенидных кислот. Экстрагируются соединения типа  $HFeCl_4$ ,  $HInI_4$ ,

$\text{HSbCl}_6$  преимущественно кислородсодержащими разбавителями.

Большой теоретический и практический интерес представляет экстракция железа в виде  $\text{HFeCl}_4$  из 6 М раствора хлороводородной кислоты диэтиловым эфиром. Железо можно отделить таким способом от никеля и некоторых других элементов. На примере этого соединения был выяснен механизм экстракции. В отсутствие воды экстракции почти нет, из чего следует, что вода играет какую-то роль в процессе извлечения. Доказан так называемый гидратно-сольватный механизм, по которому в состав экстрагирующегося соединения входят не свободные протоны, а  $\text{H}_3\text{O}^+$  (и более сложные образования), сольватированные молекулами органического разбавителя — эфира.

Гетерополиоксиды мышьяка  $\text{H}_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ , фосфора  $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ , кремния  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$  наиболее часто применяют в анализе. Внутренняя сфера комплексов может содержать вместо групп  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  аналогичные группы  $\text{W}_3\text{O}_{10}$  или и те, и другие вместе. Экстракцию применяют при определении примесей As, P и Si и некоторых других элементов, образующих гетерополиоксиды, в разнообразных материалах — в сталях, чугунах и т. д. Известен экстракционный метод разделения фосфора, мышьяка и кремния, основанный на различной растворимости гетерополиоксидов в органических разбавителях и их смесях. Смесь бутанола и хлороформа извлекает из водного раствора только фосфорномолибденовую кислоту  $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ . Далее экстрагируют из водного раствора смесью бутанола и этилацетата  $\text{H}_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$  и  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ . Затем прибавляют к экстракту хлороформ; при этом кремнемолибденовая кислота переходит в водный раствор, а мышьякомolibденовая остается в экстракте.

**Хелатные (внутрикомплексные) соединения.** В большинстве случаев они представляют собой продукты взаимодействия катионов металлов с разнообразными органическими реагентами, содержащими солеобразующие группировки атомов: —OH, —COOH, =NOH и др. Продукты взаимодействия, как правило, очень мало растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических разбавителях; нередко сами органические реагенты также лучше растворяются в

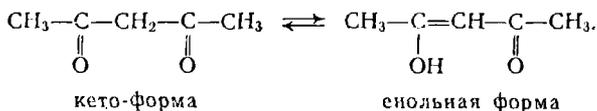


Существует очень много органических реагентов различных классов, образующих с катионами металлов экстрагирующиеся внутрикомплексные (хелатные) соединения. Эти реагенты содержат самые разнообразные функционально-аналитические группировки с донорно-активными атомами кислорода, серы, азота, например  $\beta$ -дикетоны (ацетилацетон и др.), 8-гидроксихинолин и его производные, оксимы (диметилглиоксим и др.), нитрозофенолы (1-нитрозо-2-нафтол и др.), гидроксамовые кислоты (N-бензоил-N-фенилгидроксиламин и др.), азосоединения [1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и др.], серосодержащие реагенты (8-меркаптохинолин, дитиокарбаминаты, ксантогенаты).

Рассмотрим механизм образования хелатных соединений в процессе экстракции некоторыми реагентами.

Ацетилацетон представляет собой бесцветную жидкость, хорошо смешивающуюся с хлороформом, бензолом и тетрахлоридом углерода. Он достаточно хорошо растворим в воде, но хорошо распределяется в органическую фазу — его константа распределения между хлороформом и водой равна 25.

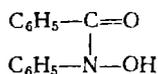
Ацетилацетон существует в кето- и енольной формах, между которыми устанавливается равновесие



Катионы металлов реагируют с енольной формой реагента, замещая водород оксигруппы и образуя координационную связь с карбонильным кислородом; при этом катион металла входит в шестичленный цикл.

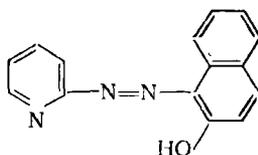
Ацетилацетон образует хелатные соединения более чем с 50 металлами. Разделение элементов экстракцией ацетилацетоном основано на регулировании pH водного раствора и использовании маскирующих агентов. Его применяют, например, для экстракционно-фотометрического определения бериллия в присутствии многих других элементов, которые маскируют ЭДТА.

## N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин



белый порошок, очень мало растворимый в воде, но хорошо растворимый в хлороформе: константа распределения между хлороформом и водой равна 214. Комплексы образуются за счет замещения катионом металла атомов водорода оксимной группы и координационной связи с кислородом карбонильной группы; металл находится в пятичленном кольце. Комплексы титана, ванадия, ниобия; церия, урана, молибдена, кобальта, никеля, железа, меди окрашены, поэтому экстракты можно использовать для фотометрического определения этих элементов. Экстракция основана на регулировании pH. Так, ниобий экстрагируется даже из 3—6 M серной кислоты, железо при pH = 2—3, кобальт при pH = 10 и т. д.

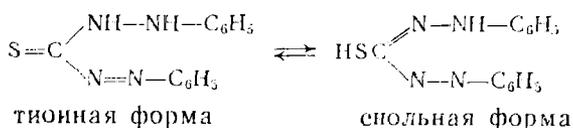
### 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)



оранжево-красный порошок, практически нерастворим в воде, растворяется в хлороформе, этаноле, других органических разбавителях, эти растворы желтого цвета. Образует хелатные соединения красного цвета со многими металлами, которые замещают водород оксигруппы и координационно связываются с азотом азогруппы. Металл замыкает пятичленный цикл. Можно применять для экстракционно-фотометрического определения кадмия, кобальта, никеля, палладия, урана и многих других элементов.

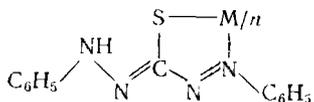
Дифенилтиокарбазон (дитизон) представляет собой фиолетово-черные иглы, практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в хлороформе, раствор окрашен в зеленый цвет. Существует в двух тауто-

мерных формах: в кето- и енольной форме, которые находятся в равновесии



С катионами металлов реагирует енольная форма.

Структура комплексов металлов с дитизоном имеет следующую формулу



Металл входит в пятичленный цикл, связываясь координационно с азотом и замещая водород сульфгидрильной группы реагента.

Дитизон реагирует с ионами многих элементов, преимущественно с теми, которые имеют сродство к сере и азоту. Его применяют в основном для экстракционно-фотометрического определения ртути, серебра, золота, меди, свинца, цинка.

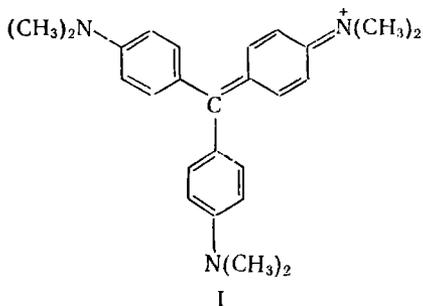
**Ионные ассоциаты.** Ионные ассоциаты представляют собой соли, образованные крупными катионами и крупными анионами. Ионные ассоциаты — это такие сочетания ионов с противоположными зарядами, между которыми нет молекул растворителя, в случае водных растворов отсутствует гидратация катиона и аниона. Ионные ассоциаты в отличие от образующих их ионов электронейтральны, способны сольватироваться органическими разбавителями и переходить в органическую фазу.

К числу крупных катионов, образующих ионные ассоциаты, относятся, например, следующие:

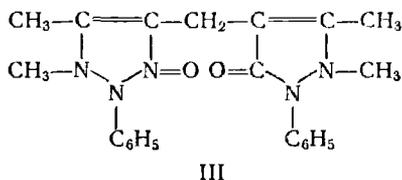
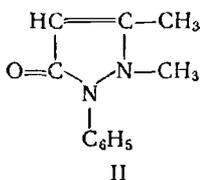
катионы тетрафениларсония  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ , тетрафенилфосфония  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ , трибутиламина  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}^+$  и другие аналогичные катионы;

комплексные катионы металлов, например фенантролинат железа  $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$  и др.;

катионы основных красителей, например катион кристаллического фиолетового (I)

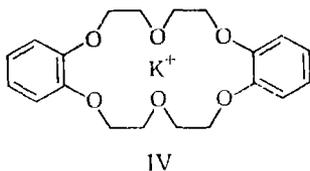


катионы некоторых органических оснований, таких как антипирин (II), диантипирилметан (III) и др.,



молекулы этих соединений способны в кислых растворах протонизироваться — присоединять ионы водорода к атомам кислорода карбонильных групп, образуя крупные катионы  $\text{AH}^+$ , где А — молекула II или III;

комплексные катионы щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов с макроциклическими лигандами, например с дибензо-18-краун-6 и др. Так, ионы калия способны реагировать с названным краун-эфиром с образованием крупного катиона (IV)



в котором ион калия связан с атомами кислорода макроциклического краун-эфира силами нон-диполь-

ного взаимодействия. Существует много других аналогичных макроциклических лигандов, у которых атомы кислорода замещены атомами серы, азота, а в боковой цепи остатки бензола замещены разнообразными другими радикалами.

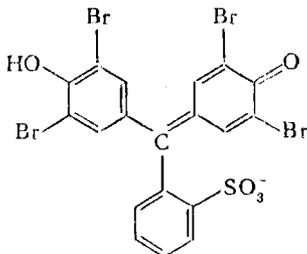
Краун-эфиры отличаются селективностью — наиболее прочные комплексы образуются, если радиус катиона соответствует размеру полости макроцикла. Так, дибензо-18-краун-6 реагирует преимущественно с ионами калия и в значительно меньшей степени — с ионами натрия или рубидия, радиусы которых заметно отличаются от диаметра полости краун-эфира.

Перечисленные и многие другие крупные катионы аналогичного состава способны сочетаться с крупными анионами, образуя экстрагирующиеся ионные ассоциаты. К таким крупным анионам относятся, например, следующие.

Крупные однозарядные анионы неорганических кислот —  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  и другие, образующие экстрагирующиеся ионные ассоциаты с катионами тетрафениларсония, с фенантролином железа и др.

Анионы комплексных кислот — анионы ацидокомплексов типа  $\text{HFeCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$ ,  $\text{HSbCl}_6$ , которые сочетаются, например, с катионами основных красителей. Так, ионный ассоциат  $\text{SbCl}_6^-$  с катионом I хорошо экстрагируется бензолом и используется для качественного обнаружения и количественного фотометрического определения сурьмы.

Анионы трифенилметановых и некоторых других красителей, например анионы бромфенолового синего



способны сочетаться с катионами IV; образуется ионный ассоциат, который применяют для отделения калия от других элементов и для его последующего спектрофотометрического определения в экстракте.

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ****§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Хроматография — это метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении их между двумя несмешивающимися фазами — подвижной и неподвижной. При контакте с поверхностью неподвижной фазы (НФ) компоненты смеси распределяются между подвижной (ПФ) и неподвижной фазами в соответствии с их свойствами (адсорбируемостью, растворимостью или др.). Устанавливается динамическое равновесие, вследствие чего молекулы разделяемой смеси часть времени находятся в НФ, а часть — в ПФ. Вдоль хроматографической системы движутся только те молекулы, которые находятся в ПФ. Разные вещества обладают различным сродством к подвижной и неподвижной фазам. Вещество, сильнее взаимодействующее с НФ, будет медленнее двигаться через хроматографическую систему по сравнению с веществом, слабее взаимодействующим с этой фазой.

Для разделения разных молекул неподвижная фаза должна обладать хотя бы одним из четырех основных свойств: 1) физически сорбировать вещества, находящиеся в ПФ; 2) химически сорбировать вещества, находящиеся в ПФ; 3) растворять разделяемые вещества; 4) иметь пористую структуру и поэтому удерживать одни вещества и не задерживать другие, в зависимости от их размеров или формы.

Сорбция — это поглощение вещества (сорбата) твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Различают адсорбцию — концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (адсорбента) и абсорбцию — поглощение вещества или газовой смеси объемом твердого тела или жидкости.

Если неподвижной фазой является жидкость и анализируемое вещество способно в ней растворяться, то оно распределяется между подвижной и неподвижной фазами. Такая хроматографическая система является распределительной. В том случае, когда НФ — твердое вещество, способное адсорбировать определяемое вещество, хроматографию называют ад-

Таблица 28.1. Основные виды хроматографии

Вид	ПФ	НФ	Форма	Механизм распределения
Газовая				
газо-адсорбционная	Газ	Твердая	Колонка	Адсорбционный
газо-жидкостная	Газ	Жидкость	Колонка	Распределительный
Жидкостная				
твердо-жидкостная	Жидкость	Твердая	Колонка	Адсорбционный
жидкостно-жидкостная	Жидкость	Жидкость	Колонка	Распределительный
ионообменная	Жидкость	Твердая	Колонка	Ионный обмен
Тонкослойная	Жидкость	Твердая	Тонкий слой	Адсорбционный
	Жидкость	Жидкость	Тонкий слой	Распределительный
Бумажная	Жидкость	Жидкость	Лист бумаги	Распределительный
Ситовая (гель-проникающая)	Жидкость	Жидкость	Колонка	По размерам молекул

сорбционной. В зависимости от агрегатного состояния фаз, типа взаимодействия и оформления различают виды хроматографии, представленные в табл. 28.1. В зависимости от способа размещения НФ различают колоночную и тонкослойную хроматографию.

В колоночной хроматографии НФ помещают в хроматографическую колонку, представляющую собой трубку определенной длины и внутреннего диаметра. В тонкослойной хроматографии (ТСХ) слой НФ наносит на инертную подложку.

В соответствии с режимом ввода пробы в хроматографическую систему различают фронтальную, элюэнтную и вытеснительную хроматографию. Если растворенную смесь непрерывно вводить в хроматографическую колонку, то в чистом виде можно выделить только одно, наиболее слабо сорбирующееся вещество. Все остальные выйдут из колонки в виде смеси. Этот метод называют фронтальным. В элюэнтном режиме пробу вводят в поток ПФ (элюента). Состав подвижной фазы (элюента) до и после ввода остается неизменным. В процессе движения по колонке

компоненты смеси разделяются на зоны. Эти зоны поочередно выходят из колонки, разделенные зонами чистого элюента. В вытеснительном методе после введения пробы и предварительного разделения слабоактивным элюентом состав элюента меняется таким образом, что он взаимодействует с НФ сильнее каждого из компонентов анализируемой смеси. Вследствие этого новый элюент вытесняет компоненты, которые выходят из колонки в порядке возрастания взаимодействия с НФ. В этом методе зоны отдельных компонентов смешаны.

Наиболее распространен элюентный режим хроматографирования, позволяющий получать в чистом виде все компоненты пробы. В жидкостной хроматографии применяют также изократический и градиентный режимы подачи элюента. В изократическом режиме состав элюента в течение анализа не изменяется, в градиентном режиме состав элюента меняется по определенной программе.

## § 2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ

В 1903 г. русский ботаник М. С. Цвет предложил новый метод разделения сложных смесей веществ, названный им хроматографией (от греческого слова «хроматос» — цвет). Этот метод в соответствии с современной терминологией представлял собой жидкостную адсорбционную хроматографию: на колонке, заполненной карбонатом кальция, разделяли пигменты растений. Подвижной фазой служил петролейный эфир. М. С. Цвет создал проявительный вариант хроматографии и заложил основы многоступенчатого сорбционного разделения сложных смесей, развил фронтальный вариант, связал все виды хроматографии единой теорией, впервые четко показал сложный характер взаимодействия в системе сорбат — сорбент — растворитель и предложил способы смещения сорбционных равновесий. Однако предложенный метод практически не развивался до 30—40-х годов.

В 1927 г. Брандт применил колонку, наполненную ионообменником (цеолитом) для определения сульфат-иона. Так же как работа М. С. Цвета, эта работа не привлекла к себе внимания. Только с появлением новых синтетических ионообменников началось широ-

кое применение ионного обмена в аналитической химии.

Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер в 1938 г. разработали новый вид хроматографии, названный тонкослойной хроматографией. Ими были разделены алкалоиды, экстрагированные из лекарственных растений на оксиде алюминия, нанесенном на стекло.

Отправной точкой бурного развития многих методов хроматографического анализа является работа лауреатов Нобелевской премии А. Мартина и Р. Синджа. Ими был предложен и разработан метод распределительной хроматографии (1941 г.). Для описания размывания хроматографической зоны они использовали модель теоретических тарелок, применявшуюся ранее в теории дистилляции. В 1946 г. Р. Синдж предложил метод жидкостной хроматографии с липофильной неподвижной фазой, известный сейчас как жидкостная хроматография на обращенной фазе.

В 1952 г. А. Мартином и Л. Джеймсом были получены первые результаты в области газо-жидкостной хроматографии. Эти работы вызвали огромное число исследований, направленных на развитие метода газовой хроматографии. За короткое время были усовершенствованы конструкции систем ввода проб, созданы чувствительные детекторы. Метод газовой хроматографии — первый из хроматографических методов, получивший инструментальное обеспечение. Видное место в области теории и практики газовой хроматографии занимают работы советских ученых: Н. М. Туркельтауба, А. А. Жуховицкого, К. В. Чмутова, А. В. Киселена, К. И. Сакодынского, В. Г. Березкина, О. Г. Ларионова, М. С. Видергауза, Я. И. Яшина.

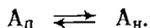
Создание капиллярной газовой хроматографии позволило значительно увеличить эффективность газохроматографического метода. Впервые разделение на капиллярной колонке осуществлено Голеем в 1956 г. Современный газовый хроматограф с капиллярной колонкой часто сочетается с масс-спектрометром, применяемым в качестве детектирующего устройства.

Начиная с 70-х годов, происходит бурное развитие жидкостной хроматографии. Созданы новые сорбенты и высокопроизводительное оборудование,

позволяющие анализировать сложнейшие смеси, содержащие десятки и сотни различных веществ. В настоящее время современная жидкостная колоночная хроматография является одним из наиболее интенсивно развивающихся методов аналитической химии.

### § 3. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХРОМАТОГРАФИИ

В любой хроматографической системе происходит обратимый переход молекул вещества А из ПФ в НФ:



Процесс описывается константой равновесия или коэффициентом равновесного распределения:

$$K = \frac{[A_{\text{н}}]}{[A_n]} = \frac{m_{\text{н}}}{m_n} \frac{V_n}{V_{\text{н}}} = k' \frac{V_n}{V_{\text{н}}}, \quad (28.1)$$

где  $m_n$  и  $m_{\text{н}}$  — количество вещества в подвижной и неподвижной фазах;  $V_n$  и  $V_{\text{н}}$  — объемы подвижной и неподвижной фазы;  $k'$  — коэффициент емкости.

Между значением  $k'$  и временем выхода (удерживанием) соответствующей зоны из колонки существует зависимость:

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0}, \quad (28.2)$$

где  $t_R$  — время удерживания компонента А;  $t_0$  — время выхода вещества, не взаимодействующего с НФ (мертвое время).

Время удерживания зависит от скорости потока элюента, поэтому в колоночной хроматографии пользуются также такой характеристикой, как объем удерживания  $V_R$ :

$$V_R = t_R v.$$

где  $v$  — объемная скорость элюента.

Аналогично уравнению (28.2)

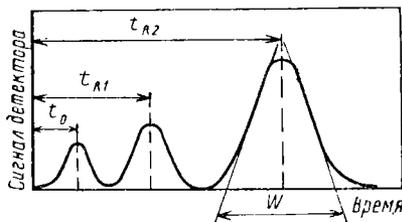
$$k' = \frac{V_R - V_0}{V_0},$$

где  $V_0 = V_{\text{н}}$  — объем ПФ в колонке (мертвый объем).

Удерживание в любом хроматографическом процессе описывается уравнением:

$$V_R = V_{\text{н}} + KV_{\text{н}}. \quad (28.3)$$

Рис. 28.1. Параметры хроматограммы



Хроматографический процесс характеризуется зависимостью концентрации вещества в элюенте от времени хроматографирования (объема элюента) (рис. 28.1).

Различие во временах удерживания компонентов характеризует селективность системы  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{K_2}{K_1}. \quad (28.4)$$

Таким образом,  $\alpha$  равно отношению коэффициентов равновесного распределения или коэффициентов емкости двух компонентов и является мерой термодинамического различия в их распределении:

$$\Delta(\Delta G^0) = -RT \ln \alpha, \quad (28.5)$$

где  $\Delta(\Delta G^0)$  — различие в свободной энергии сорбции для двух компонентов.

В процессе движения по колонке зона вещества вследствие диффузии размывается, что сказывается на ширине пиков. Ширина пиков определяется эффективностью хроматографической системы. В качестве меры размывания хроматографической полосы используют параметр, имеющий размерность длины и называемый «высота, эквивалентная теоретической тарелке» (ВЭТТ),  $h$ :

$$h = \frac{L}{16} \left( \frac{W}{t_R} \right)^2, \quad (28.6)$$

где  $L$  — длина колонки;  $W$  — ширина пика.

В хроматографии, как и в дистилляции, используют параметр  $N$  — число теоретических тарелок:

$$N = \frac{L}{h} = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2, \quad (28.7)$$

а также число эффективных тарелок  $N_{эфф}$ :

$$N_{эфф} = 16 \left( \frac{t_R - t_0}{W} \right)^2 = \left( \frac{k'}{1 + k'} \right)^2 N. \quad (28.8)$$

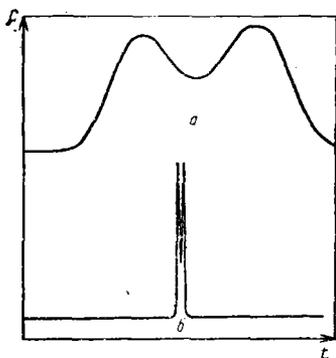


Рис. 28.2. Хроматографическое разделение с высокой селективностью и низкой эффективностью (а), с высокой эффективностью и низкой селективностью (б)

Чем меньше ВЭТТ, тем уже пик, тем эффективнее система и большее количество компонентов можно разделить на колонке. Степень разделения двух хроматографических по-

лос количественно можно описать при помощи параметра разрешения  $R_S$ :

$$R_S = 2 \left( \frac{t_{R_1} - t_{R_2}}{W_1 + W_2} \right). \quad (28.9)$$

Если  $R_S = 1$ , то перекрытие полос составит только 2%. При  $R_S < 0,8$  разделение, как правило, неудовлетворительное. Выразив величины, входящие в уравнение (28.9), через другие хроматографические параметры, можно получить важнейшее уравнение хроматографии:

$$R_S = \frac{1}{4} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k_2'}{1 + k_2'} \right) (N_2)^{1/2}, \quad (28.10)$$

или

$$R_S = \frac{1}{4} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) (N_{эфф})^{1/2}, \quad (28.11)$$

Индекс 2 относится ко второму компоненту.

На основании этого уравнения, при неудовлетворительном разделении компонентов, всегда можно определить лимитирующий параметр, нуждающийся в улучшении. Из приведенного выражения (28.10) видно, что нецелесообразно увеличивать значение коэффициента емкости более 5—6. Увеличение продолжительности анализа в этом случае не приводит к заметному улучшению разрешения.

На рис. 28.2, а приведена хроматограмма, анализ которой по уравнению (28.10) показывает, что причиной неполного разрешения является низкая эффективность хроматографической системы. Разделение

с высокой эффективностью показано на рис. 28.2, б. Значительным резервом улучшения разделения в этом случае является увеличение числа теоретических тарелок  $N$ . Этого можно достигнуть либо увеличением длины колонки, либо повышением ее эффективности, т. е. уменьшением ВЭТТ  $h$ . Проблема эффективности является одной из основных в хроматографии.

### *Эффективность хроматографической системы*

При хроматографировании протекают два процесса: разделение веществ и размывание хроматографических зон. Процессы размывания обычно объясняют теорией теоретических тарелок и теорией скоростей. Концепцию теоретических тарелок с успехом применяли при описании процессов в дистилляционной колонке. В 1942 г. Мартин и Синджен использовали эту теорию для описания движения хроматографической зоны. В хроматографической системе одна из фаз находится в движении, и полное равновесие достигается на определенной длине слоя. Эту длину условно называют высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Таким образом, в соответствии с моделью Мартина и Синджен хроматографическую колонку можно представить как ряд дискретных, не прикасающихся узких слоев, или зон «тарелок». На каждой «тарелке» устанавливается равновесное распределение вещества. Движение подвижной фазы приводит к переносу части вещества с одной «тарелки» на следующую и далее. При этом в зоне происходит новое распределение между неподвижным сорбентом и подвижной фазой. В результате перемещения и перераспределения вещество оказывается в нескольких слоях, причем на средних слоях его концентрация будет максимальной. Чем сильнее размывается вещество по нескольким зонам, тем менее эффективна хроматографическая система.

Время удерживания  $t_R$  пропорционально числу теоретических тарелок:

$$t_R = bN, \quad (28.12)$$

где  $b$  — коэффициент пропорциональности.

Несмотря на формальный характер концепции теоретических тарелок в хроматографии, критерии

эффективности, введенные этой теорией (ВЭТТ и число теоретических тарелок), очень удобны для оценки степени размывания и широко используются в различных видах хроматографии.

В соответствии с более строгой теорией скоростей размывания полос в хроматографической системе происходит вследствие трех главных причин: 1) различная скорость движения по слою сорбента зон с различными концентрациями (термодинамическое размывание); 2) диффузия веществ (диффузионное размывание); 3) малая скорость процессов сорбции и десорбции (кинетическое размывание).

**Термодинамическое размывание** происходит в случае нелинейной изотермы сорбции. Изотермой сорбции называют зависимость содержания вещества в сорбенте (на поверхности сорбента) от его концентрации в контактирующем газе или жидкости (при постоянной температуре). Для однородных сорбентов количество адсорбированного вещества  $m$  при небольших его концентрациях на поверхности пропорционально концентрации  $C$  этого вещества в газовой или жидкой фазе:

$$m = KC, \quad (28.13)$$

где  $K$  — константа.

Это состояние соответствует линейной изотерме адсорбции (изотерма Генри) (рис. 28.3, а). При больших концентрациях вещества сорбент полностью насыщается и дальнейшее увеличение концентрации в растворе (газе) не приводит к увеличению количества вещества на поверхности или в объеме сорбента. В этом случае наблюдается выпуклая изотерма (рис. 28.3, б), которая в области малых концентраций переходит в линейную изотерму. В том случае, если анализируемое вещество на поверхности формирует несколько слоев, наблюдается вогнутая изотерма сорбции (рис. 28.3, в).

Для проявления эффекта термодинамического размывания необходимо, чтобы концентрация хроматографируемого вещества соответствовала нелинейному участку изотермы сорбции. Для выпуклой изотермы с повышением концентрации константа  $K$  уменьшается и, следовательно, скорость продвижения зон с большими концентрациями будет превышать ско-

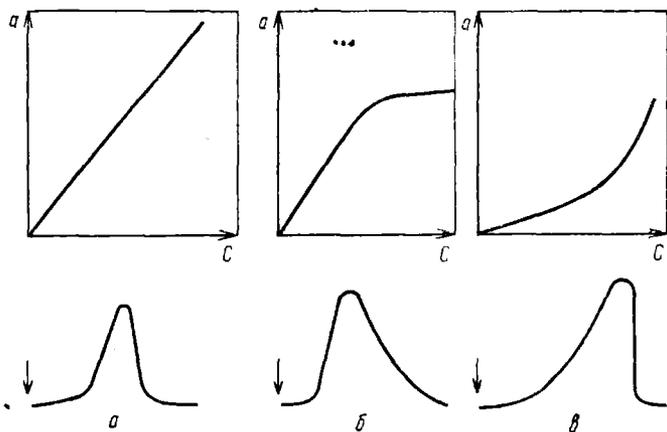


Рис. 28.3. Размывание полос для различных типов изотерм

рость движения зон с малыми концентрациями. Такой характер изотермы может объясняться энергетической неоднородностью сорбента. Сорбент имеет на поверхности адсорбционные центры различной активности, причем концентрация этих центров меньше, чем количество сорбируемых молекул. Скорость движения молекул, адсорбирующихся на более активных центрах, будет меньше, что приводит к появлению у хроматографического пика так называемого хвоста (см. рис. 28.3, б). В случае вогнутой изотермы у хроматографического пика имеется растянутый передний фронт и резкий задний (см. рис. 28.3, в). Причиной этого может быть взаимодействие при высоких концентрациях молекул сорбируемого вещества между собой. В этом случае их взаимодействие с сорбентом уменьшается и зоны с большей концентрацией вещества двигаются с большей скоростью.

При проведении анализа методом хроматографии необходимо создать условия, исключающие термодинамическое размывание. Для этой цели используют сорбенты с однородной поверхностью и имеющие большой линейный участок концентраций на изотерме сорбции; кроме того, стремятся, чтобы содержание хроматографируемых веществ укладывалось в этот участок изотермы.

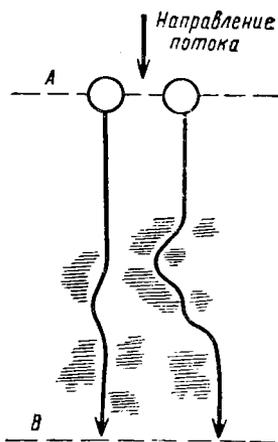


Рис. 28.4. Траектории движения двух молекул растворенного вещества в процессе элюирования

**Диффузионное размывание** обусловлено вихревой и продольной диффузией. Влияние этих процессов определяется скоростью потока, размером частиц наполнителя колонки и толщиной неподвижного слоя.

Продвижение молекул вдоль колонки характеризуется множеством траекторий, чем обусловлена вихревая диффузия. Как видно из рис. 28.4, каждая молекула

имеет свою длину пробега, этим объясняется различное время пребывания в колонке одного и того же вещества. Поэтому разные молекулы выходят из колонки с некоторым интервалом времени, что приводит к размытости полосы элюирования. Вихревая диффузия не зависит от скорости потока, но в сильной мере зависит от однородности наполнителя колонки и размеров частиц. Поэтому тщательное заполнение колонки приводит к минимуму, размывания зоны за счет вихревой диффузии.

В центральной части полосы всегда создается большая концентрация молекул вещества, и поэтому происходит миграция молекул от центра с большей концентрацией в других направлениях, где концентрация этого вещества меньше. Этим объясняется продольная диффузия, которая наблюдается в обеих фазах и приводит к дальнейшему размыванию полосы. В случае газообразной подвижной фазы продольная диффузия имеет наибольшее значение, так как скорость диффузии в газах на несколько порядков выше, чем в жидкостях. Диффузия возрастает во времени, в связи с этим снижение скорости потока приводит к повышению скорости размывания.

**Кинетическое размывание** происходит вследствие того, что скорость потока, как правило, велика, поэтому между фазами не успевают установиться истинное равновесие. Так, на фронте зоны, где подвижная

фаза соприкасается со свежими частями стационарной фазы, равновесие устанавливается не мгновенно, поэтому растворенное вещество переносится на большее расстояние вниз по колонке, чем можно было бы ожидать при равновесных условиях. В конце зоны растворенное вещество соприкасается со свежими порциями подвижной фазы, но перенос молекул вещества происходит во времени, поэтому хвост зоны удлиняется. Таким образом, эти процессы приводят к суммарному эффекту, и на хроматограмме наблюдается размывание обоих концов зоны растворенного вещества.

Уменьшение скорости потока приводит к более полному достижению равновесия, а значит, и к уменьшению неравновесной массопередачи. Приближение к истинному равновесию происходит также с уменьшением размера каналов, через которые проникает подвижная фаза, что обеспечивает быструю диффузию молекул к стационарной фазе. По той же причине слои закрепленной на стационарной фазе жидкости должны быть как можно тоньше.

**Влияние параметров колонки на размывание зоны.** Наиболее простым теоретическим уравнением, дающим лишь приблизительное соотношение между скоростью потока  $v$  и высотой  $h$ , эквивалентной теоретической тарелке, является уравнение Ван-Деемтера:

$$h = A + \frac{B}{v} + C, \quad (28.14)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — константы, характеризующие вихревую, продольную диффузию и массопередачу соответственно.

Величина  $A$  связана с размерами частиц, их геометрией и плотностью заполнения колонки стационарной фазой. На первый взгляд величина  $A$  не зависит от скорости потока; однако более глубокое исследование показывает, что эта величина сложным образом зависит и от скорости потока.

Продольная диффузия определяет второе слагаемое  $B$  уравнения, которое обратно пропорционально скорости потока. Константа  $B$  связана с коэффициентом диффузии молекул в подвижной фазе  $D$ :

$$B \approx 1,40D.$$

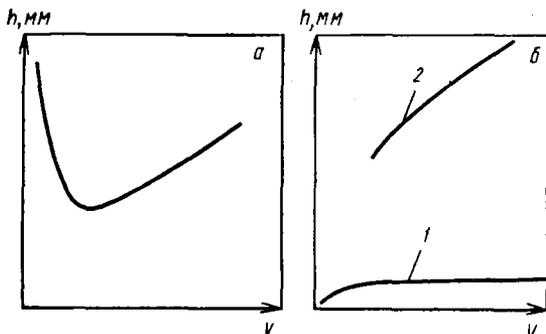


Рис. 28.5. Кривые, характеризующие зависимость размывания полосы от линейной скорости потока в ГХ (а) и ЖХ (б):

1 — мелкие частицы 5–15 мкм; 2 — крупные частицы 50–100 мкм

Член  $S$  определяется недостаточной скоростью массопереноса и возникающей вследствие этого неравновесностью хроматографического процесса. Причинами этого могут быть медленная диффузия в неподвижной жидкой фазе, медленная адсорбция или десорбция с поверхности. В случае газо-жидкостной хроматографии постоянная  $S$  зависит от толщины неподвижного слоя жидкости, коэффициента диффузии растворенного вещества в этой жидкости и объема жидкости по сравнению с объемом подвижной фазы. Наибольшее влияние, по-видимому, оказывает толщина неподвижного слоя жидкости. Заметное повышение эффективности наблюдается на колонках с очень тонкими слоями жидкой фазы. Достижению равновесия способствует высокая температура и низкая вязкость растворителя. В общем случае зависимость ВЭТТ от  $v$  для газовой и жидкостной хроматографии имеет вид, представленный на рис. 28.5.

Для каждой колонки в ГХ имеется своя оптимальная скорость потока ПФ (газа-носителя); в ЖХ с увеличением скорости потока размывание увеличивается тем в большей степени, чем больше диаметр используемых частиц сорбента. В случае малых частиц увеличение линейной скорости незначительно сказывается на ширине полосы.

### Селективность хроматографической системы

Одной из основных проблем хроматографии является обеспечение достаточной селективности разделения  $\alpha$ . Когда  $\alpha = 1$ , разрешение равно нулю [см. уравнение (28.4)] независимо от числа теоретических тарелок в колонке. Из характера функции  $\alpha$  [см. уравнение (28.10)] видно, что небольшие изменения  $\alpha$  могут приводить к большим изменениям величины  $R_S$ . В табл. 28.2 показано число эффективных теоретических тарелок, необходимое для достижения определенного разрешения  $R_S$ . Как видно из таблицы, при приближении  $\alpha$  к 1 требования к эффективности хроматографической системы резко возрастают.

На рис. 28.2, б представлена хроматограмма, анализ которой на основании уравнения (28.10) позволяет сделать вывод о необходимости изменения такого хроматографического параметра, как селективность. Хроматограмма соответствует выходу веществ, имеющих значительные коэффициенты емкости. Пики узкие, система достаточно эффективна. В этом случае для достижения большего разрешения необходимо изменить условия так, чтобы увеличилось значение  $\alpha$ . Для целенаправленного изменения селективности необходима информация о закономерности взаимодействия анализируемых компонентов с сорбентом и ПФ.

В общем случае в хроматографии наблюдаются взаимодействия: вещество — НФ, вещество — ПФ, НФ — ПФ. Различие в первых двух взаимодействиях для анализируемых веществ определяет различие в скоростях их движения по колонке, т. е. селективность хроматографической системы. Для газовой хромато-

Таблица 28.2. Число эффективных теоретических тарелок как функция  $\alpha$

$R_S=1$		$R_S=1,5$	
$\alpha$	$N_{эфф}$	$\alpha$	$N_{эфф}$
1,01	160 000	1,01	360 000
1,05	6 800	1,05	15 700
1,10	1 940	1,10	4 360
1,15	940	1,15	2 110
1,20	575	1,20	810

графии два последних взаимодействия, как правило, не сказываются на процессе хроматографирования, в то время как для жидкостной хроматографии имеют значение все три вида.

Для обеспечения высокой селективности необходимо найти такие условия анализа, при которых разделяемые вещества в различной степени будут взаимодействовать с ПФ и НФ.

Протекающие в хроматографической системе взаимодействия можно подразделить на специфические (близодействующие) и неспецифические (дальнодействующие). К неспецифическим, чисто физическим, взаимодействиям способны все растворенные вещества. Эти взаимодействия можно подразделить на дисперсионные и ориентационно-индукционные. Дисперсионные силы имеют в своей основе согласованное движение электронов во взаимодействующих молекулах. Мгновенное распределение заряда, отвечающее мгновенному дипольному моменту одной молекулы, индуцирует дипольный момент у другой молекулы. Взаимодействие этих моментов определяет дисперсионную энергию. Дисперсионные силы действуют между любыми атомами и молекулами. Они особенно сильны у молекул с сопряженными  $\pi$ -электронными системами, например у ароматических углеводородов, вследствие большой подвижности  $\pi$ -электронов. Ориентационные силы возникают между полярными молекулами, имеющими постоянные дипольные моменты. В этом случае происходит притяжение положительно заряженного конца диполя одной молекулы к отрицательно заряженному концу другой молекулы. Индукционные силы возникают в случае поляризации молекулы, имеющей систему легко смещаемых электронов постоянным диполем другой молекулы.

Существенное значение для селективности имеют специфические взаимодействия. К ним относят образование водородных связей, ион-ионное взаимодействие, а также образование комплексных соединений. Умелое использование различий во взаимодействиях веществ с подвижной и неподвижной фазами — основа успешного решения аналитической задачи при помощи хроматографии. Более подробно проблемы селективности будут рассмотрены в разделах, посвященных каждому виду хроматографии.

#### § 4. ЖИДКОСТНАЯ КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В классическом варианте жидкостной колоночной хроматографии (ЖКХ) через хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку диаметром 0,5—5 см и длиной 20—100 см, заполненную сорбентом (НФ), пропускают элюент (ПФ). Элюент движется под воздействием силы тяжести. Скорость его движения можно регулировать имсующимся внизу колонки краном. Пробу анализируемой смеси продвигают в верхнюю часть колонки. По мере продвижения пробы по колонке происходит разделение компонентов. Через определенные промежутки времени отбирают фракции элюента, которые анализируют каким-либо методом, позволяющим измерять концентрации определяемых веществ.

Модернизация аппаратуры, применяемой в классической жидкостной колоночной хроматографии, сделала ее одним из наиболее перспективных и совершенных методов анализа. Он получил название высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЖХ). В настоящее время этот метод является одним из главных методов анализа органических соединений.

Комплект современного оборудования для ВЖХ, как правило, состоит из двух насосов 3, 4 (рис. 28.6), управляемых микропроцессором 5 и подающих элюент по определенной программе. Состав и скорость подачи элюента в ходе анализа может изменяться линейно, экспоненциально или каким-либо образом в зависимости от условий анализа. Для обеспечения высокой скорости анализа насосы создают давление до 40 МПа. Проба вводится через специальное устройство (инжектор) 7 непосредственно в поток элюента. После прохождения через хроматографическую колонку 8 вещества детектируются высокочувствительным проточным детектором 9, сигнал которого регистрируется и обрабатывается микро-ЭВМ 11. При необходимости автоматически в момент выхода пика отбираются фракции.

Колонка представляет собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 2—6 мм и длиной 10—25 см, отполированную внутри. Колонка заполнена частицами сорбента размером 3,5 или 10 мкм обычно сферической формы. Для заполнения через

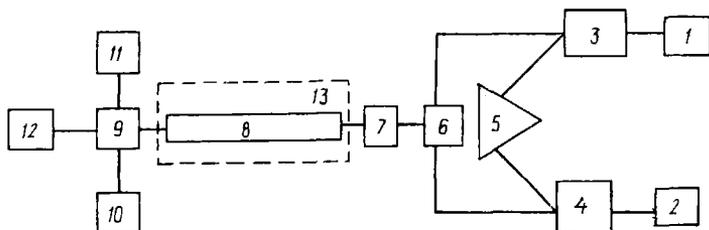


Рис. 28.6. Схема современного жидкостного хроматографа:  
 1, 2—сосуды с элюентами; 3, 4—насосы; 5—контролер; 6—смесительная камера; 7—инжектор; 8—колонка; 9—детектор; 10—регистратор; 11—блок автоматической обработки результатов анализа; 12—коллектор фракций; 13—термостат

колонку прокачивают суспензию сорбента в специально подобранном растворителе под давлением 50—80 МПа. Такие колонки обладают высокой разделяющей способностью (40—150 тысяч теоретических тарелок на 1 м), в сотни раз превышающей аналогичные характеристики обычных открытых колонок.

**Детекторы.** В качестве детекторов в жидкостной хроматографии обычно используют высокочувствительные спектрофотометры, которые позволяют детектировать до  $10^{-10}$  М соединений, поглощающих свет в УФ или видимой части спектра (190—800 нм). В последнее время начали применять высокоскоростные спектрофотометры, регистрирующие спектр в течение 0,01—0,05 с, что весьма ценно при качественной идентификации соединений. Для детектирования неокрашенных веществ можно использовать дифференциальный рефрактометр. При анализе соединений, способных к окислению или восстановлению, применяют электрохимический детектор, по сути представляющий собой миниатюрный полярограф. Используют также флуоресцентные детекторы и детекторы по электропроводности. Последние используют главным образом в ионообменной хроматографии. Для уменьшения размывания хроматографической зоны объемы измерительных ячеек в детекторах сведены к минимуму (1—10 мкл).

**Неподвижные фазы,** применяемые в жидкостной хроматографии, не должны смешиваться с ПФ, должны быть механически и химически устойчивыми в условиях анализа и обеспечивать требуемую селективность и эффективность.

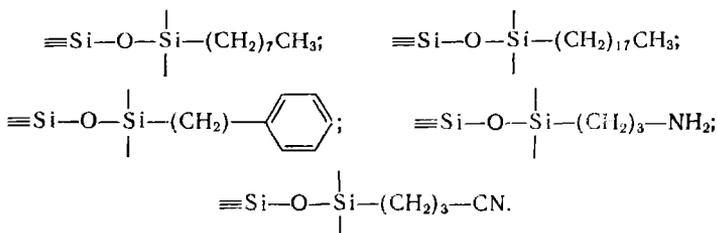
Силикагель — одна из широко используемых НФ (гель кремниевой кислоты с общей формулой  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Силикагель относится к специфическим сорбентам. Адсорбция на нем чаще всего происходит вследствие образования водородных связей адсорбируемого вещества с поверхностными силанольными группами  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ . Естественно, что чем большее количество водородных связей способно формировать вещество, тем сильнее оно удерживается на силикагеле. Для хроматографических целей используют силикагели с площадью поверхности 100—700 м<sup>2</sup>/г. Поверхность силикагеля имеет слабокислый характер (рН = 3—5), в связи с чем соединения основного характера сорбируются на нем лучше, чем на основных сорбентах. Силикагели применяют для разделения различных классов соединений: углеводов, стероидов, спиртов, фенолов, альдегидов, органических кислот, аминов, липидов, комплексных соединений и др.

Оксид алюминия. Поверхность этого сорбента, образованная ионами алюминия и кислорода, способна создавать сильное электростатическое поле, обладающее поляризующим свойством. Вследствие этого на оксиде алюминия соединения, неимеющие системы легко смещаемых электронов (непредельные, ароматические и др.), сорбируются в большей степени, чем на силикагеле. Вода легко адсорбируется на поверхности оксида алюминия. При нагревании до 300—400 °С большая часть адсорбированной воды удаляется. Остается вода, взаимодействующая с поверхностью, в результате чего образуются гидроксильные группы. В такой форме оксид алюминия используют в хроматографии. Различают три вида адсорбционных центров на оксиде алюминия: кислотные, взаимодействующие с веществами, имеющими области с высокой электронной плотностью; основные — адсорбирующие кислоты; электронно-акцепторные, взаимодействующие с легко поляризуемыми ароматическими молекулами.

При хроматографировании на силикагеле и оксиде алюминия очень большое значение имеет количество воды, содержащееся на поверхности этих сорбентов. Для получения воспроизводимых результатов необходимо поддерживать постоянный уровень воды как

на поверхности сорбента, так и в элюенте. При смене элюента требуется довольно продолжительное время для установления равновесия в новой хроматографической системе.

**Модифицированные сорбенты.** В высокоэффективной жидкостной хроматографии подавляющее большинство разделений проводят на модифицированных сорбентах:



Химической модификации подвергают, как правило, только силикагель. Силанольные группы на поверхности силикагеля заменяют на различные органические соединения, что приводит к значительному изменению селективности НФ. В качестве полярных модифицированных сорбентов используют силикагели с привитыми цианопропильными группами  $-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$ , аминопропильными  $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ - и оксипропильными  $-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ -группами. На модифицированных полярных сорбентах значительно быстрее, чем на силикагеле, устанавливается равновесие при переходе от элюента к элюенту, воспроизводимость результатов на них значительно лучше по сравнению с силикагелем. В качестве неполярных модифицированных сорбентов используют силикагели с привитыми этильными ( $\text{C}_2$ ), октильными ( $\text{C}_8$ ), октадецильными ( $\text{C}_{18}$ ) и фенильными радикалами. Эти сорбенты имеют большое сродство к гидрофобным молекулам. Наиболее распространены октадецильные сорбенты с поверхностью  $300-350 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержащие около 20 % углерода. Для ВЖХ используют сорбенты правильной сферической формы с узким распределением по размерам ( $3 \pm 0,5$ ;  $5 \pm 1$ ;  $10 \pm 1 \text{ мкм}$ ) и поверхностью  $200-600 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для обычной колоночной хроматографии используют гораздо более крупные частицы сорбентов ( $50-500 \text{ мкм}$ ) нерегулярной формы.

## § 5. ТВЕРДОЖИДКОСТНАЯ КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Наибольшее развитие получили два варианта твердожидкостной хроматографии: хроматографирование на полярном сорбенте с использованием неполярного элюента (вариант прямой фазы) и хроматография на неполярном сорбенте с использованием полярного элюента — так называемая обращенно-фазовая ВЖХ. В первом варианте основным механизмом, обеспечивающим удерживание и селективность, является образование специфических связей, преимущественно Н-связей, разделяемых веществ с НФ и неспецифических с ПФ. Способность активных частей молекул к взаимодействию с адсорбционными центрами поверхности НФ во многом зависит от пространственной конфигурации молекулы. Следствием этого является возможность хроматографического разделения изомеров (рис. 28.7). Увеличение в молекуле количества функциональных групп, способных к образованию водородных связей, приводит к увеличению удерживания таких веществ. При удлинении алкильной цепи удерживание может уменьшаться, так как специфические взаимодействия вещества — адсорбент остаются примерно одинаковыми, однако возрастает вклад неспецифических взаимодействий элюент — вещество.

Правильный выбор элюента при разделении часто имеет не менее важное значение, чем выбор адсорбента. На данном адсорбенте вещество может удерживаться требуемое время или не удерживаться совсем, в зависимости от свойств элюента. В адсорбционной хроматографии молекулы

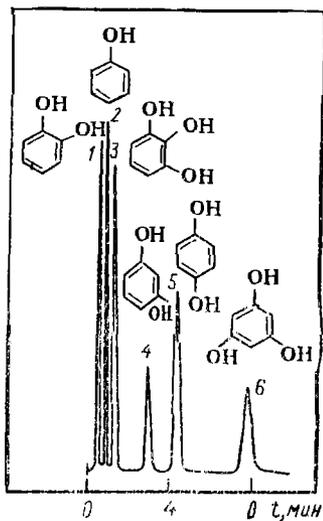


Рис. 28.7. Хроматограмма полиоксibenзолов. Сорбент — силикагель, элюент — гексан, хлороформ, изопропанол (78 : 20 : 2)

элюента конкурируют с молекулами вещества за возможность связаться с активной поверхностью НФ. Чем прочнее связь элюента с адсорбентом, тем эффективнее он вытесняет другие молекулы, уменьшая время их удерживания.

Подвижные фазы в ЖКХ различают по их элюирующей способности. В адсорбционной хроматографии на полярных сорбентах элюирующая сила тем больше, чем полярнее растворитель. Экспериментально установленную последовательность растворителей с возрастающей элюирующей силой называют элюотропным рядом. Элюирующая сила  $\epsilon$ , как правило, возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Чаще всего используют насыщенные углеводороды (гексан, гептан), тетрахлорид углерода, хлороформ, этанол, метанол, воду (растворители расположены в порядке возрастания элюирующей силы). Элюирующую силу можно изменить в необходимых пределах добавлением к растворителю с низкой элюирующей силой более активного растворителя. Элюирующая способность смеси резко возрастает при небольших добавлениях полярного растворителя к неполярному (рис. 28.8). Если различие в элюирующей силе растворителей незначительно, то зависимость близка к линейной. В том случае, если к неполярному элюенту добавляют полярный, способный к образованию водородных связей (спирты, эфиры и др.), удерживание и селективность определяются специфическими взаимодействиями вещество — адсорбент, вещество — элюент и элюент — адсорбент. Эту систему применяют для разделения полярных, сильноудерживаемых соединений. Водородные связи образуются как между сорбентом и веществом, так и между веществом и элюентом, что резко сказывается на хроматографическом поведении соединений. Так, фенол и анилин в элюенте, не способном к образованию Н-связи, выходят в указанной последовательности, а в подвижной фазе, содержащей спирты, порядок противоположный. Это объясняется тем, что анилин, в состав молекулы которого входит аминогруппа  $—NH_2$ , обладает большей способностью к образованию водородных связей с молекулами спирта, чем фенол.

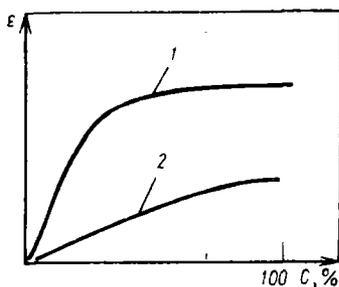


Рис. 28.8. Зависимость элюирующей силы двухкомпонентной ПФ от ее состава (НФ — силикагель):  
1 —  $\text{CCl}_4$  —  $\text{MeOH}$ ; 2 —  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  —  $\text{CCl}_4$

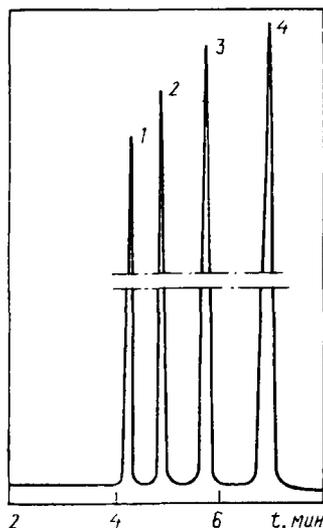


Рис. 28.9. Хроматограмма алкилбензолов, полученная в условиях обращенно-фазовой хроматографии. Сорбент — силикагель с привитыми октадецильными радикалами ( $\text{C}_{18}$ ), 5 мкм; колонка  $4 \times 250$  мм; элюент — ацетонитрил — вода (8 : 3), скорость элюирования 1 мл/мин:

1 — этилбензол; 2 — пропилбензол; 3 — бутилбензол; 4 — пентилбензол

Вещества, очень слабо ( $k' \ll 1$ ) или очень сильно ( $k' > 10$ ) взаимодействующие с полярным адсорбентом, разделить в условиях хроматографии с прямой фазой затруднительно. Такие вещества с успехом могут хроматографироваться в условиях обращенно-фазовой хроматографии (Оф ВЖХ). В этом случае используют сорбенты с неполярной поверхностью. В качестве элюентов применяют воду и водно-органические смеси со спиртами, ацетонитрилом или тетрагидрофураном. Хроматографируемые соединения неспецифически взаимодействуют с гидрофобной НФ. Одним из возможных механизмов удерживания на таких сорбентах является гидрофобное взаимодействие насыщенных углеводородных цепей сорбента с неполярными участками молекул. Полярные функциональные группы ориентированы в элюент и способны к образованию водородных связей с молекулами воды. Увеличение количества гидрофобных радикалов способствует усилению взаимодействия молекулы

с неполярным сорбентом и увеличению удерживания. Вследствие этого в условиях Оф ВЖХ легко разделяются гомологи (рис. 28.9).

Увеличение количества полярных функциональных групп приводит к усилению взаимодействия вещества с ПФ и уменьшению удерживания. Состав элюента оказывает значительное влияние как на удерживание, так и на селективность разделения соединений на неполярных НФ. При увеличении концентрации органического компонента в элюенте время удерживания уменьшается. Как правило, наблюдается линейная зависимость между  $\lg k'$  и концентрацией органического компонента в НФ. Взаимодействие с полярной ПФ при переходе вещества от молекулярной к ионизированной форме резко возрастает, соответственно уменьшается время удерживания. Таким образом, различие в кислотно-основных свойствах соединений может быть основой для их разделения в условиях Оф ВЖХ.

Изменение рН элюента влияет на состояние ионизации слабых кислот и оснований в элюенте и соответственно на их удерживание. Зависимость коэффициента емкости слабой кислоты от рН элюента описывается следующей зависимостью:

$$k' = \frac{k'_0 + k'_i (K_a / [H^+])}{1 + (K_a / [H^+])}, \quad (28.15)$$

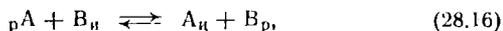
где  $k'_0$  и  $k'_i$  — коэффициенты емкости молекулярной и ионизированной форм, соответственно;  $[H^+]$  — концентрация ионов водорода;  $K_a$  — константа диссоциации кислоты.

При переходе от элюента к элюенту равновесие в условиях Оф ВЖХ устанавливается во много раз быстрее, чем в условиях полярных сорбентов и неводных ПФ. Вследствие этого, а также большего удобства работы с водными и водно-спиртовыми элюентами Оф ВЖХ получила в настоящее время большую популярность. Большинство анализов при помощи ВЖХ производят именно этим методом.

## § 6. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменная хроматография (ИХ) является разновидностью жидкостной хроматографии и в аппаратном оформлении ничем не отличается от дру-

гих видов жидкостной колоночной хроматографии. В основе ионообменной хроматографии лежит процесс ионного обмена. Этот процесс осуществляется между ионами анализируемого образца и подвижными ионами того же знака ионообменника. Такой процесс описывается следующим уравнением:



где индекс «р» относится к фазе растворителя, а «и» — к фазе ионообменника. В отсутствие побочных реакций (гидролиз, полимеризация и т. п.) процесс ионного обмена стехиометричен. В этом основное отличие ионообменной хроматографии от молекулярной адсорбционной и распределительной. Разделение в ионообменной хроматографии основано на различии средства анализируемых ионов к ионам противоположного знака, жестко закрепленным в ионообменнике (ионите). В ИХ такие ионы называются фиксированными, а ионы, компенсирующие их заряд, — противоионами. Именно последние ионы участвуют в ионном обмене: они, как правило, входят в состав подвижной фазы.

Проследим за динамикой ионообменного процесса. При хроматографировании определяемый ион А, введенный с пробой в колонку, будет обмениваться согласно уравнению (28.16) с подвижным противоионом ионита В. Поскольку ионный обмен происходит при непрерывном движении элюента, содержащего ион В, равновесие будет сдвигаться в сторону десорбции иона А. Он будет замещаться на ион В, поступающий теперь из раствора. Таким образом, со временем начнет протекать преимущественно обратная реакция. Ионит вновь восстановится. За это время зона пробы продвинется по колонке, возникнет новое равновесное состояние и т. д. Очевидно, при прохождении через колонку процесс сорбция — десорбция, как и в других видах хроматографии, будет многократно повторяться. Зона ионов с большим средством к фиксированным ионам противоположного знака будет отставать от зоны ионов с меньшим средством. Поскольку подвижная фаза содержит противоион, то после завершения процесса хроматографирования ионообменник возвращается в свое исходное состояние.

**Неподвижная фаза.** Способностью к ионному обмену обладают некоторые минеральные материалы. Среди них цеолиты (анальцит, фозажит, стильбит), глинистые материалы (каолинит, монтмориллонит, слюды, силикаты). Такой способностью обладают также синтетические неорганические иониты (иониты на основе циркония, оксида алюминия), а также специально приготовленные сульфированные угли. Наиболее широкое практическое применение ионообменные смолы состоят как бы из двух частей: матрицы (каркаса), не участвующей в ионном обмене, и ионогенных групп, структурно связанных с матрицей. Такой матрицей чаще всего является сополимер дивинилбензола и полистирола. Дивинилбензол как бы «сшивает» поперечными связями цепи полистирола, что приводит к образованию зерен полимера, пронизанных порами.

Размер пор можно изменять, варьируя соотношение дивинилбензола и полистирола, что определяет также структуру и прочность ионита, способность к набуханию. Это соотношение является характерной величиной — степенью сшивания. Степень сшивания выражается массовым содержанием дивинилбензола. Наименее прочными, легко разрушаемыми потоком ПФ являются иониты со степенью сшивания менее 4 %. Применение ионитов со степенью сшивания выше 12 % затруднительно вследствие медленной массопередачи внутри узких пор таких материалов. Наиболее распространенными являются смолы с 8 % дивинилбензола. Ионный обмен осуществляется по всему объему таких смол.

Недостатком синтетических ионообменников является их малая механическая прочность, что приводит к разрушению частиц ионита при высоком давлении, характерном для ВЖХ. Для уменьшения сопротивления массопереносу и увеличения механической прочности используют поверхностно-пористые смолы, представляющие собой тонкую пленку ионообменника, нанесенного на твердое инертное тело, например на частицы силикагеля. Подобные ионообменники используют преимущественно для разделения органических веществ в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Ионообменники можно разделить на классы в зависимости от ряда обмениваемых ионов.

Катиониты способны к обмену катионов. В зависимости от функциональных групп, участвующих в ионном обмене, катиониты подразделяют на сильнокислотные, содержащие группы  $-\text{SO}_3\text{H}^+$ , среднекислотные с группой фосфорной кислоты  $-\text{PO}_3\text{H}^+$  и слабокислотные с группами слабых карбоновых кислот  $-\text{COO}-\text{H}^+$ . Выпускаемые катиониты могут быть либо в Н-форме, либо в солевой (противоионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

Аниониты способны обменивать анионы. Сильноосновные аниониты содержат четвертичную аммониевую группу  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , средне- и слабоосновные содержат вторичные или третичные протонированные аминогруппы:  $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ ,  $-\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ . Выпускают аниониты либо в ОН-форме (ионообменником является гидроксид-ион), либо в  $\text{Cl}^-$ -форме (солевая форма).

Амфолиты могут обмениваться как с катионами, так и с анионами. Такие диполярные ионообменники можно получить, связывая с матрицей аминокислоты, например аргинин.

Хелатные смолы могут связывать ионы металлов, образуя с ними комплексы различной прочности. Получают такие иониты, вводя в матрицу способные к комплексообразованию функциональные группы. Такими группами могут быть остатки лимонной, винной кислоты, ЭДТА и другие лиганды, образующие лабильные комплексы с ионами многих металлов. Возможно введение в ионит групп, селективно взаимодействующих только с небольшим числом ионов. Например смолы, с группами  $-\text{CH}_2-\text{SH}$  селективно связывают металлы, образующие малорастворимые сульфиды.

Общим свойством всех ионитов является их возможность отделять электролиты от неэлектролитов. Используемые в хроматографическом анализе ионообменники должны обладать следующими свойствами: 1) не растворяться в подвижной фазе; 2) быть устойчивыми к воздействию кислот и оснований; 3) содержать достаточное количество ионогенных групп; 4) обладать достаточной механической прочностью.

Для ионообменников определены ряды селективности ионов, в которых каждый последующий член

ряда обладает бóльшим сродством к ионообменнику (табл. 28.3). В общем случае, большую способность к удерживанию ионообменниками проявляют ионы, заряд и поляризуемость которых больше, а радиус гидратированного иона меньше.

Хроматографическое разделение в открытой колонке занимает много времени. Это является основным недостатком классической колоночной хроматографии. Высокоэффективная жидкостная хроматография лишена этого недостатка. В этом высокопроизводительном методе наиболее широко применяют поверхностно-пористые ионообменники, обладающие рядом преимуществ по сравнению с обычными ионитами: 1) они хорошо выдерживают давление; 2) массопередача в тонком поверхностном слое ионита осуществляется быстро, что обеспечивает установление равновесия за очень короткое время.

Кроме поверхностно-пористых в ВЖХ применяют и объемно-пористые иониты. Частицы должны быть одинаковыми, правильной сферической формы и иметь достаточно жесткую матрицу, способную выдерживать давление без ухудшения эффективности колонки. Обычные иониты способны набухать в водных растворах, поэтому перед заполнением колонок ионит выдерживают в воде несколько часов до набухания.

Важнейшей количественной характеристикой ионитов является их обменная емкость. Полная обменная емкость определяется числом участвующих в обмене групп, приходящихся на 1 г сухого ионита, отмытого от посторонних сорбированных веществ. Емкости выпускаемых ионообменников находятся в пределах 1—10 ммоль·экв/г. Для катионообменников емкость оценивается по числу катионов, для анионитов — по анионам, для амфотерных ионитов — отдельно по ионам двух видов.

Емкость сильнокислотных и сильноосновных ионитов не зависит от рН среды, в которой проходит ионный обмен. Для слабокислотных и слабоосновных ионитов емкость сильно зависит от рН раствора, а также от концентрации и природы обменивающихся ионов. Емкость слабых ионитов определяется числом ионизированных при данной кислотности раствора функциональных групп. Сравнить емкости двух

Таблица 28.3. Ряды селективности ионов для некоторых ионообменников

Вид ионита	Зарядность иона	Ряд селективности ионов		
Катиониты:	сульфокислотные	Однозарядный	$Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Tl^+$	
		Двухзарядный	$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Ra^{2+}$	
	карбоксильный	Однозарядный	$K^+ < Cs^+ < Na^+ < Li^+$	
		Двухзарядный	$Ra^{2+} < Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$	
	фосфорнокислотный	Однозарядный	$Li^+ < Na^+ \leq NH_4^+ \approx K^+ < Rb^+ < Cs^+$	
		Двухзарядный	$Ba^{2+} \approx Sr^{2+} < Mg^{2+} \approx Ca^{2+} < H^+$	
		Однозарядный	$Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$	
		Двухзарядный	$< Ba^{2+} \ll Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$	
	Аниониты:	с четвертичной аммониевой группой	Однозарядный	$F^- < Cl^- < Br^- < I^- < OH^- < F^- < NH_2CH_2COO^- < CH_3COO^- < HCOO^- < H_2PO_4^- < HCO_3^- < Cl^- < NO_2^- < HSO_3^- < CN^- < Br^- < NO_3^- < HSO_4^- < I^- < \text{цитрат-ион} < \text{салицилат-ион}$
			Двухзарядный	$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Pb^{2+} < Ni^{2+} < UO_2^{2+} \ll Cu^{2+} \ll Hg^{2+}$

слабых ионитов можно лишь в строго определенных условиях (кислотность, температура и т. п.). Чем больше обменная емкость, тем большую пробу можно ввести в колонку, не допуская «проскока» ионов. Поэтому одним из видов обменной емкости является емкость до «проскока», определяемая экспериментально по появлению данного иона в вытекающей из колонки подвижной фазе.

**Подвижная фаза.** В ионообменной хроматографии в качестве подвижной фазы применяют водные буферные растворы. Изменяя концентрацию ионов водорода, вид буфера и ионную силу, можно изменять селективность системы. Слабые кислоты и основания находятся в ионизированном состоянии при определенном значении рН среды. Поэтому от концентрации ионов водорода в элюенте зависит, будут участвовать эти соединения в ионном обмене или пройдут через колонку в виде недиссоциированных молекул. Значение рН элюента оказывает влияние и на обменную емкость слабых ионитов, увеличивая либо уменьшая число ионных центров, способных к обмену. На емкость ионита оказывает влияние ионная сила элюента. Присутствие посторонних ионов сдвигает равновесие ионного обмена с участием определяемого иона, в результате чего удерживание этого иона ионообменником уменьшается.

При разделении ионов металла на хелатных смолах, регулируя рН, также можно повысить селективность системы. При повышении кислотности раствора связываться в комплексы с лигандами будут лишь те металлы, которые способны к образованию прочных соединений. Если в состав элюента ввести комплексообразующий реагент, преимущественно взаимодействующий с каким-либо из ионов разделяемой смеси, то этот ион можно вывести из колонки в виде комплекса. В элюенте 0,1 М винной и 0,01 М азотной кислот  $Sb^{V}$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $Ta^{V}$ ,  $Sn^{IV}$ ,  $W^{VI}$  образуют комплексы, в то время как  $Pb^{II}$  и другие катионы металлов тарtratных комплексов в кислой среде не образуют и удерживаются катионообменником.

Различие в прочности образующихся комплексных соединений заметно сказывается на селективности ионообменной хроматографической системы. Редкоземельные элементы  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,

$Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$  взаимодействуют с катионообменником приблизительно одинаково — они имеют равные заряды и близкие ионные радиусы. При добавлении лимонной кислоты в элюент эти ионы можно разделить в виде цитратных комплексов, которые элюируются в порядке уменьшения их прочности.

Очень широко используют ионообменную хроматографию для анализа ионизирующихся органических соединений (кислоты, амины, аминокислоты, компоненты нуклеиновых кислот и т. д.). Для анализа аминокислот созданы автоматические анализаторы, которые в процессе хроматографирования изменяют рН элюента, ионную силу, вводят необходимые реагенты и пр.

## **§ 7. ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ (МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ**

Гель-проникающая хроматография (ГПХ) представляет собой метод разделения молекул, основанный на различии их размеров. Этот метод известен под названием гель-хроматография, эксклюзионная и молекулярно-ситовая хроматография. Последнее название наиболее полно отражает сущность метода, однако в литературе более широко используют термин гель-проникающая хроматография.

В качестве НФ в ГПХ используют частицы, имеющие определенные размеры пор. ПФ служат водные или органические элюенты. Наиболее простое объяснение механизма разделения молекул в ГПХ состоит в том, что молекулы анализируемых веществ распределены между неподвижным растворителем в порах сорбента и растворителем, протекающим через слой НФ. Молекулы, которые имеют размеры, позволяющие им проникать в поры сорбента при движении вдоль колонки, часть времени теряют на пребывание в порах. Молекулы, имеющие размеры, превышающие размер пор, не проникают в сорбент и вымываются из колонки со скоростью движения элюента. Молекулы, которые проникают в поры всех размеров, движутся наиболее медленно. Снижение скорости движения веществ вдоль колонки тем больше, чем в большее количество пор способны диффундировать распределяемые частицы.

Таким образом, при помощи ГПХ можно разделять смеси веществ в зависимости от размеров их молекул. Выход веществ из колонки происходит в порядке уменьшения их молекулярной массы.

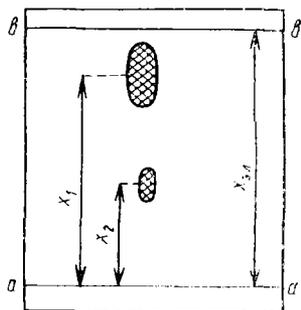
Сорбенты, применяющиеся в ГПХ, имеют различные свойства. Как правило, их подразделяют на мягкие, полужесткие и жесткие гели. К мягким относят гели, приготовленные на основе полисахаридов (крахмал, декстран, целлюлоза). Мягкие гели не устойчивы к давлению и при высоких скоростях движения элюента деформируются. Такие гели невозможно использовать в современной ВЖХ. Полужесткие гели получают сополимеризацией стирола и дивинилбензола (стирогели) или полимеризацией винилацетата. Сорбенты, полученные на основе этих гелей, способны выдерживать высокое давление и применяются в ВЖХ. Такие гели в отличие от гидрофильных мягких могут быть использованы с органическими растворителями. Жесткие гели представляют собой стекла или силикагели, имеющие фиксированные размеры пор. Недостатком этих материалов является их высокая адсорбционная способность. Для подавления активности их предварительно обрабатывают специальными химическими веществами.

ГПХ часто используют для определения молекулярно-массового распределения полимеров и нахождения радиуса частиц. Для этой цели с помощью стандартов полистирола строят градуировочные графики зависимости логарифма молекулярной массы от объема элюирования. При помощи полученной кривой можно определить концентрации частиц определенного размера в анализируемой смеси. Очень широко ГПХ используют в биологии для выделения и очистки полипептидов, белков и других макромолекул.

## § 8. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Тонкослойная хроматография (ТСХ) — вид хроматографии, в которой разделение обеспечивается движением подвижной фазы через нанесенный на подложку тонкий слой сорбента. Продвижение элюента по пластине обеспечивается капиллярными силами. Существует несколько вариантов ТСХ, различающихся способом подачи растворителя. Наиболее

Рис. 28.10. Вид тонкослойной хроматограммы ( $a-a$  — линия старта,  $b-b$  — линия фронта)



распространенным является ТСХ с восходящим элюированием. Для осуществления этого вида ТСХ элюент наливают на дно хроматографической камеры, а нижний край пластины с нанесенными пробами помещают в растворитель. Фронт элюента при этом перемещается снизу вверх.

ТСХ с нисходящим элюированием применяют для анализа проб, компоненты которых очень медленно движутся по слою. Элюент в этом случае подают на пластину из специального устройства сверху. К капиллярным силам добавляется сила гравитации. Таким образом в некоторых случаях удается достичь лучшего разделения по сравнению с первым вариантом. Для горизонтального элюирования используют пластины с незакрепленным слоем сорбента. Пластины при этом закрепляют горизонтально, а растворитель подают с помощью фитиля из мягкой ткани. Во всех случаях хроматограмма имеет вид окрашенных пятен (рис. 28.10).

Весьма эффективна ТСХ с радиальным элюированием. Пробу наносят в центр пластины, подачу растворителя осуществляют с помощью фитиля, помещенного в ту же точку. Хроматограмма имеет вид концентрических окружностей, каждая из которых соответствует отдельному компоненту анализируемой смеси.

В зависимости от режима подачи элюента различают ТСХ непрерывного, многократного, ступенчатого, градиентного и двумерного элюирования. При непрерывном элюировании растворитель постоянно подается на пластину. Для этого элюент, достигший конца слоя, удаляется испарением, впитыванием бумажным фильтром или толстым слоем сорбента, помещенным в конце пластины. С целью улучшения разделения компонентов смеси можно многократно повторять процесс элюирования одним и тем же растворителем,

высушивая пластину перед каждым последующим хроматографированием.

Ступенчатое элюирование проводят различными растворителями так, что новый растворитель поднимается по пластине выше уровня предыдущего. При этом методика элюирования может быть различной: сначала пластину помещают в более полярный, а затем в менее полярный растворитель или наоборот. Это и отличает ступенчатое элюирование от градиентного, в условиях которого свойства элюента изменяют в определенном направлении. Чаще всего компоненты движутся от менее к более полярным элюентам. Зачастую разделение компонентов смеси значительно улучшается при элюировании в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Этот метод называют двумерной ТСХ. В том случае, когда пластины покрыты тонким плотным слоем сорбента с однородными сферическими частицами небольшого размера (5—10 мкм), можно достичь лучшего разделения компонентов смеси на более коротких пластинах. При этом хроматографируют меньшие пробы. Такой вариант получил название высокоэффективной ТСХ (ВЭТСХ).

Для ТСХ применяют выпускаемые промышленностью пластины с закрепленным слоем сорбента — силикагелем и оксидом алюминия — размерами  $5 \times 15$  и  $20 \times 20$  см. Анализируемый раствор наносят на пластину с помощью микрошприца или микропипетки. Как правило, наносимый объем в обычной ТСХ составляет 1—5 мкл. Пробу следует растворять в легко испаряющихся растворителях, чтобы размер пятна на пластине был минимальным. В ТСХ применяют концентрированные пробы, так как для детектирования пятна оно должно содержать 1—10 мкг определяемого вещества.

Пластину с нанесенными пробами помещают в камеру для хроматографирования. Камера представляет собой плотно закрывающийся сосуд с плоскими стенками. Для получения правильной хроматограммы в камере необходимо создать атмосферу, насыщенную парами выбранного растворителя. Для этого в камеру помещают, располагая вдоль стенки, фильтровальную бумагу. Эта бумага пропитывается налитым на дно камеры (при восходящей ТСХ) растворителем. Созда-

ние насыщенной атмосферы необходимо для устранения так называемого красного эффекта — явления перемещения пятен, находящихся по краям пластины со скоростью, отличной от скорости средних пятен.

В ТСХ, как и в других видах жидкостной хроматографии, одной из наиболее важных проблем является правильный выбор состава элюента. Следует руководствоваться элюотропным рядом, в котором растворители расположены в порядке возрастания элюирующей силы, а также данными о свойствах разделяемых веществ и их способности взаимодействовать с подвижной и неподвижной фазами. В ТСХ выбор растворителя аналогичен выбору состава элюента в адсорбционной хроматографии. Не следует выбирать многокомпонентную смесь, предпочтительнее применение одно- или двухкомпонентных элюентов для облегчения воспроизводимости условий ТСХ.

Для оценки степени удерживания применяют величину  $R_f$ , равную отношению длины пути вещества  $x_1$  к длине пути растворителя от линии старта  $x_{эл}$  (рис. 28.10):

$$R_f = \frac{x_1}{x_{эл}}. \quad (28.17)$$

Эта величина аналогична коэффициенту емкости в ВЖХ.

Если компоненты смеси окрашены, то они четко видны на пластине после разделения. Неокрашенные соединения обнаруживают различными способами. Если хроматограмму поместить в так называемую подную камеру (сосуд с кристаллами иода), то компоненты смеси будут проявляться в виде коричневых пятен. Хроматограмму можно проявить, опрыскивая ее каким-либо специфическим реагентом, дающим с компонентами пробы окрашенные соединения. В состав нанесенного слоя в готовые пластины часто вводят люминофор. При облучении такой пластины светом длиной волны 254 нм пластина флуоресцирует, а разделенные компоненты пробы видны в виде темных пятен.

Методом ТСХ возможно не только качественное, но и количественное определение. Количественную оценку можно проводить как непосредственно на пластине, так и после перенесения пятна с пластины в приемник. Во втором случае после элюирования

вещества с сорбента растворителем его определяют при помощи какого-либо метода количественного анализа. При нахождении количества вещества непосредственно на пластине используют несколько методов. Наиболее простой состоит в измерении площади пятна. Для определения количества вещества предварительно строят градуировочный график в координатах  $\sqrt{S} - m$ , где  $S$  — площадь пятна,  $m$  — масса вещества. При содержании вещества в пределах 1—80 мкг эта зависимость линейна. Распространен фотометрический метод количественного детектирования. Для определения содержания вещества в пятне можно измерять интенсивность отраженного света. Чистый белый слой сорбента отражает практически весь свет, падающий на пластину, в то время как пятна поглощают часть света. Пластины помещают на специальную площадку, продвигающуюся с постоянной скоростью относительно детектирующего устройства, сигнал которого пропорционален количеству вещества, находящегося в зоне пятна, и фиксируется в виде хроматографических пиков. Для целей детектирования в настоящее время выпускают спектроденситометры, позволяющие регистрировать интенсивность отраженного света в широкой области спектра (190—1000 нм).

## § 9. ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

По механизму разделения хроматографии на бумаге является распределительной. Метод основан на различии в коэффициентах распределения между двумя несмешивающимися фазами. Неподвижная фаза в этом случае удерживается в порах специальной хроматографической бумаги, которая служит носителем. Подвижная фаза продвигается вдоль листа бумаги, главным образом благодаря капиллярным силам. Для количественной оценки подвижности веществ в хроматографической системе используют параметр  $R_f$ , равный отношению скорости движения зоны определенного компонента к скорости движения фронта подвижной фазы. Значения  $R_f$  определяют как и в ТСХ. На подвижность веществ в условиях хроматографии на бумаге влияет не только коэффициент распределения, но и взаимодействие их с волокнами, условия проведения эксперимента и характеристика бумаги. Мето-

дика хроматографирования на бумаге аналогична методике проведения ТСХ. Как и в ТСХ, различают восходящую, нисходящую, горизонтальную, круговую, градиентную и двумерную хроматографию. Для получения хроматограммы лист бумаги после нанесения пробы помещают в сосуд с элюентом. Растворитель вследствие капиллярных сил продвигается по бумаге, разделяя пробу на компоненты.

Хроматографическая бумага должна быть чистой, однородной по плотности, структуре и ориентации волокон. В наиболее простом случае используют плотные сорта фильтровальной бумаги. Обычная бумага гидрофильна и содержит до 20 % влаги, что является вполне достаточным количеством в том случае, когда НФ служит вода, а ПФ — несмешивающийся с водой органический растворитель. В хроматографии на бумаге можно реализовать обращенно-фазовый вариант. В этом случае бумагу предварительно пропитывают гидрофобными веществами (парафин, каучук и др.), либо подвергают специальной химической обработке, устраняя гидроксильные группы целлюлозы. Подвижной фазой в обращенно-фазовом варианте служат вода и смеси воды с полярными органическими растворителями. В хроматографии на бумаге, как и в других видах хроматографии, большое значение имеет правильный выбор неподвижной и подвижной фаз. Используемые фазы не должны смешиваться друг с другом. Анализируемые вещества должны растворяться в НФ лучше, чем в ПФ, иначе они будут двигаться со скоростью движения фронта элюента. В настоящее время в качестве ПФ индивидуальные растворители используют, как правило, редко. Чаще применяют смеси эмпирически подобранных компонентов. Хроматограмма аналогична полученной в методе ТСХ и имеет вид пятен более или менее отделенных друг от друга. Для проявления пятен пригодны методы, описанные для ТСХ.

Таким образом, роль колонки в бумажной хроматографии выполняет специальная хроматографическая бумага. Для разделения смеси веществ каплю исследуемого раствора наносят на бумагу и конец бумаги помещают в подвижную жидкость (ПФ). Жидкость поднимается по бумаге за счет капиллярных сил, и одновременно происходит миграция имеющихся

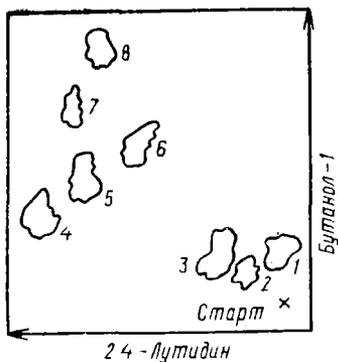


Рис. 28.11. Двумерная хроматограмма смеси аминокислот: 1—серин; 2—глицин; 3—аланин; 4—триптофан; 5—метионин; 6—валин; 7—фенилаланин; 8—лейцин

в исследуемом растворе веществ. Этот вид бумажной хроматографии называют восходящей хроматографией — движение проявителя снизу вверх. Если движение жидкости происходит за счет гравитационных сил—сверху

вниз, то такой вид хроматографии называют нисходящей хроматографией. Если движение жидкости начинается из пятна — места нанесения капли исследуемого раствора, то такой вид хроматографии называют радиальной хроматографией.

Для разделения веществ с помощью бумажной хроматографии нарезают полоски бумаги длиной 15—30 см и шириной несколько сантиметров. На расстоянии 2—3 см одного из концов полоски бумаги наносят каплю исследуемого раствора и место старта отмечают простым карандашом. После испарения растворителя конец бумаги, на который нанесена проба, приводят в соприкосновение с растворителем (ПФ). Затем бумагу и растворитель помещают в закрытый сосуд (обычно цилиндр или стеклянный колпак), чтобы предотвратить потери при испарении. После прохождения растворителя через полоски бумаги ее вынимают, сушат и определяют положение различных компонентов. С этой целью опрыскивают бумагу соответствующими реагентами, которые с компонентами разделенной смеси образуют окрашенные соединения. Для обнаружения аминов или аминокислот, например, действуют раствором нингидрина, который с этими веществами образует соединение голубого или пурпурного цвета.

Применяют также двумерную бумажную хроматографию. В этом случае исследуемую пробу наносят на угол квадратного листа бумаги. Затем проводят хроматографирование в одном направлении, как указано выше. Растворитель испаряют, лист поворачивают на

90° и проводят хроматографирование, используя растворитель с другими свойствами. Двумерная бумажная хроматография часто дает возможность провести разделение смеси, которую невозможно разделить с помощью одного растворителя (рис. 28.11).

Одним из преимуществ бумажной хроматографии является ее чувствительность; бумажную хроматографию широко применяют в качественном анализе различных объектов, а также для количественного определения компонентов смеси после их разделения.

Количественный анализ в хроматографии на бумаге также аналогичен методам, применяемым в ТСХ. Используют методы определения количества вещества как по площади пятен, так и по интенсивности окраски. Более точен способ определения вещества каким-либо методом количественного анализа после элюирования вещества из вырезанного участка бумаги.

## § 10. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

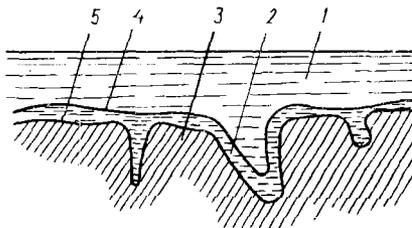
В газовой хроматографии (ГХ) в качестве ПФ используют газ, называемый газом-носителем. Обязательным условием для ГХ является предварительный перевод хроматографируемых веществ в газовую фазу. ГХ может быть разделена на газодсорбционную (ГАХ) (газотвердую) и газожидкостную (ГЖХ). В случае газодсорбционной хроматографии ПФ служит твердый адсорбент. В ГЖХ в качестве ПФ используют жидкость, тонким слоем нанесенную на поверхность какого-либо твердого носителя (рис. 28.12).

Таким образом, ГЖХ — один из вариантов распределительной хроматографии. В аналитической практике ГЖХ используют гораздо шире, чем ГАХ.

Анализ методом ГХ выполняют на газовом хроматографе, принципиальная схема которого приведена

Рис. 28.12. Схема сорбента в газо-жидкостной хроматографии:

1 — подвижная фаза (газ); 2 — неподвижная жидкая фаза; 3 — твердый носитель; 4 — поверхность раздела газ-неподвижная жидкая фаза; 5 — поверхность раздела неподвижная жидкая фаза — твердый носитель



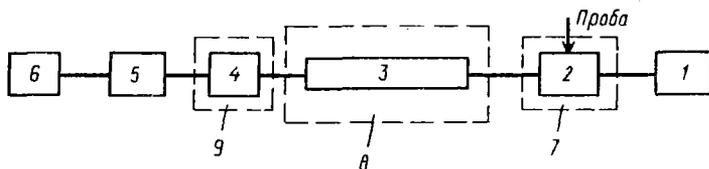


Рис. 28.13. Блок-схема газового хроматографа:

1—баллон с газом-носителем; 2—дозатор; 3—колонка; 4—детектор; 5—регистратор; 6—вычислительный интегратор; 7—9—термостаты

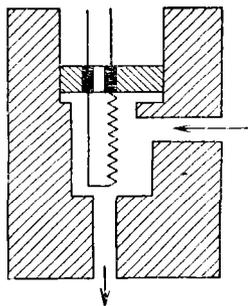
на рис. 28.13. Газ-носитель из баллона 1 с постоянной скоростью пропускают через хроматографическую систему. Пробу вводят в дозатор 2, который нагрет до температуры, необходимой для полного испарения хроматографируемых веществ. Пары анализируемой смеси захватываются потоком газа-носителя и поступают в хроматографическую колонку, температура которой поддерживается на требуемом для проведения анализа уровне. В колонке анализируемая смесь делится на компоненты, которые поочередно поступают в детектор. Сигнал детектора фиксируется регистратором и обрабатывается вычислительным интегратором.

**Колонки.** Хроматографическая колонка для аналитической ГХ представляет собой стальную, медную или стеклянную трубку внутренним диаметром 3—6 мм. Для решения большинства задач обычно используют колонки длиной 1—3 м, которые имеют U-образную или спиралевидную форму.

**Детекторы.** Одним из основных узлов газового хроматографа является детектор. Детектор служит для непрерывной фиксации зависимости концентрации или другого параметра на выходе из колонки от времени. Если фиксируется концентрация вещества, детектор называют концентрационным, если произведение концентрации на скорость потока — потоковым. Любой детектор характеризуется чувствительностью и линейной связью измеряемой величины с возникающим сигналом. Условия анализа должны обеспечивать работу детектора в диапазоне с линейной зависимостью сигнала от измеряемого параметра.

Наиболее распространены детекторы по теплопроводности, ионизации пламени и электронному захвату. Принцип действия детектора по теплопроводности (катарометр) (рис. 28.14) основан на измерении со-

Рис. 28.14. Схема проточной ячейки катарометра



противления спиралесобразной металлической нити  $\epsilon$  (вольфрам, платина), которая включена в плечо моста Уинстона. Нагретая нить катарометра омывается потоком газа-носителя и имеет постоянное сопротивление. Сопротивление нагретой нити зависит от ее температуры, а температура — от теплопроводности среды. При изменении состава газовой среды изменяется ее теплопроводность, что приводит к изменению температуры нити и, соответственно, ее сопротивления. Электрическое равновесие моста нарушается, а возникающая разность потенциалов регистрируется измерительным прибором. Катарометр очень прост и надежен в работе. Недостатком его является малая чувствительность, вследствие чего его не применяют для определения микропримесей. Максимальная чувствительность катарометра достигается в случае использования в качестве носителя — газа, наиболее отличающегося по теплопроводности от анализируемых веществ. Этому требованию удовлетворяют гелий и водород.

В детекторе по ионизации пламени анализируемые вещества, выходя из колонки с током газа-носителя, попадают в пламя водородной горелки. В результате термической диссоциации соединения в пламени образуются ионы. Концентрация ионов прямо пропорциональна количеству углерода, входящего в состав молекулы. Концентрацию ионов определяют, измеряя проводимость пламени. Для этого в детекторе имеется анод и катод, между которыми накладывают высокое напряжение (около 300 В). Измеряя ионный ток, фиксируют прохождение через детектор зоны вещества. Детектор позволяет измерять до 1 нг углерода. Линейная зависимость сигнала детектора охватывает широкий интервал значений (до 100 мкг вещества). Детектор по ионизации пламени чувствителен только к соединениям, ионизирующимся в пламени, т. е.

к соединениям с С—С- и С—Н-связями, и нечувствителен к неорганическим газам.

В детекторе по электронному захвату газ-носитель (азот) ионизируется под воздействием потока частиц от радиоактивного источника. Концентрацию образующихся электронов измеряют с помощью системы электродов, подобной использующейся в пламенно-ионизационном детекторе. При попадании в детектор вещества, захватывающего свободные электроны, ток между электродами уменьшается пропорционально концентрации этого вещества. Особенно высока чувствительность детектора к соединениям, содержащим галогены и фосфор, а также к металлоорганическим соединениям. К углеводородам (кроме ароматических полиядерных), спиртам, аминам и многим другим соединениям этот детектор нечувствителен. Высокую чувствительность (до  $10^{-13}$  г) электронно-захватного детектора используют при определении микроколичеств галоген- и фосфорсодержащих пестицидов.

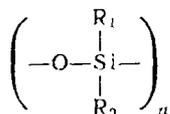
**Газ-носитель.** Выбор газа-носителя зависит от типа применяемого детектора. При использовании катарометра применяют гелий, водород, азот; пламенно-ионизационного детектора — гелий, водород, азот; детектора по электронному захвату — азот.

**Неподвижные твердые фазы.** В газовой адсорбционной хроматографии в качестве НФ чаще всего используют силикагель, оксид алюминия, активные угли и молекулярные сита. Адсорбционные характеристики оксида алюминия, силикагеля и угля в значительной степени зависят от исходного сырья, способов приготовления и предварительной обработки. В современной аналитической ГХ эти сорбенты применяют гораздо реже, чем сорбенты с нанесенной жидкой фазой. Более подробно сведения о силикагеле и оксиде алюминия приведены в разделе, посвященном жидкостной хроматографии. Активные угли — неполярные сорбенты с развитой пористой структурой. Они избирательно поглощают углеводороды, ароматические соединения, спирты, эфиры.

Молекулярные сита, или цеолиты, являются алюмосиликатами щелочных металлов. Цеолитами сорбируются в основном вещества, молекулы которых могут проникать внутрь кристаллической решетки. Цео-

литы применяют для разделения газов, лёгких углеводородов и отделения смеси нормальных углеводородов от разветвленных и циклических. Сравнительно недавно начали использовать пористые полимерные сорбенты на основе сополимеров стирола, дивинилбензола и этилстирола. Считается, что на таких сорбентах одновременно протекают процессы адсорбции и абсорбции, т. е. механизм удерживания смешанный — адсорбционный и распределительный.

**Неподвижные жидкие фазы.** Известно несколько сотен НФ для ГЖХ. Основным требованием к НФ является обеспечение желаемого разделения. Выбор НФ часто проводят эмпирически, руководствуясь информацией о свойствах соединений, присутствующих в пробе. Анализируемые вещества должны растворяться в НФ, иначе время удерживания будет очень малым и разделение не будет достигнуто. Как правило, неполярные вещества хроматографируют на неполярных углеводородных или силоксановых НФ. Типичными неполярными фазами являются насыщенный углеводород нормального строения (сквалан)  $C_{30}H_{62}$  и силоксаны с общей формулой



Для хроматографирования веществ, способных формировать водородные связи, а также для их селективного отделения от неполярных соединений применяют полярные НФ, например полиэтиленгликоли.

Для оценки и выбора НФ очень удобен метод классификации их по условной хроматографической полярности, предложенной Рорштейндером и усовершенствованный Мак-Рейнольдсом. В этом методе используют так называемые индексы удерживания (индексы Ковача). В системе этих индексов в качестве стандартных веществ приняты парафины. Индекс удерживания  $I$  на любой колонке и при любых условиях для нормального предельного углеводорода принимают равным числу атомов углерода, умноженному на 100. Так,  $I_{C_6H_{14}} = 600$ ,  $I_{C_7H_{16}} = 700$  и т. д. Значение индекса удерживания любого другого вещества на

данной колонке определяют по формуле

$$I = 100x + \frac{100 \lg t_i - \lg t_{C_xH_y}}{\lg t_{C_{x+1}H_{y+2}} - \lg t_{C_xH_y}}, \quad (28.18)$$

где  $x$  — число атомов углерода парафина, выходящего из колонки перед анализируемым соединением  $i$ ;  $t_{C_xH_y}$  — время удерживания этого углеводорода;  $t_{C_{x+1}H_{y+2}}$  — время удерживания углеводорода, выходящего сразу после анализируемого соединения.

В большинстве гомологических рядов индекс удерживания соединений увеличивается на 100 на каждую дополнительную группу  $-CH_2$ . Индексы удерживания неполярных соединений практически постоянны для НФ любого типа. Индексы удерживания неполярных соединений практически постоянны для НФ любого типа. Индексы удерживания любого вещества на различных неполярных НФ очень близки. Разность  $\Delta I$  индексов удерживания соединений на полярной и неполярной НФ характеризует структуру соединения. Хроматографические свойства НФ (табл. 28.4) исследуют по 10 стандартам.

Чем выше значения констант Мак-Рейнольдса, тем прочнее такие вещества удерживаются на колонке.

Таблица 28.4. Хроматографические свойства НФ, применяемых в ГХ

Константа Мак-Рейнольдса	Стандарт	Классы веществ, характеризующие константой Мак-Рейнольдса
$\Delta I_1$	Бензол	Ароматические соединения Спирты, нитрилы, кислоты Кетоны, эфиры, альдегиды Нитросоединения, нитрилы Азотсодержащие гетероциклы
$\Delta I_2$	Бутанол-1	
$\Delta I_3$	Метилпропилкетон	
$\Delta I_4$	Нитропропан	
$\Delta I_5$	Пиридин	
$\Delta I_6$	2-Метил-2-пентанол	Разветвленные вещества Галогенсодержащие Ацетиленовые соединения Простые эфиры, многоатомные спирты Полициклические соединения
$\Delta I_7$	1-Изобутан	
$\Delta I_8$	2-Октин	
$\Delta I_9$	1,4-Диоксан	
$\Delta I_{10}$	цис-Гидриндан	

Константы Мак-Рейнольдса определены для подавляющего большинства НФ. Эти данные приведены в справочниках по хроматографии и весьма полезны при выборе НФ для разделения смесей соединений различных классов. Если необходима НФ, селективно удерживающая один класс соединений относительно другого класса, тогда выбирают НФ с максимально различающимися значениями соответствующих констант. НФ с одинаковыми значениями констант Мак-Рейнольдса обладают одинаковой разделительной способностью.

Важная характеристика НФ — температурные пределы ее возможного использования. Нижнее значение соответствует температуре, при которой НФ сохраняет жидкое состояние. При затвердевании НФ эффективность колонки резко уменьшается. Верхним пределом является температура начала заметного для данного детектора испарения НФ.

**Носители неподвижных фаз.** ВГЖХ НФ наносят на твердый носитель (см. рис. 28.12). Носитель должен обладать достаточной удельной поверхностью, механической прочностью, однородным распределением пор и размеров частиц, а также способностью смачиваться НФ. Весьма важными свойствами являются малая адсорбционная активность и химическая инертность, что достигается специальной обработкой носителя. Как правило, используют носители с поверхностью 1—5 м<sup>2</sup>/г, предварительно обработанные кислотами, щелочами и специальными реагентами для уменьшения адсорбционной активности. Наиболее часто применяют носители на основе диатомита (кизельгур) — осадочной породы, состоящей из панцирей диатомовых водорослей. Кроме того, используют стеклянные микрошарики, силикагель, тефлон и некоторые другие материалы.

Для уменьшения вклада вихревой диффузии важной является равномерность заполнения колонки. Поэтому зерна носителя сортируют так, чтобы они имели приблизительно равные размеры в каждой фракции. Для обычных колонок диаметром 3—8 мм оптимален размер зерен носителя 0,15—0,3 мм.

**Приготовление сорбента.** Качество колонки во многом зависит от количества нанесенной на носитель НФ. Количество НФ должно обеспечивать

полное покрытие поверхности носителя для исключения его влияния на процесс хроматографирования. Большое количество НФ может привести к понижению эффективности колонки и даже к склеиванию частиц сорбента. ВЭТТ при высоком содержании НФ зависит от скорости потока гораздо больше, чем при малом ее содержании. Чем больше количество НФ, тем больше значение коэффициента распределения, что приводит к возрастанию продолжительности анализа. Таким образом, количество НФ определяется конкретными задачами хроматографического разделения и в большинстве случаев лежит в пределах 5—30 % от массы носителя. Как правило, для высококипящих образцов применяют небольшие количества НФ (3—5 %), в то время как компоненты, кипящие в широком диапазоне температур, лучше всего разделять на сорбентах с большими концентрациями НФ и при высоких температурах.

Для нанесения ПФ на носитель ее растворяют в легко испаряющемся растворителе и смешивают с носителем. После испарения растворителя колонку заполняют сорбентом, вводя его небольшими порциями, добываясь плотной и равномерной набивки.

**Выбор и программирование температуры.** Коэффициент распределения, как и все константы равновесия, зависит от температуры:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}, \quad (28.19)$$

где  $\Delta G^0$  — изменение свободной энергии;  $T$  — температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Поскольку время удерживания пропорционально константе равновесия, зависимость удерживания от температуры будет иметь вид:

$$\lg t_R = \frac{A}{T} + B, \quad (28.20)$$

где  $A$  и  $B$  — константы.

Кроме уменьшения времени удерживания с повышением температуры значительно возрастают коэффициенты диффузии как в газовой, так и в жидкой фазе. Повышение коэффициентов диффузии увеличивает скорость массопередачи, т. е. уменьшает неравновесность хроматографического процесса и тем са-

мым способствует уменьшению ВЭТТ. С другой стороны, увеличение вклада продольной диффузии в размывание хроматографической зоны в соответствии с уравнением (28.14) будет способствовать росту ВЭТТ и, следовательно, понижению эффективности колонки. Отсюда следует вывод о необходимости хорошего качества заполнения колонки и работы в области оптимальных скоростей газа-носителя.

Как правило, с уменьшением температуры разделение компонентов увеличивается, однако одновременно увеличивается продолжительность анализа. Поэтому, если нет возможности увеличить температуру, можно уменьшить количество НФ. В любом случае температура в колонке должна обеспечивать нахождение анализируемых компонентов в газовой фазе. Разделение смесей, кипящих в широком интервале температур, в изотермическом режиме весьма затруднительно. Компоненты, обладающие низким сродством к сорбенту, при высокой температуре быстро выйдут из колонки неразделенными, в то время как при низкой температуре компоненты с большим временем удерживания могут не выйти совсем. Для оптимизации анализа в этом случае часто применяют программирование температуры. Изменять температуру колонки в процессе анализа можно различным образом: ступенчато, непрерывно, линейно или по какой-либо сложной зависимости. В современных газовых хроматографах для этой цели служат специальные устройства (программаторы температуры), управляющие температурным режимом в колонке во время анализа. При хроматографировании сложной смеси часто применяют линейное программирование. В этом случае задают постоянную скорость возрастания температуры (например, от 100 до 200°C со скоростью 2°C/мин). При низких температурах из колонки выходят зоны слабо сорбирующихся компонентов, за которыми следуют зоны веществ со все возрастающим сродством к сорбенту.

**Капиллярная газовая хроматография.** В 1957 г. Голеем был предложен вариант хроматографии, который значительно повысил эффективность разделения. В этом методе колонка представляет собой стеклянную или металлическую длинную капиллярную трубку диаметром 0,2—0,3 мм. На внутренние стенки

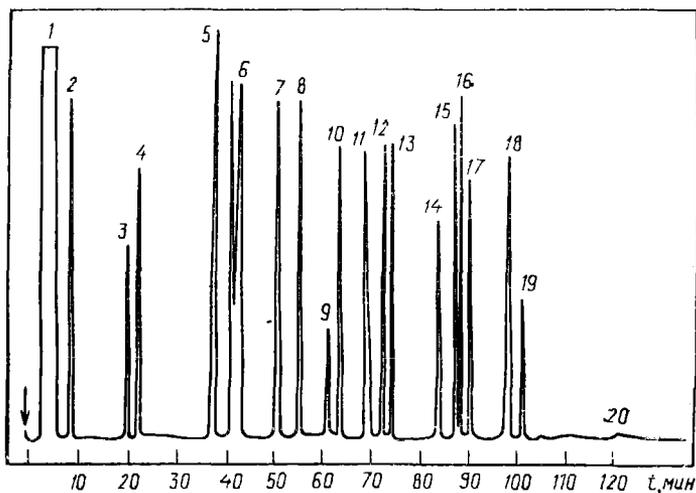


Рис. 28.15. Хроматограмма полиядерных ароматических углеводородов, содержащихся в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания и обладающих канцерогенной активностью:

1—растворитель; 2—нафталин; 3—ацефтаилен; 4—ацефтафен; 5—фенантрен; 6—антрацен; 7—флуорантен; 8—пирен; 9—бенз(а)флуорен; 10—бенз(с)флуорен; 11—бенз(г, h, i)флуорантен; 12—бенз(а)антрацен; 13—хризен; 14—бенз(б)флуорантен; 15—бенз(е)пирен; 16—бенз(а)пирен; 17—перилен; 18—бенз(г, h, i)перилен; 19—антантрен; 20—коронен.

Стеклоянная капиллярная колонка с подсиликопаном Q-101 [длина 100 м, диаметр 0,4 мм, давление гелия 0,13 МПа, программирование температуры 100–265 °С (2 град/мин)]

капиллярной колонки наносят слой НФ. В капиллярной колонке отсутствует вклад вихревой диффузии, характерный для обычных колонок. Вследствие значительного уменьшения сопротивления потоку газа возможно использование колонок значительной длины (несколько десятков метров). При увеличении толщины пленки НФ уменьшается эффективность, возрастает селективность колонки, в связи с чем необходимо соблюдать оптимальное значение этой величины. В капиллярную колонку необходимо вводить пробу приблизительно в 5000 раз меньшую, чем в обычную колонку. Для этой цели применяют делители потока газа-носителя, пропускающие в колонку не более 0,01 % введенной пробы. Для детектирования таких малых количеств вещества используют высокочувствительные детекторы. Капиллярная колонка может иметь до  $10^6$  теоретических тарелок, что на 2–3 по-

рядка превышает значения, характерные для обычных колонок. Столь высокая эффективность капиллярных колонок позволяет решать самые сложные аналитические задачи (рис. 28.15) вплоть до разделения изотопов.

## **§ 11. ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

Измерение концентрации при помощи современных хроматографов основано на пропорциональности между количеством вещества в зоне и высотой или площадью хроматографического пика.

Количественный анализ состоит из следующих этапов: 1) отбор и обработка проб; 2) введение пробы в хроматографическую систему; 3) хроматографирование; 4) регистрация хроматограммы; 5) обработка хроматограммы.

Первый этап является общим при любом методе анализа и рассмотрен в гл. 29. Второй этап обладает некоторыми особенностями. Основными причинами, которые могут вносить дополнительные погрешности, являются: неточная дозировка проб шприцом, частичное разложение вещества в испарителе (для ГХ), течь в дозирующем устройстве. Перечисленные причины весьма значительно ухудшают воспроизводимость результатов. На стадии хроматографирования асимметрия пиков приводит к нелинейной зависимости высоты пика от количества введенного вещества даже в том случае, когда соответствующая зависимость от площади сохраняется линейной. Таким образом, измерение площади пика вместо высоты для асимметричных пиков является обязательным. При больших концентрациях веществ зависимость концентрации — сигнал может отклоняться от линейности.

Обработка хроматограммы для количественного анализа, как правило, состоит в измерении высот или площадей пиков. Если пики симметричные, их высота прямо пропорциональна концентрации вещества в пробе. Предпочтительней измерение площади пиков. В современных хроматографах площадь измеряют интегратором.

Для вычисления концентрации вещества в пробе можно использовать несколько методов. Наиболее

распространены методы абсолютной калибровки и внутреннего стандарта.

В методе абсолютной калибровки в идентичных условиях получают хроматографические пики анализируемого раствора и стандартных растворов известной концентрации. Строят график зависимости высоты или площади хроматографического пика от количества введенного стандарта. Получив пик определяемого вещества на основании градуировочного графика, находят концентрацию вещества в анализируемом растворе. В качестве стандарта можно применять любое чистое вещество, которое хорошо хроматографируется в условиях анализа. В этом случае предварительно определяют соотношение между откликами стандарта и соединений, концентрация которых должна определяться. Под откликом понимают сигнал детектора, соответствующий известному количеству анализируемого вещества.

В методе внутреннего стандарта к анализируемому раствору добавляют известное количество стандарта. Стандарт должен давать пик, хорошо отделенный от пиков определяемого вещества и остальных компонентов пробы. После предварительного определения соотношения между откликами стандарта и определяемого вещества на хроматограмме анализируемого раствора измеряют соотношение площадей (высот) пиков определяемого вещества и стандарта. Зная концентрацию стандарта, соотношение пиков и откликов стандарта и анализируемого компонента, вычисляют его концентрацию в растворе. Преимущество этого метода состоит в том, что в данном случае нет необходимости в точной дозировке пробы.

## **§ 12. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Взаимодействие каждого вещества с подвижной и неподвижной фазами является его индивидуальной характеристикой. Основным параметром, применяемым в хроматографии для целей качественного анализа, является удерживание. В газовой и жидкостной колонной хроматографии время удерживания вещества зависит от многих факторов: качества набивки ко-

лонки, температуры, скорости движения элюента, сорта сорбента и пр. В связи с этим воспроизведение времени удерживания (объема элюирования) при переходе от одной колонки к другой является сложной задачей. Гораздо меньшим колебаниям подвергается значение коэффициента емкости  $k$  или относительное время удерживания, т. е. время удерживания, отнесенное к такой же характеристике стандартного вещества:  $t_{R_{отн}} = t_{R_i} / t_{R_{ст}}$ . Значение относительных объемов или времени удерживания можно сравнивать с табличным, если условия анализа совпадают с приведенными в таблице.

Гораздо надежней метод тестирования. В этом случае показатели удерживания сравнивают с таковыми для чистых веществ, которые хроматографируют в идентичных условиях. Для большей надежности сравнивают показатели, полученные на двух колонках, заполненных различными по типу сорбентами. Совпадение величин удерживания в обоих случаях является достаточно надежным доказательством идентичности сравниваемых веществ. На практике добавляют предполагаемый компонент к анализируемой смеси после первого хроматографирования, а при последующем анализе определяют, какой из пиков увеличивается по высоте или площади.

В хроматографии на бумаге и ТСХ для качественного анализа сравнивают значения  $R_f$  исследуемого и известного веществ. Для получения более объективных результатов известное вещество, находящееся которого в смеси предполагается, хроматографируют на одной пластине или полоске бумаги вместе с исследуемой смесью. Совпадение  $R_f$  свидетельствует об идентичности соединений.

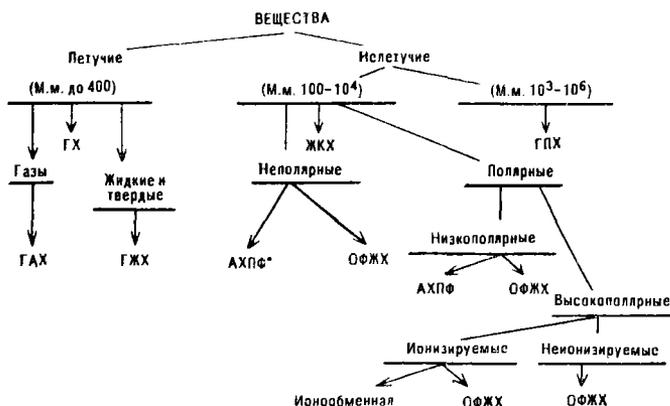
Для качественного анализа органических веществ очень важными являются приборы, сочетающие хроматографическое разделение (хроматограф) с масс-спектрометрическим определением (масс-спектрометр), — хромато-масс-спектрометры, которые обычно связаны с ЭВМ. В таких приборах имеется картотека органических веществ с определенными массовыми числами. Особый интерес такие приборы представляют, например, для определения малых количеств летучих веществ в воде. В картотке такого прибора имеются характеристики многих веществ со своими

массовыми числами. Это один из немногих методов для определения малых количеств органических веществ в воде.

При анализе нелетучих веществ можно провести соответствующие химические реакции, чтобы нелетучие вещества перевести в летучие и затем определить их с помощью хромато-масс-спектрометрии.

### § 13. ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ХРОМАТОГРАФИИ

Подавляющее большинство веществ может быть разделено и проанализировано при помощи хроматографических методов. В аналитической химии органических соединений, которых в сотни тысяч раз больше неорганических, хроматография является ведущим методом. Для ее успешного применения необходимо знать, для каких веществ наиболее целесообразно использовать тот или иной вид хроматографии. Представленная схема позволяет в общих чертах наметить выбор вида хроматографии для анализа исследуемого образца:



\*- АХПФ - адсорбционная хроматография на прямой фазе.

Схема выбора вида хроматографического анализа.

## ОТБОР ПРОБЫ, ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА К АНАЛИЗУ И ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

### § 1. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ

Главной задачей при анализе является отбор средней пробы, т. е. небольшой части анализируемого материала, средний состав и свойства которой максимально приближаются к среднему составу и свойствам всего исследуемого вещества. Поэтому отбор пробы вещества, подвергаемого анализу, иногда является более сложным процессом, чем сам анализ. Неправильный отбор средней пробы всегда приведет к неправильным результатам, с какой бы точностью не проводился последующий анализ.

Методы отбора пробы, как и ее сокращение, в сильной мере зависят от анализируемого материала. Различают методы отбора пробы кусковой или сыпучей массы, металлов и сплавов, пульпы и жидкости, газов. Методика отбора средней пробы во всех случаях разная. Например, при анализе металлов и сплавов, минералов и руд, горных пород, углей методики отбора проб сильно различаются. Отбор средней пробы неоднородных материалов представляет большие трудности. Методы отбора проб описаны в специальной литературе. Ниже очень кратко рассмотрены применяемые методы. Они, как правило, сводятся к двум стадиям: 1) приготовлению генеральной (первичной) пробы; 2) сокращению первичной пробы до средней лабораторной (паспортной) пробы.

**Приготовление генеральной пробы.** Генеральная (первичная) проба, как и проба после сокращения, должна соответствовать по содержанию компонентов всей анализируемой партии материала. Для отбора генеральной (первичной) пробы исходный твердый (руда, уголь, горные породы и др.) материал дробят, перемешивают, а затем отбирают пробу. Размер генеральной пробы зависит от размера кусков материала, из которого отбирают пробу, от содержания определяемого компонента в данном материале, от равномерности распределения определяемого компонента в анализируемом объекте.

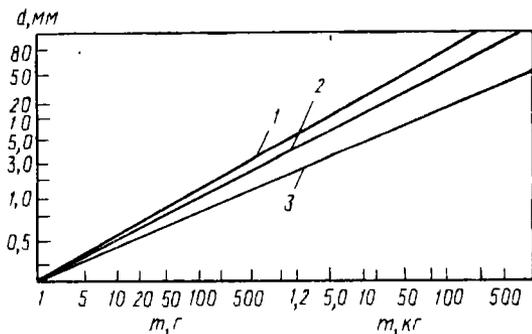


Рис. 29.1. Логарифмические диаграммы обработки проб по К. Л. Пожарицкому:  
 1 — пробы весьма равномерных руд ( $\alpha=1,8$ ); 2 — пробы равномерных руд ( $\alpha=2,0$ ); 3 — пробы неравномерных руд ( $\alpha=2,25$ )

Для предварительного расчета массы генеральной пробы предложены формулы, в которых учтены: диаметр максимальных частиц (кусков), до которого измельчен анализируемый материал; плотность частиц наиболее богатого минерала; содержание определяемого компонента в наиболее богатом минерале; число наибольших частиц; допустимая погрешность опробования, равная погрешности химического анализа. Однако все эти формулы дают результат с определенной приближенностью, и применять их необходимо с учетом свойств анализируемого материала.

В качестве примера приведем одну из наиболее простых формул для расчета генеральной пробы при отборе золотосодержащих руд:

$$\lg m = \lg K + \alpha \lg d,$$

где  $m$  — масса пробы, кг, г;  $K$  — коэффициент, зависящий от группы руд (для 1-й группы  $K = 0,2$ ; для 2-й группы —  $0,4$  и для 3-й группы —  $0,8-1,0$ );  $\alpha$  — величина, зависящая от равномерности распределения определяемого компонента;  $d$  — диаметр куска максимального размера, мм.

Логарифмические диаграммы обработки проб различных руд, по К. Л. Пожарицкому, представлены на рис. 29.1.

**Отбор пробы из гомогенных газов и жидкостей.**  
 В этом случае можно отобрать небольшие пробы. Однако для уверенности необходимо перед отбором про-

бы перемешать анализируемый материал. В тех случаях, если это невозможно, необходимо отобрать несколько проб на различной глубине. Следует иметь в виду, что содержание газов, например кислорода, в водных, соприкасающихся с воздухом растворах (природных водах) очень сильно зависит от глубины отбора пробы и часто отличается в 1000 раз при изменении глубины отбора пробы всего на 1,0—1,5 м. Промышленные газы можно анализировать по ходу потока (применение физических методов) или отбирать пробы по ходу потока для последующего анализа химическим или другим методом.

**Отбор проб твердых веществ.** Представительную пробу твердых веществ можно приготовить, отобрав 10, 2 или 1 % массы анализируемого материала. Пробы удобно отбирать при транспортировке из каждой десятой, пятидесятой или сотой емкости, в которой транспортируется анализируемое вещество, например руда, уголь, зерно и др.

**Отбор проб металлов и сплавов.** Представительную пробу таких материалов отбирают путем дробления, распиливания или высверливания. По-видимому, наибольшую трудность представляет отбор пробы при анализе чугунов, содержащих большое количество углерода, в том числе графита. При распиливании собирают опилки на определенной толщине распиливаемого слитка и распиловку проводят через всю толщину. При высверливании собирают стружку, пройдя сверлом также через всю толщину слитка, или до половины с одной стороны слитка, а затем до половины с другой стороны слитка, необязательно в том же месте. Затем стружку измельчают, перемешивают и отбирают малую лабораторную пробу для анализа.

**Подготовка лабораторной пробы.** Отобранная большая проба может весить десятки и даже сотни килограммов. Лабораторную пробу готовят, последовательно измельчая ее и сокращая. По ходу сокращения пробы необходимо уменьшать размер частиц, что увеличивает однородность пробы.

Затем лабораторную пробу передают в лабораторию, где ее обрабатывают. Твердые материалы (руда, уголь, минералы) дробят и истирают. Истирание и перемешивание приводят к гомогенизации лабораторной пробы. Однако не следует увлекаться чрезмерным

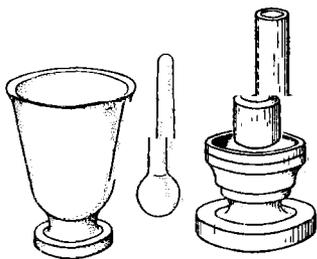


Рис. 29.2. Чугунная и стальная ступки для измельчения проб

истирианием, так как это может привести к загрязнению анализируемой пробы материалом ступки. При истирании пробы могут происходить и другие процессы, например процессы окисления железа (II), марганца (II) и других элементов. В то же время необходимо иметь в виду, что чем больше тонина истирания, тем легче материал перевести в раствор растворением в кислотах или путем щелочного сплавления с последующим растворением.

Для дробления и измельчения материала лабораторной пробы применяют стальные и чугунные ступки (рис. 29.2). Истирание проводят обычно в ступках из кварца, яшмы. Мягкие материалы (мел и др.) истирают, как правило, в фарфоровых ступках или шаровых мельницах. Широко применяют механические ступки из разного материала. После истирания пробу тщательно перемешивают вручную на листе глянцевой бумаги или на больших фарфоровых пластинах.

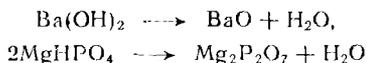
Для проведения анализа берут высушенную или воздушно-сухую пробу. В последнем случае необходимо точно определить содержание воды в пробе, иначе нельзя будет рассчитать содержание в ней компонентов. Если анализируют высушенную или воздушно-сухую пробу, то содержание компонентов рассчитывают на сухую пробу или указывают содержание влаги в пробе.

## § 2. ВОДА В ПРОБЕ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вода в твердых веществах может присутствовать в виде влаги или быть химически связана с компонентами анализируемого вещества. Содержание влаги, а также и химически связанной воды в сильной мере зависит от влажности атмосферы, температуры и степени измельчения пробы. Многие вещества при измельчении могут поглощать на воздухе больше влаги, а некоторые при измельчении могут терять кристал-

лизационную воду. Следовательно, количество воды в пробе в значительной мере зависит от способа хранения и состояния окружающей среды. Поэтому приготовленную для анализа пробу лучше всего сохранять в эксикаторе без веществ, поглощающих влагу, т. е. в пустом эксикаторе с хорошо притертой крышечкой.

**Формы нахождения воды в твердых веществах.** Стехиометрическая вода входит в состав молекул или в кристаллическую структуру данного вещества. Одной из разновидностей стехиометрической воды является кристаллизационная вода вследствие образования устойчивых твердых кристаллогидратов:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др. К стехиометрической воде относят также конституционную воду. Это вода, которая выделяется из веществ при нагревании или при других каких-либо изменениях:



и др.

Нестехиометрическая вода не входит в состав молекул вещества и поэтому не является характеристикой данного вещества. Эта вода удерживается веществом за счет различных физических сил притяжения, и количество ее зависит от окружающей среды. Одной из разновидностей нестехиометрической воды является адсорбированная вода, удерживаемая веществом за счет поверхностных сил адсорбции, и ее количество зависит от адсорбционных свойств вещества, тонкости помола и влажности окружающей среды. Адсорбированная вода практически содержится во всех веществах в большей или меньшей мере.

Другой разновидностью нестехиометрической воды является сорбированная вода, которая удерживается в щелях и капиллярах воздушно-сухих веществ (силикагель, цеолитовые материалы, животный и растительный уголь и др.). Сорбированной воды в сухом веществе может быть до 20 % от массы вещества, а иногда и более. Количество сорбированной воды также в сильной мере зависит от температуры и влажности окружающей среды.

Третий тип нестехиометрической воды — окклюдирующая вода, которая распределена по кристаллу в микроскопических полостях. Эта вода часто

встречается в минералах, горных породах, а также в осадках, получаемых в гравиметрии.

Четвертый тип нестехиометрической воды — вода в виде твердого раствора. Такая вода распределена равномерно по всему твердому веществу. Даже в природных стеклах такой воды может быть до нескольких процентов.

**Методы определения воды.** Для определения воды применяют следующие методы: гравиметрические (прямой и косвенный), дистилляционный, хроматографический, ИК-спектроскопии, химические.

**Гравиметрические методы.** Пробу анализируемого вещества нагревают и по уменьшению массы (косвенный метод) или по массе улавливаемой воды (прямой метод) можно определить ее содержание. Несмотря на простоту таких методов, при их применении возможны трудности. Прежде всего возникает вопрос, до какой температуры необходимо нагревать пробу? Многие вещества теряют воду при очень высокой температуре: например, кремневая кислота, гидроксид алюминия и другие материалы теряют воду при  $1000^{\circ}\text{C}$  и выше. Кроме того, при нагревании пробы могут происходить и другие процессы. Так, удаляются или разлагаются многие летучие и органические вещества, происходит окисление многих веществ. Улетучивание и разложение соединений будет давать прибавку к массе, которая укажет на присутствие воды, а процессы окисления, наоборот, уменьшают массу, и, таким образом, получится заниженный результат. При сгорании многих органических веществ также может образоваться вода, и поэтому даже при прямом методе ее определения будут получены завышенные результаты. Поэтому гравиметрические методы определения воды весьма приближенны, и при их проведении необходимо придерживаться условий, принятых для определения того или другого вида воды.

1. Косвенный метод. Навеску анализируемой пробы высушивают при определенной температуре до постоянной массы. При определении влаги температура высушивания обычно  $105^{\circ}\text{C}$ . Этот процесс можно ускорить, высушивая пробу в вакууме и пропуская ток нагретого до определенной температуры и пропущенного через подходящий поглотитель воды воз-

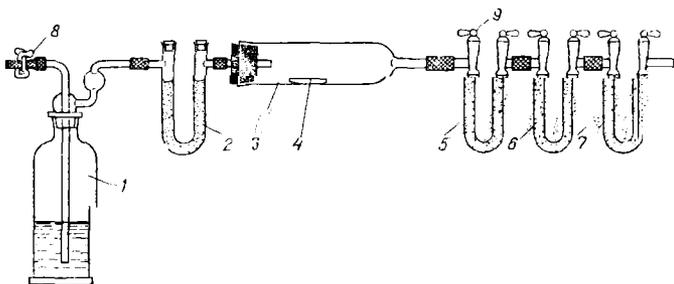


Рис. 29.3. Установка для определения воды:

1—прямая стеклянка с  $H_2SO_4$ ; 2—трубка с  $CaCl_2$ ; 3—фарфоровая или кварцевая трубка; 4—фарфоровая лодочка; 5—7—трубки с  $CaCl_2$ ; 8—зажим; 9—кран

духа. Потерю в массе пересчитывают на содержание воды.

2. Прямое определение. Массу воды находят по привесу поглотительных трубок, заполненных подобраным поглотителем (рис. 29.3). Навеску образца взвешивают в кварцевой лодочке, помещают в кварцевую трубку, закрывают систему и медленно пропускают высушенный газ, нагревая трубку. По привесу осушительной трубки для сбора выделившейся воды определяют ее содержание в пробе.

Необходимо отметить, что этот метод даст более правильные результаты по сравнению с косвенным методом. Ошибка определения может быть вызвана сгоранием органических веществ пробы с образованием воды, которая также будет поглощаться осушительной трубкой.

Дистилляционный метод. Этот метод широко применяют для определения воды в образцах, содержащих органические вещества (растительные материалы, пищевые продукты, жиры, масла, хлебные злаки и др.). Пробу анализируемого образца растворяют или суспендируют в органическом растворителе, который не смешивается с водой и имеет более высокую температуру кипения, чем вода. Для этого обычно применяют толуол или ксилол. Колбу с пробой нагревают. Вода испаряется из образца, конденсируется и собирается в измерительной трубке (рис. 29.4). Затем измеряют объем конденсированной воды в измерительной трубке. Для удобства ловушку

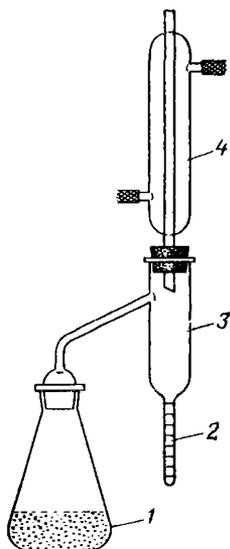


Рис. 29.4. Прибор для определения воды дистилляционным методом:

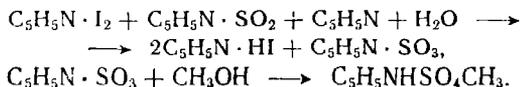
1 — колба, содержащая анализируемый образец; 2 — калиброванный отросток для измерения объема воды; 3 — ловушка; 4 — холодильник

калибруют и по окончании отгонки определяют объем отогнанной воды. Зная объем и температуру, рассчитывают массу воды.

Хроматографический метод. Для определения содержания воды можно применять метод газожидкостной хроматографии. Этим методом можно определять воду от нескольких десятитысячных до 1% и более. Точность определения 3—6% (отн.).

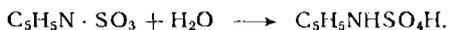
Методы ИК-спектроскопии. Вода характеризуется максимумом поглощения в ближней области ИК-спектра 1,94 мкм, который используют для определения влаги в различных материалах. Так, при определении воды в пищевых продуктах навеску образца диспергируют в диметилсульфоксиде, который спустя 2—4 ч практически полностью экстрагирует воду. После окончания экстракции наливают экстракт в 1-сантиметровую кварцевую кювету и измеряют оптическую плотность экстракта. В интервале 0,00—0,70 мл воды в 100 мл раствора наблюдается линейная зависимость между оптической плотностью и содержанием воды. Точность определения соизмерима с точностью определения воды химическим методом Карла Фишера.

Титриметрический метод. Реагент Карла Фишера состоит из иода, диоксида серы, пиридина и метанола. Реакция между иодом и диоксидом серы может происходить только в присутствии воды:



Таким образом, вода принимает участие только в первой стадии — окислении дисульфида иодом.

В присутствии избытка метанола протекает вторая стадия реакции, которая влияет на результат титрования, так как пиридиновый комплекс триоксида серы также способен присоединять воду:



Эта реакция неспецифична для воды в отличие от первой реакции и поэтому нежелательна; подавление этой реакции происходит за счет избытка метанола.

При приготовлении реактива Фишера берут избыток пиридина и диоксида серы и, таким образом, емкость реагента относительно воды лимитируется содержанием иода. Точку эквивалентности устанавливают по коричневой окраске избытка реактива. Переход окраски — от желтой до коричневой. Проводят также амперометрическое титрование до «мертвой точки».

Готовят реагент Фишера таким образом, чтобы был двукратный избыток диоксида серы и трех-, четырехкратный избыток пиридина. Общая емкость реагента по воде определяется иодом. Как правило, применяют раствор с титром по воде 3,5 мг/мл.

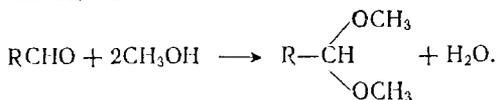
При стоянии титр реагента Фишера медленно уменьшается. Наиболее быстрое ослабление титра раствора происходит в первый момент после приготовления. В связи с этим рекомендуется раствор готовить за день-два до применения и ежедневно, лучше два раза за смену, проверять титр по стандартному образцу воды в метаноле.

Необходимо тщательно предохранять раствор и пробу от соприкосновения с воздухом, а при титровании также лучше защищать систему от влаги, попадающей с воздухом.

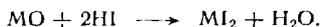
Прямое титрование воды реагентом Фишера возможно, если пробу можно растворить в метаноле. В других случаях встречаются различные трудности, связанные с выделением воды из образца пробы, особенно сорбированной и прочно связанной гидратной воды. В таких случаях часто хорошие результаты дает экстракционный способ.

Определению воды методом Фишера мешают вещества, которые при взаимодействии с одним из компонентов реагента образуют воду. Так, при взаимодействии карбонильных соединений с метанолом

образуются ацетали и вода:



Оксиды металлов взаимодействуют с водородной кислотой с образованием соли и воды:



Окислители и восстановители также мешают определению воды. Все это необходимо учитывать при определении воды в различных веществах.

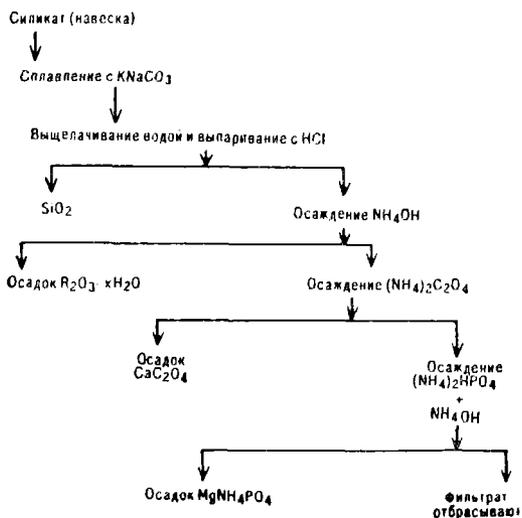
### § 3. ВЫБОР СХЕМЫ И МЕТОДА АНАЛИЗА

Для выбора схемы и метода анализа необходимо знать количественный и полуколичественный состав анализируемого вещества. Аналитик должен знать, с чем он имеет дело, потому что в зависимости от состава анализируемого вещества выбирают метод анализа. Перед проведением анализа необходимо составить схему анализа, из которой будет видно, какие методы можно применить для перевода анализируемого вещества в раствор, какие методы необходимо применять для разделения определяемых компонентов и в какой мере присутствующие компоненты будут мешать разделению, насколько возможно предупредить мешающее действие присутствующих веществ при определении тех или других компонентов. При анализе силикатов, горных пород, минералов, а часто и руд необходимо, как правило, определять практически все компоненты, хотя в некоторых случаях может быть поставлена и более узкая задача. Например, при изучении какого-либо рудного месторождения необязательно проводить полный анализ всех проб. Для этого достаточно выполнить полный анализ некоторого числа проб, но определение основного рудного компонента (например, железа или марганца при анализе железных или марганцевых руд) является обязательным для большого числа проб. Ход полного анализа, как правило, отличается от хода анализа при определении одного или нескольких компонентов. При анализе металлов очень редко аналитику приходится определять содержание основного

компонента, обычно необходимо определять содержание примесей. Последние в сильной мере влияют на качество металла. Так, при анализе сталей очень редко определяют содержание железа, но всегда для установления марки стали определяют содержание углерода, серы, фосфора, кремния, марганца, легирующих и некоторых других компонентов, которые и определяют качество стали. Это часто относится и к анализу веществ высокой чистоты. Однако подход к определению примесей при анализе сталей и металлов особой чистоты должен быть разным.

Методы переведения пробы в раствор или методы разложения пробы полностью зависят от состава анализируемого вещества. В общем можно отметить, что при анализе силикатов, горных пород, минералов, как правило, для разложения проб проводят щелочное сплавление, реже — спекание с карбонатом кальция, кислотное разложение в смеси кислот. При анализе металлов и сплавов проводят, как правило, кислотное разложение, иногда применяют другие методы разложения пробы. Например, при анализе алюминия пробу растворяют в растворе щелочи. Могут быть предложены и другие способы переведения пробы в раствор. В качестве примера выбора схемы анализа приведем схему анализа силиката.

#### Схема анализа силиката



Однако в зависимости от содержания различных компонентов в схеме должно предусматриваться влияние этих компонентов и их поведение в процессе анализа по такой схеме. Так, если в силикате присутствуют бор, фтор и марганец, то без изменения эта схема не может быть принята, потому что могут быть следующие отклонения: 1) при выпаривании с хлороводородной кислотой будут заметны потери кремния и бора; 2) бор частично будет осаждаться вместе с кремневой кислотой, а затем улетучится при обработке осадка кремневой кислоты фтороводородной кислотой; 3) часть фтора может остаться в растворе и будет препятствовать осаждению алюминия и железа при действии водного раствора аммиака; 4) некоторая часть бора осядет вместе с полуторными гидроксидами; 5) без прибавления окислителя не весь марганец выпадает вместе с полуторными гидроксидами при осаждении водным раствором аммиака, затем он частично осаждается в виде оксалата совместно с оксалатом кальция; 6) при осаждении магния фосфатом осядет также и фосфат марганца.

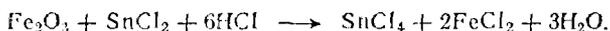
Таким образом, представленная схема анализа не всегда может быть применена, и только зная качественный и примерный количественный состав, можно составить схему анализа с учетом влияния всех присутствующих компонентов, содержащихся в анализируемой пробе.

Выбор метода определения также зависит от содержания определяемого компонента и от присутствия других веществ. Так, при определении десятых долей углерода в металлах в присутствии тысячных и даже нескольких сотых долей процента серы можно вести определение без учета серы. Если же содержание серы превышает 0,04 %, то необходимо учитывать и устранять влияние серы.

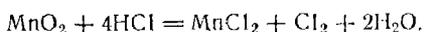
#### **§ 4. РАЗЛОЖЕНИЕ АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЫ**

Методы разложения в аналитической химии подробно описаны в специальных монографиях. Для перевода пробы в раствор не может быть единого растворителя и единого подхода. Все зависит от свойств анализируемой пробы. Однако при выборе растворителя и метода перевода пробы в раствор всегда

нужно помнить, что чем меньше вводится различных веществ при растворении пробы, тем лучше. Чаще всего для растворения пробы применяют воду или органические растворители. В тех случаях, когда проба не переходит в раствор, используют растворимость образца в кислотах-неокислителях: HCl, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.), CH<sub>3</sub>COOH. Если и в кислотах-неокислителях проба не растворяется, тогда пробуют растворить в кислотах-окислителях HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) и др. или в кислотах-неокислителях в присутствии окислителей. Окисление обычно необходимо при переведении в раствор сульфидных руд и других веществ, требующих окисления. Во многих случаях, наоборот, для переведения пробы в раствор требуется восстановление. Например, для более быстрого растворения железной руды прибавляют несколько капель раствора хлорида олова(II). При этом происходит реакция:



В некоторых случаях кислоты являются и восстановителями, и их с успехом применяют для переведения пробы в раствор. Так, марганцевую руду переводят в раствор хлороводородной кислотой, которая в данном случае является и восстановителем. В этом случае реакция протекает по схеме:



Часто для переведения пробы в раствор прибавляют различные лиганды, образующие с компонентом (или компонентами) пробы устойчивые комплексные соединения. Так, иногда для растворения проб рекомендуют применять смесь серной и фтороводородной кислот. При этом могут образовываться фторидные комплексы, и проба переходит в раствор. Кроме того, применение такой смеси в случае анализа образцов, содержащих кремневую кислоту, приводит к образованию летучего тетрафторида кремния, и растворение пробы ускоряется. Однако в этом случае определить кремневую кислоту нельзя.

Широкое распространение при переведении пробы в раствор получили методы кислотного и щелочного сплавления. При кислотном сплавлении в качестве

плавней используют дисульфат или пиросульфат ( $\text{KHSO}_4$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), фосфат аммония и др. С помощью такого сплавления можно перевести в раствор колумбит и танталит, циркониевые и титановые руды и др.

При щелочном сплавлении чаще всего используют смесь карбонатов калия и натрия, тетраборат натрия, щелочь и другие щелочные смеси. В некоторых случаях проводят не сплавление, а спекание пробы образца с оксидом или карбонатом кальция (особенно при определении щелочных металлов, разложении молибденовых руд для определения рения и в других случаях).

При выборе растворителя или реагента для разложения пробы необходимо учитывать мешающее действие вводимых веществ при последующем определении интересующего компонента (компонентов).

Для перевода анализируемой пробы в раствор применяют различные растворители или плавни в зависимости от свойств анализируемой пробы и определяемого в ней компонента. С другой стороны, в зависимости от применяемых реактивов и определяемых компонентов необходимо подбирать и соответствующую посуду для проведения анализа.

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### ГЛАВА 30

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

#### § 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Спектральный анализ — физический метод определения химического состава и строения вещества по его спектру. Спектром называют упорядоченное по длинам волн электромагнитное излучение. При возбуждении вещества определенной энергией в нем происходят изменения (возбуждение валентных или внутренних электронов, вращение или колебание молекул), которые сопровождаются появлением линий или полос в его спектре. В зависимости от характера возбуждения и процессов внутреннего взаимодействия в веществе различают и методы (принципы) спектрального анализа: атомно-эмиссионная, абсорбционная, люминесцентная, комбинационного рассеяния, радио- и рентгеновская спектроскопии и т. д.

В спектральном анализе используют широкий диапазон длин волн, от рентгеновских излучений до радиоволн. Однако оптическая часть спектра включает излучение с длинами волн от 0,10 нм до 50 мкм. На рис. 15.1 представлена схема электромагнитного спектра. Оптический спектр состоит из отдельных спектральных линий, которые являются изображением щели спектрального прибора.

Каждая спектральная линия характеризуется длиной волны или частотой. В спектральном анализе длину волны линии принято выражать в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ) или микрометрах ( $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$ ). Однако применяют и несистемную единицу — ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$ ). Например, длина волны одной из желтых линий натрия может быть записана так: Na 5893 \AA, или Na 589,3 нм, или же Na 0,5893 мкм. Линейчатые спектры испускают атомы или ионы, которые находятся на таких расстояниях друг от друга, что их излучение можно считать

независимым. Газы и пары металлов имеют линейчатые спектры. Полосатые спектры возникают при излучении ионизированных и неионизированных молекул, состоящих из двух и более атомов, если эти молекулы удалены друг от друга настолько, что не взаимодействуют с соседними молекулами. Сплошные или непрерывные спектры испускают раскаленные жидкие или твердые тела. При определенных условиях их могут испускать также и отдельные атомы или молекулы.

Полосатые спектры состоят из близко расположенных линий, которые хорошо наблюдаются в спектрах, полученных на приборах с большой дисперсией. Для аналитических целей чаще используют ультрафиолетовую, видимую и ближнюю инфракрасную части спектра. Ультрафиолетовая область спектра условно разделяется на вакуумную (10—185 нм), дальнюю (185—230 нм) и ближнюю (230—400 нм). Видимая часть спектра (400—750 нм) в отличие от других областей спектра воспринимается глазом человека в виде семи основных цветов: фиолетового (390—420 нм), синего (424—455 нм), голубого (455—494 нм), зеленого (494—565 нм), желтого (565—595 нм), оранжевого (595—640 нм), красного (640—723 нм) и их оттенков. За видимой красной частью спектра расположена инфракрасная область спектра, которая подразделяется на ближнюю (0,75—25 мкм) и дальнюю (>25 мкм).

Спектральный анализ дает возможность установить элементный, изотопный, молекулярный состав вещества и его строение.

**Атомно-эмиссионный спектральный анализ** — это метод анализа по спектрам испускания, которые возникают при испарении и возбуждении пробы в дуге, искре или пламени. Возбужденные атомы и ионы спонтанно, самопроизвольно переходят из возбужденного  $E_k$  в более низкие энергетические состояния  $E_i$ . Этот процесс ведет к излучению света с частотой  $\nu_{ki} = (E_k - E_i)/h$  и появлению спектральной линии.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ — один из первых методов спектроскопии, получивший широкое практическое применение. Он был открыт Кирхгофом и Бунзеном в 1860 г. Как аналитический метод он интенсивно развивается и в настоящее время.

В 30-е годы нашего столетия широкое распространение получили визуальные методы в металлургической и металлообрабатывающей промышленности, в 40-е — 60-е годы — фотографические методы спектрального анализа. В последние два десятилетия интенсивно развиваются фотоэлектрические методы. Современные фотоэлектрические спектральные приборы типа квантометров снабжены мини-ЭВМ, что позволяет проводить массовый многоэлементный экспрессный анализ материалов стандартного состава с точностью, часто не уступающей точности большинства химических методов.

Пламенная фотометрия — один из методов атомно-эмиссионного спектрального анализа. Этот метод состоит в том, что анализируемый образец переводят в раствор, который затем с помощью распылителя превращается в аэрозоль и подается в пламя горелки. Растворитель испаряется, а элементы, возбуждаясь, излучают спектр. Анализируемая спектральная линия выделяется с помощью прибора — монохроматора или светофильтра, а интенсивность ее свечения измеряется фотоэлементом. Пламя выгодно отличается от электрических источников света тем, что поступающие из баллона газ-топливо и газ-окислитель дают очень стабильное, равномерно горящее пламя. Из-за невысокой температуры в пламени возбуждаются элементы с низкими потенциалами возбуждения: в первую очередь щелочные элементы, для определения которых практически нет экспрессных химических методов, а также щелочно-земельные и другие элементы. Всего этим методом определяют более 70 элементов. Использование индукционного высокочастотного разряда и дуговой плазменной горелки плазмотрона позволяет определять элементы с высоким потенциалом ионизации, а также элементы, образующие термостойкие оксиды, для возбуждения которых пламя малоприспособно.

Атомно-абсорбционный анализ (ААА) является одним из наиболее распространенных методов аналитической химии. Предварительная подготовка анализируемой пробы аналогична этой операции в пламенной фотометрии: перевод пробы в раствор, распыление и подача аэрозолей в пламя. Растворитель испаряется, соли разлагаются, а металлы переходят

в парообразное состояние, при котором они способны поглощать излучение той длины волны, которую могли бы сами излучать при более высоких температурах. Луч света от лампы полового катода, излучающий дуговой спектр определяемого элемента, направляется через пламя на щель спектрометра, с помощью которого выделяется аналитическая спектральная линия и измеряется степень поглощения ее интенсивности парами определяемого элемента.

Современные атомно-абсорбционные спектрометры снабжены мини-ЭВМ и цифропечатными устройствами. Многоканальные приборы типа квантометров позволяют выполнять до 600 определений в час.

Применение вместо пламени электротермических атомизаторов в сочетании с химическими методами концентрирования позволяет снизить предел обнаружения элементов на несколько порядков.

**Атомно-флуоресцентный анализ** близок к атомно-абсорбционному анализу. С помощью этого метода решают не только задачи, выполняемые атомно-абсорбционным анализом, он позволяет определить отдельные атомы в газовой среде. Например, возбуждая атомную флуоресценцию лазерным лучом, можно определять натрий в верхних слоях атмосферы на расстоянии 100 км от Земли.

**Резонансно-ионизационная спектроскопия** — один из новых методов спектрального анализа, позволяющий решать аналитические задачи при пределе определения до  $10^{-17}$  %.

В аналитической практике большую роль играет абсолютная чувствительность спектральных линий. Наибольшую интенсивность в исследуемой области спектра имеют линии с низким потенциалом возбуждения и соответствующие разрешенным переходам. Такие линии называют последними, так как они исчезают в спектрах эталонных и анализируемых образцов при уменьшении содержания элементов последними после исчезновения других линий. К их числу принадлежат также резонансные спектральные линии, которые соответствуют переходу из нижайшего возбужденного уровня на основной уровень. Основной уровень имеет особое значение в процессах излучения и поглощения, так как его заполнение всегда относительно велико.

Поглощение света периферической частью облака дуги или пламени приводит к заметному уменьшению интенсивности середины спектральных линий. Этот процесс, называемый самопоглощением линий, объясняется тем, что поглощающие невозбужденные атомы периферийной части облака испускают излучение обязательно в направлении щели прибора, а согласно закону Ломеля в пределах угла  $4\lambda$ . При больших концентрациях атомов примеси в разрядном облаке наблюдается явление самообращения спектральных линий. Это в первую очередь касается резонансных линий. Такие линии имеют в центре темную полосу, и видны только ее крылья.

Следует отметить, что наиболее чувствительная линия не всегда оказывается последней, так как на результат могут оказывать влияние такие факторы, как источник возбуждения, спектральная область. Например, последние линии серы, кислорода, азота и других газов расположены в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, а рубидия и цезия — в инфракрасной области спектра, что требует применения специальной аппаратуры. Для снижения предела обнаружения иногда следует применять вместо искрового источника спектра дуговой или наоборот.

## § 2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

В атомно-эмиссионном спектральном анализе применяют приборы, конструкция которых определяется оптической частью и назначением прибора. На рис. 30.1 приведена принципиальная схема спектрального прибора, состоящего из трех основных частей: осветительной (I), оптической или спектральной (II) и приемно-регистрирующей (III). Осветительная часть прибора включает источник света (горящие дуга, искра или пламя) и конденсорную систему освещения щели прибора. Оптическая часть спектрального прибора состоит из щели, двух объективов — коллиматорного и камерного, диспергирующего элемента — одной или нескольких призм, дифракционной решетки или комбинации призмы с решеткой. В автоколлимационных приборах роль коллиматорного и камерного играет один объектив. В фокальной поверхности приборов расположена приемно-регистрирующая часть:

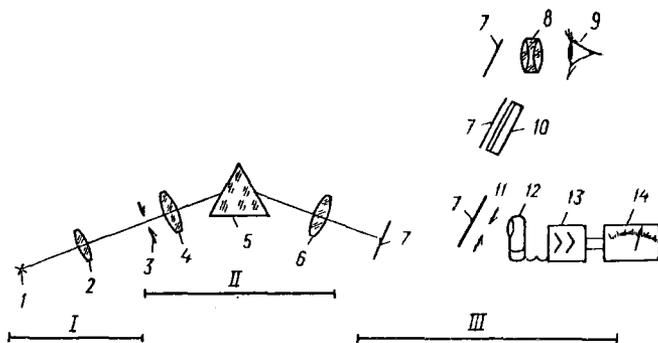


Рис. 30.1. Принципиальная схема спектрального прибора:

I—осветительная часть; II—оптическая часть; III—приемно-регистра-  
рующая часть; 1—источник света; 2—конденсорная система освещения щели  
спектрального прибора; 3—щель; 4, 6—коллиматорный и камерный объек-  
тивы; 5—диспергирующий элемент (призма, дифракционная решетка);  
7—фокальная плоскость спектрального прибора; 8—окуляр; 9—глаз;  
10—фотографическая пластинка; 11—выходная щель; 12—фотоэлемент,  
фотоумножитель; 13, 14—усилительное и отсчетно-регистрающее устрой-  
ство

в визуальных приборах — окуляр, в фотогра-  
фических — фотопластинка, в фотоэлектрических — щель,  
за которой расположены фотоэлементы или фотоум-  
ножители и регистрирующие устройства.

По способу регистрации спектра все спектральные  
методы разделяются на визуальные, фотографические  
и фотоэлектрические, а спектральные приборы — на  
спектроскопы (стилоскопы), спектрографы и спектро-  
метры (квантометры). Наиболее важными частями  
спектральных приборов являются диспергирующее  
устройство и щель прибора, так как спектральная  
линия — это ее монохроматическое изображение. Основ-  
ной деталью щели являются ее щечки. Промежуток  
между щечками должен быть правильной формы,  
края щечек строго параллельны и скошены в виде  
ножа, чтобы отраженный от них свет не попадал в  
прибор. Щечки раздвигаются с помощью микромет-  
рического винта, позволяющего устанавливать ее ши-  
рину с точностью до 0,001 мм. Рабочая ширина щели  
составляет 0,005—0,020 мм, поэтому малейшее ее за-  
грязнение приводит к искажению спектра и ошибкам  
в анализе. Поверхности ножей щели очищают заост-  
ренной палочкой из мягких пород дерева (спичка).  
Не рекомендуется проводить очистку металлическими

предметами, бумагой, ватой или щеточкой. Для очистки щель открывают полностью, в зазор вводят заостренную палочку и одним движением проводят ею по ножам, затем устанавливают необходимый зазор и фотографируют спектр железа. Если вдоль всего спектра видны полосы, перпендикулярные спектральным линиям, очистку продолжают до их исчезновения.

В спектральных приборах в качестве диспергирующего элемента используют призмы, дифракционные решетки или их слепки-реплики, а также скрещенную оптику — комбинацию призмы с дифракционной решеткой.

Для изготовления призм применяют в основном стекло, кварц, флюорит и каменную соль. На рис. 30.2 схематически представлены области их прозрачности, относительные дисперсии. Интенсивными линиями отмечены области наиболее частого применения этих материалов. Из рисунка видно, что кварц чаще используют для работы в ультрафиолетовой и инфракрасной областях, стекло — в видимой, флюорит — в вакуумной ультрафиолетовой. Дисперсия призмы — способность разлагать свет в спектр — обусловлена изменением показателя преломления вещества, из которого она сделана, с изменением длины волны и угла между преломляющими поверхностями призмы. Вещество наиболее пригодно для этих целей именно в той области, где сильно изменяется показатель преломления, в конце ее рабочей области пропускания.

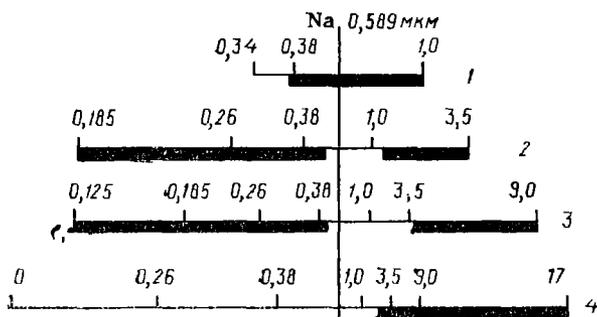


Рис. 30.2. Области прозрачности, наиболее частого применения и дисперсии материалов для изготовления призм:

1 — стекло; 2 — кварц; 3 — флюорит; 4 — каменная соль

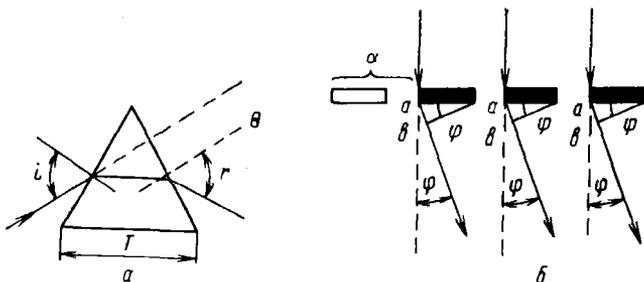


Рис. 30.3. Прохождение лучей через призму (а) и дифракционную решетку (б)

Основной величиной, характеризующей призму, является угловая дисперсия, которая определяется отношением углового расстояния между двумя лучами к разности длин волн этих лучей:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{d\eta}{d\lambda} \frac{2 \operatorname{tg} i}{\eta}, \quad (30.1)$$

где  $\varphi$  — угол между входящим и выходящим лучами;  $\eta$  — показатель преломления;  $i$  — угол падения входящего луча (рис. 30.3).

Спектральный прибор характеризуется линейной дисперсией, которая представляет собой отношение линейного расстояния в миллиметрах между двумя спектральными линиями на фотографической пластинке к разности их длин волн. Значительно удобнее пользоваться ее обратной величиной  $d\lambda/dl$ , называемой обратной линейной дисперсией. Ее физический смысл определяется интервалом длин волн спектра, который приходится на 1 мм фотографической пластинки.

Спектральный прибор характеризуется также разрешающей силой — отношением средней длины волны двух спектральных линий, которые могут быть разрешены данным спектральным прибором, к разности длин волн этих линий. Разрешающая сила  $R$  определяется формулой:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = T \frac{d\eta}{d\lambda} \frac{1,22}{r}, \quad (30.2)$$

где  $T$  — ширина основания призмы.

Важной характеристикой спектрального прибора является его светосила — мера интенсивности спек-

тра. Светосила зависит от высоты и ширины щели прибора, фокусных расстояний коллиматорного и камерного объективов, характера спектра и т. д.

Дифракционная решетка представляет собой экран с большим числом щелей-штрихов, близко расположенных друг к другу на одинаковых расстояниях и одинаковой ширины, несколько превышающей длину волны света в рабочей области спектра. Дифракционные решетки бывают двух типов: прозрачные и отражательные. Прозрачная решетка представляет собой плоскопараллельную стеклянную или кварцевую пластину, покрытую слоем алюминиевого зеркала, на поверхность которого с помощью прецизионного устройства алмазным резцом нанесены параллельные царапины — штрихи. Отражательные решетки изготовляют путем нанесения таких же штрихов на плоскую или вогнутую зеркальную поверхность металла. Стандартные дифференциальные решетки имеют 1800, 1200, 600 и 300 штрихов на миллиметр (штр/мм).

Для работы в инфракрасной области спектра и в приборах со скрещенной оптикой применяют решетки с профилированным шагом с числом штрихов на миллиметр, равным 10. Такие дифракционные решетки называют эшелле и эшеллетами. Эти решетки нарезаны таким образом, что излучение данной длины волны концентрируется главным образом в одном порядке. При прохождении монохроматического света через узкую щель на экране видна дифракционная картина. Один из лучей проходит через щель прямо, образуя в центре интенсивную полосу. Другие лучи той же длины волны отклоняются от него симметрично на разные углы, величины которых зависят от длины волны монохроматического света. При освещении дифракционной решетки немонахроматическим светом на экране наблюдается усиление одних участков спектров и ослабление других вследствие интерференции. Если выбрать из этого потока только те лучи, которые образуют с основным направлением света, падающего на дифракционную решетку, угол  $\varphi$ , то можно заметить, что пути лучей будут отличаться на величину  $ab$ . Если эта величина будет равна длине волны света или четному ей числу, то освещенность будет максимальной. Если величина  $ab$  будет равна

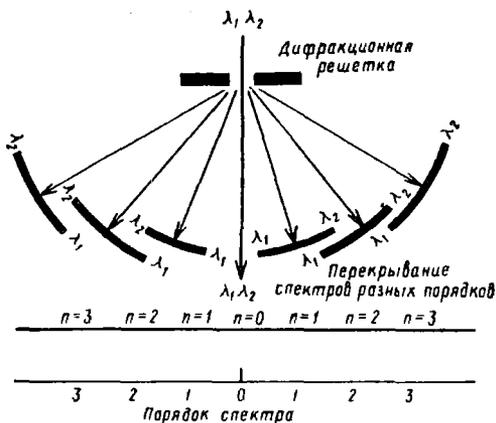


Рис. 30.4. Перекрывание спектров разных порядков

половине длины волны света или нечетному числу половин, то полоса спектра не будет видна. Из рис. 30.3 видно, что

$$ab = d \sin \varphi = n\lambda, \quad (30.3)$$

где  $d$  — период решетки, т.е. ширина прозрачной и непрозрачной полосы дифракционной решетки;  $n$  — целое число (0, 1, 2, 3 и т. д.);  $\lambda$  — длина волны света;  $\varphi$  — угол отклонения света.

Таким образом, монохроматический свет одной длины волны будет виден в разных местах экрана в направлениях, для которых выполняется условие  $n\lambda$ . При освещении дифференциальной решетки немонохроматическим светом в этих местах будут появляться перекрывающиеся спектры разных порядков ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) (рис. 30.4). Для разделения спектров разных порядков применяют скрещенную оптику, комбинацию дифракционной решетки с призмой, либо светофильтры.

Наиболее распространены в аналитической практике спектрографы — приборы для фотографической регистрации спектров и фотоэлектрические приборы типа квантометров. Приборы для визуального наблюдения спектров — спектроскопы, стилоскопы, стилометры — применяют реже.

В табл. 30.1 приведены основные характеристики наиболее распространенных спектрографов.

Таблица 30.1. Характеристики наиболее распространенных серийных отечественных спектрографов

Приборы	Призмные						Со скрещенной оптикой	Дифракционные	
	ИСП-30	КСА-1	ИСП-51 с камерами, мм					СТЭ-1	ДФС-8
			f=120	f=170	f=800	f=1300			
Оптика	Кварц		Стекло				Сферические зеркала		
Рабочий диапазон, нм	200—600	200—400	360—1000				220—900	200	800
Длина спектра, мм	220	360—800	46	106	275	750	880	1333	2000
Число участков спектра	1	4	1	1	3	5	2	8	9
Дисперсия (нм/мм) при $\lambda$									
200	0,35	0,12	—	—	—	—	—	0,60	0,40
300	1,47	0,46	—	—	—	—	0,47	0,60	0,40
400	3,90	1,15/0,55	4,2	1,9	0,63/0,20	—	0,64	0,60	0,40
500	6,90	2,10/1,16	10,5	4,7	1,75/0,50	—	0,76	0,60	0,40
600	11,00	3,40/2,13	19,6	8,7	3,04/0,93	—	0,94	0,60	0,40
800	—	—	44,1	19,6	6,84/2,10	—	1,28	0,60	0,40
1000	—	—	77,0	34,2	11,60/3,65	—	—	0,60	0,40
Число штр/мм	—	—	—	—	—	—	60,0 и 30,0	60,0	60,0

Универсальными спектральными приборами являются кварцевые спектрографы средней дисперсии, предназначенные в основном для работы в ультрафиолетовой части спектра, где находятся наиболее чувствительные линии большинства элементов. Эти приборы удобны тем, что за одну экспозицию на одну фотографическую пластинку фотографируется весь спектр. На спектрографах большой дисперсии спектр получается длиной несколько метров, и его следует экзонировать по частям, участками в 500 нм.

Спектральные приборы средней дисперсии пригодны для анализа металлов и сплавов, горных пород. Для анализа материалов, имеющих богатый линиями спектр, следует применять спектрографы большой

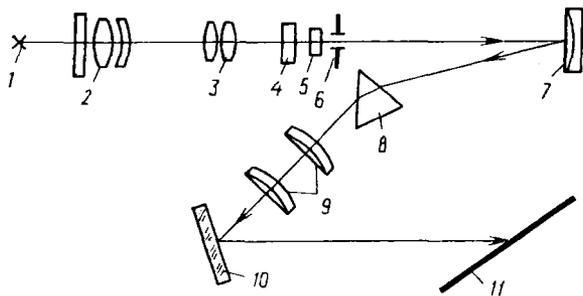


Рис. 30.5. Оптическая схема спектрографа ИСП-30:

1 — источник света; 2—4 — конденсорные линзы; 5 — ступенчатый ослабитель; 6 — входная щель; 7 — зеркальный объектив; 8 — кварцевая призма; 9 — кварцевый объектив; 10 — зеркало; 11 — фотопластинка

дисперсии. Спектрографы средней дисперсии разрешают линии, отличающиеся на 0,03—0,08 нм, а приборы большой дисперсии — на 0,01—0,02 нм.

**Кварцевые спектрографы средней дисперсии ИСП-28 и ИСП-30.** Отличительной чертой этих спектрографов является то, что коллиматором служит не объектив, а вогнутое алюминированное зеркало, благодаря которому устранена хроматическая aberrация входного коллиматора. На рис. 30.5 и 30.6 приведены оптические схемы этих приборов.

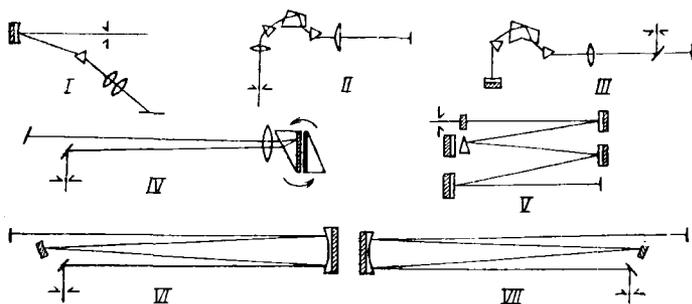
**Стекланный спектрограф ИСП-51** предназначен для работы в видимой части спектра. Это универсальный спектральный трехпризмный прибор, предназначенный для целей эмиссионного, абсорбционного, люминесцентного анализов, для анализа по спектрам комбинационного рассеяния, пламенной фотометрии и т. п. Он комплектуется коллиматорами с фокусными расстояниями 300 и 600 мм и камерами 120, 270 и 800 мм, а также автоколлимационной камерой ( $f = 1300$  мм). ИСП-51 может быть использован в качестве фотоэлектрического прибора. Для этой цели в комплекте с ним выпускают фотоэлектрические приставки ФЭП-1. Оптическая схема прибора приведена на рис. 30.6.

**Кварцево-стеклянный автоколлимационный спектрограф КСА-1** большой дисперсии, предназначен для спектрального анализа образцов со спектрами сложного состава. Спектрограф собран по автоколли-

мационной схеме, в которой роль коллиматорного и камерного объективов играет один однолинзовый длиннофокусный объектив. Диспергирующая система состоит из кварцевой и стеклянной призм Литтрова с зеркальным катетом. При переходе от ультрафиолетовой области спектра к видимой, эти призмы заменяют вращением маховичка, приводящего в движение механическую часть спектрографа. Таким же образом осуществляется последовательное фотографирование участков спектров. Оптическая схема прибора приведена на рис. 30.6.

**Спектрограф со скрещенной оптикой СТЭ-1** сочетает большую разрешающую способность с охватом широкой области спектра. Прибор компактный. На рис. 30.6 представлена его оптическая схема.

Свет от щели спектрографа и сферического зеркала — коллиматора — направляется на диспергирующий элемент, состоящий из оптического клина — призмы с углом у вершины  $18^\circ$  и отражательной решетки эшелле. Спектрограф имеет сменные кварцевую призму и стеклянную, которая установлена таким образом, чтобы ее преломляющее ребро было перпендикулярно щели прибора. При таком расположении призма не участвует в разложении света в спектр. Пройдя через нее, свет попадает на дифракционную решетку, которая разлагает его в горизонтальной плоскости. Отразившись, разложенный свет снова проходит через призму, которая разделяет перекрывающиеся спектры третьего, четвертого и пятого порядков в вертикальной плоскости на три области  $220,0\text{--}270,0\text{ нм}$ ,



**Рис. 30.6.** Оптические схемы спектрографов:

I — ИСП-28; II, III — ИСП-51; IV — КСА-1; V — ДФС-13; VI — ДФС-8; VII — СТЭ-1

252,0—375,0 нм и 336,0—450,0 нм (кварцевая призма и решетка 600 штр/мм) или 450,0—540,0 нм, 504,0—675,0 нм и 672,0—900,0 нм (стеклянная призма и решетка 300 штр/мм). Весь спектр фотографируется на фотопластинку размером  $18 \times 24$  см или фотопленку размером  $240 \times 35$  мм.

**Дифракционные спектрометры ДФС-8 и ДФС-13 большой дисперсии.** Диспергирующим элементом служат плоские решетки, имеющие 600, 1200 и 1800 штр/мм. Роль объектива выполняет вогнутое алюминированное зеркало. Свет от щели поворачивается плоским зеркалом, проходит под решеткой, попадает на вогнутое зеркало и направляется на решетку. Разложенный решеткой свет попадает снова на зеркало и, отражаясь от него, проходит под решеткой и фокусируется на фотографической пластинке. Приборы рассчитаны на работу в первом порядке решетки. Для устранения мешающего влияния спектров второго порядка применяют светофильтры. Спектры фотографируются на фотопластинку участками по 540 нм. Оптические схемы приборов приведены на рис. 30.6.

### § 3. ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

Источниками возбуждения спектра в эмиссионном спектральном анализе являются дуга или искра, горящие между двумя электродами, одним из которых служит анализируемая проба, а также пламя и плазматроны, в которые подается аэрозоль анализируемого раствора либо порошкообразная проба.

Дуга или искра возбуждаются с помощью специальных электрических генераторов, обеспечивающих абсолютную и концентрационную чувствительность спектральных линий, хорошую воспроизводимость и точность определения элементов.

**Генераторы высоковольтной конденсированной искры.** Простейшая схема такого генератора представлена на рис. 30.7, а. Она состоит из трансформатора, повышающего напряжение до 10—18 тыс. В, реостата, регулирующего силу тока в первичной цепи трансформатора, переменной емкости на 0,001—0,02 мкФ, катушки самоиндукции и аналитического промежутка.

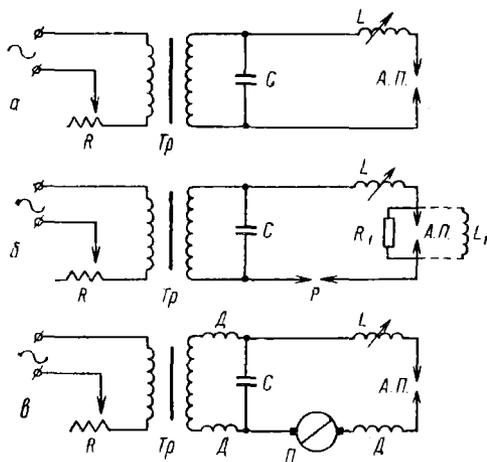


Рис. 30.7. Принципиальные схемы генераторов высоковольтной искры:

а — обычная схема; б — схема с электрическим управляемым разрядом  
в — схема с механическим синхронным прерывателем.

А. П. — аналитический промежуток; Тр — трансформатор; С — конденсатор;  
Р — разрядник; П — механический прерыватель; Д — дроссель; L — катушка самонадукция; R — резистор; R<sub>1</sub> — сопротивление; L<sub>1</sub> — дополнительная индуктивность

Принцип действия такого генератора заключается в следующем. Ток от вторичной цепи трансформатора при возрастании напряжения от нуля в начале каждого полупериода заряжает конденсатор. Одновременно возрастает напряжение и на электродах. При достижении напряжения на конденсаторе, достаточного для пробоя аналитического промежутка, происходит разряд. За один полупериод тока конденсатор заряжается и разряжается несколько раз. Разряд искры происходит в две стадии, которые вместе образуют цуг. Первая стадия — разряд искры пробой аналитического промежутка со свечением газов атмосферы, в течение которой его сопротивление падает до десятков ом, а напряжение — до нескольких десятков вольт, длительность ее составляет  $10^{-8}$  с. Вторая стадия, длящаяся  $10^{-4}$  с, — мощная дуга переменного тока низкого напряжения, сопровождающегося выбросом факелов из паров раскаленных материалов электродов. Температура факелов в их основании равна 8000—40 000 К, а в хвосте — 5000—6000 К.

Параметры искрового разряда зависят от состояния поверхности электродов, расстояния между ними, от нагрева, количества разрядов за полупериод. В процессе горения искры эти параметры изменяются, что приводит к погрешностям анализа. Поэтому для стабилизации работы и лучшего управления генератором в его схему вводят дополнительный разрядный промежуток, а аналитический промежуток шунтируют большим сопротивлением или индуктивностью (рис. 30.7, б).

При зарядке конденсатора повышается напряжение на дополнительном разрядном промежутке — разряднике. Когда наступит его пробой и короткое замыкание разрядом, то все напряжение сосредоточится на аналитическом промежутке, так как сопротивление или индуктивность не пропустят токи большой силы и частоты. Аналитический и разрядный промежутки выбирают такими, чтобы пробивное напряжение для аналитического промежутка было меньше, чем на разрядном. Поэтому разряд практически происходит на обоих промежутках одновременно. Когда запасенная конденсатором энергия израсходуется, разряд прекращается, конденсатор снова заряжается и весь процесс повторяется снова.

Благодаря дополнительному разрядному промежутку энергия разряда в аналитическом промежутке не зависит от состояния электродов, их размера, формы и качества обработки, как в обычной высоковольтной искре. Изменяя дополнительный разрядный промежуток, емкость, индуктивность, можно изменять энергию разряда, его длительность и получать таким образом различные условия возбуждения спектра.

На такой электрической схеме основаны промышленные генераторы ИГ-2; ИГ-3; ИВС-23 и ИВС-27. Стабильность работы и лучшую управляемость обычной схемы высоковольтной конденсированной искры можно получить, если ввести в разрядный контур механический прерыватель, вращаемый синхронным мотором (рис. 30.7, в). Скорость вращения мотора должна быть такой, чтобы контакты прерывателя замыкали схему в каждый полупериод тока при одном и том же значении фазы. Разряд конденсатора на аналитическом промежутке происходит при установлении контакта в прерывателе. Для предохранения транс-

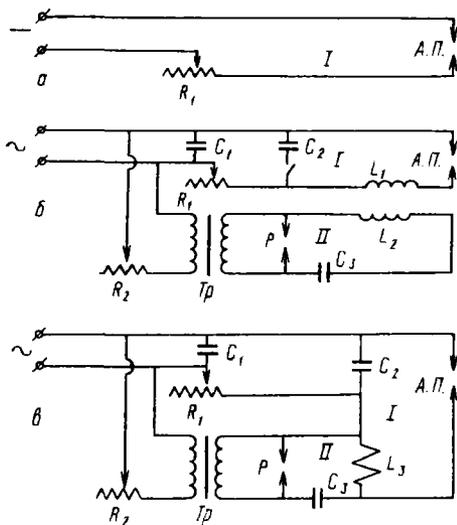


Рис. 30.8. Принципиальные схемы дуговых генераторов:  
 а — генератор дуги постоянного тока; б, в — генераторы активизированной дуги переменного тока с индуктивной (б) и автотрансформаторной (в) связью дугового (I) и высокочастотного (II) контуров.  
 А. п. — аналитический промежуток; Р — разрядник; С — конденсаторы  
 L — катушки; Tr — трансформаторы

форматора от проникновения в него токов высокой частоты из разрядного контура в схему введены дросельные катушки.

**Дуговые генераторы.** Дуга постоянного тока. На рис. 30.8, а представлена принципиальная схема генератора дуги постоянного тока. Она состоит из аналитического промежутка (АП), реостата и клемм, подводящих ток от выпрямителя. Вольтметр и амперметр в этой и других схемах для лучшего восприятия материала упускаются.

Из-за высокого сопротивления воздуха в аналитическом промежутке при подаче на него напряжения дуга не загорится. Для поджига дуги аналитический промежуток следует активизировать. Это достигается кратковременным сведением электродов либо с помощью токов высокой частоты, как в генераторе активизированной дуги переменного тока. Зажигание дуги и поддержание ее горения происходят за счет термоэлектронной эмиссии с электродов.

При анализе металлических сплавов анализируемый образец обычно подключают к отрицательному полюсу, катоду, а постоянный электрод — к аноду. При анализе горных пород и порошкообразных проб угольный электрод, в кратер которого обычно помещают пробу, включают анодом, так как его температура на несколько сот градусов выше катода.

Активизированная дуга переменного тока. Дуговой разряд переменного тока не может поддерживаться самостоятельно между металлическими электродами, так как направление тока меняется 100 раз в секунду (50 Гц). За такой промежуток времени металлические электроды успевают остыть, и термоэлектронная эмиссия при этом не происходит, а дуга гаснет и не загорается. Для восстановления дуги в начале каждого полупериода тока ее необходимо зажигать с помощью высокочастотного тока (рис. 30.8, б).

Механизм действия высокочастотного контура генератора аналогичен высоковольтной конденсированной искре. Ток от вторичной цепи трансформатора заряжает конденсатор  $C_3$ , который затем разряжается на дополнительный разрядный промежуток  $P$ . Возникающие при этом высокочастотные колебания с помощью катушек индуктивности  $L_1$  и  $L_2$  передаются в контур дуги переменного тока, ионизируя аналитический промежуток и способствуя поджигу и стабильному горению дуги.

Если в контуре дуги уменьшить индуктивность катушки  $L_1$  и дополнительно включить емкость  $C_2$ , то получится новый режим возбуждения спектров — режим низковольтной искры, способный возбуждать искровые линии элементов с высокими потенциалами возбуждения.

Связь дугового и высокочастотного контуров может быть осуществлена также и по автотрансформаторной схеме (рис. 30.8, в). Для этого катушки индуктивности  $L_1$  и  $L_2$  заменяют одной небольшой индуктивностью  $L_3$  и включают емкость  $C_2 = 10 \text{ мкФ}$ , которая обуславливает жесткий искровой режим. Высокочастотный режим возбуждения спектров получают путем закорачивания конденсатора  $C_4$  и отключения питания аналитического промежутка током низкой частоты.

Все приведенные режимы реализуются в промышленных генераторах активизированной дуги переменного тока ДГ-2, ИВС-20, ИВС-28, ИВС-29.

Фотоэлектрические установки типа квантометра комплектуются специальными генераторами с электронным управлением, например ГЭУ и УГЭ-4. Такие генераторы обеспечивают следующие режимы возбуждения спектра: дуга переменного тока, выпрямленная дуга различной полярности и скважности (соотношение времени горения дуги и паузы за полупериод тока) с силой тока от 1,5 до 20 А; дуга постоянного тока (от 1,5 до 20 А); низковольтная искра при напряжении 250—300 В, высоковольтная искра при напряжении 7500—15 000 В; импульсный разряд большой мощности. Во всех режимах обеспечивается электронное управление разрядом и широкое варьирование параметров разрядного контура. Источник питания — сеть трехфазного тока 380 В, 50 Гц или однофазного тока 220 В, 50 Гц.

**Плазматроны.** Плазматрон, или плазменная горелка, является сравнительно новым источником возбуждения в спектральном анализе. Интерес к нему обусловлен его универсальностью, высокой чувствительностью определения элементов ( $10^{-3}$ — $10^{-6}$  %), исключительной стабильностью работы, малым влиянием основы анализируемого материала и третьих компонентов, возможностью непрерывного анализа как жидких, так и порошкообразных проб.

Принцип действия плазматрона состоит в том, что при охлаждении поверхностного слоя облака дугового разряда происходит сжатие разрядного шнура дуги, в результате чего увеличивается плотность тока в ней. Это достигается помещением графитовых или тугоплавких электродов в камеру, в которую вводят струю инертного газа в направлении касательных к камере. Механизм работы плазматрона ясен из рис. 30.9. В горящую дугу вводят аэрозоль анализируемого раствора. Вихреобразные струи инертного газа охлаждают снаружи облако разряда и выносят образуемую плазму через отверстие в катоде в виде светящейся струи длиной 10—15 мм. По мере увеличения скорости потока через выходное отверстие возрастает электропроводность струи, что приводит к повышению плотности тока и увеличению температуры

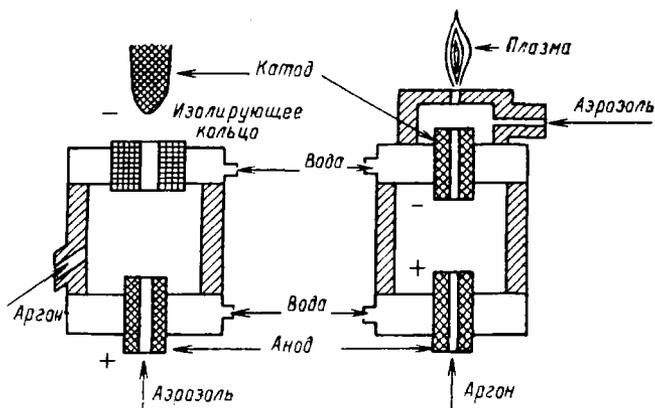
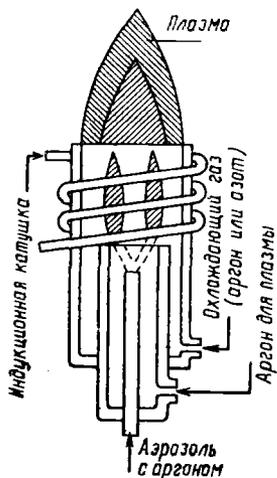


Рис. 30.9. Принципиальная схема дуговой плазменной горелки плазматрона

в шнуре разряда (термический пинч-эффект). При больших токах происходит еще дополнительное сжатие плазмы в результате действия сил магнитного давления (электрический пинч-эффект). Ток, текущий в том же направлении, что и газ, заставляет ионы взаимно притягиваться, что приводит к дальнейшему повышению температуры магнито-гидродинамическими силами.

Среднемассовая температура струи плазмы колеблется в пределах 6000—15000 К в зависимости от силы тока дуги, свойств и расхода охлаждающего газа и диаметра сопла. При температуре плазмы более 10 000 К в спектре преобладают искровые линии, соответствующие тем или иным состояниям ионизации атома.



Кроме описанного аэрозольного способа возможно введение анализируемого вещества в виде раствора или порошка в основание струи плазмы, минуя камеру, в которой горит

Рис. 30.10. Принципиальная схема Вч-плазматрона

дуга. В качестве охлаждающих газов чаще используют аргон и реже — смесь гелия с аргоном, азот. Возможно возбуждение плазмы высокочастотными (Вч) и сверхвысокочастотными (СВч) токами. Вч- и СВч-плазматроны дают возможность получить низкотемпературную плазму (3400—10 000 К) в любых газах и смесях. На рис. 30.10 представлены схемы таких плазматронов. Струя газа и аэрозоля исследуемого раствора подается в кварцевую трубку, охлаждаемую водой или газом. Разряд возбуждается с помощью высокочастотного индуктора, состоящего из нескольких витков медной трубки или волновода (СВч).

#### **§ 4. КАЧЕСТВЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**

В качественном атомно-эмиссионном спектральном анализе в отличие от химического не требуется сложных операций по групповому разделению элементов. С помощью этого метода можно легко различить два металла с близкими химическими свойствами. Например, неодим и празеодим при их совместном присутствии идентифицируются с не меньшей простотой, чем алюминий и магний. Результаты анализа в любой момент могут быть проверены путем повторного изучения спектрограммы. Этот метод особенно ценен тогда, когда неизвестен общий химический состав анализируемого вещества или необходимо обнаружить искомый элемент в пробе. Для выполнения анализа небольшая навеска или капля раствора, нанесенная на торец углеродистого электрода, возбуждаются электрической дугой, а спектр снимается на фотопластинку или изучается визуально. Присутствие или отсутствие элемента в пробе безошибочно может быть установлено по двум-трем характерным спектральным линиям. Этим методом можно быстро определить один или несколько металлов. Спектральные линии благородных газов, галогенов, серы и некоторых редких тяжелых металлов малочувствительны или для их определения требуются специальные приемы и соответствующая аппаратура, что делает выполнение анализа более сложным, чем химическими методами.

Для проведения качественного анализа необходимы таблицы спектральных линий, атласы спектральных линий и спектропроектор. Атласы спектральных линий бывают двух типов: атласы дуговых и искровых спектров железа и атласы спектральных линий железа и других элементов. Дуговые и искровые спектры железа применяют в качестве вторичного эталона длин волн. Первичным эталоном длин волн служит оранжево-красная линия криптона  $K\kappa$  587,09 нм. В одном метре укладывается 1 650 763,73 длины волны в вакууме оранжево-красного излучения криптоновой лампы. Атласы спектральных линий выпускают применительно к каждому типу спектрографа. Чаще других применяют кварцевые спектрографы средней дисперсии ИСП-28, ИСП-30. Основу атласов составляет увеличенное в двадцать раз изображение спектра железа, что соответствует увеличению выпускаемых промышленностью спектропроекторов ПС-18 или ДСП-1. В атласах дуговых и искровых спектров железа встык сфотографированы два спектра железа при разных выдержках. При большой экспозиции в спектре появляются малоинтенсивные линии, а при малых — отчетливо видны те линии, которые перекрываются в спектрах, снятых при больших выдержках. Увеличенное в двадцать раз изображение спектра железа имеет длину более двух с половиной метров. Поэтому его разбивают на отдельные участки, которые наносят на планшеты, в правом верхнем углу которых указан порядковый номер. Против каждой линии в спектре железа имеется стрелка с указанием длины волны.

В атласах спектральных линий элементов на планшетах имеется изображение спектра железа, под которым находится шкала длин волн. Над спектром железа стрелками отмечено положение характерных спектральных линий элементов. Над стрелками расположены символы элементов. Под символами элементов указана длина волны линии (последние три цифры). Например, длина волны линии  $Zn^I$  275,65 нм записана как 5,65. Справа символа внизу римской цифрой отмечена принадлежность линии к возбужденному атому (I), однократно- (II) или двукратно возбужденному иону (III), а также самообращение линии (R). Цифра справа вверху — условная чувстви-

тельность спектральной линии в единицах десятибалльной шкалы, составленная на основании фотографирования спектров эталонных смесей, возбужденных в дуге между углеграфитовыми электродами. Эти полуколичественные оценки следует считать ориентировочными, так как для их воспроизведения следует строго выдерживать условия съемки спектров, указанных в атласе. Несмотря на это, они бывают весьма полезны тогда, когда необходимо установить, является ли эта линия линией элемента примеси или основы. Ниже приведена такая шкала чувствительности:

Чувствительность	1	2—3	3—5	5—7	7—9	10
Концентрация элементов, при которой появляется линия в спектре, %	$\geq 10$	10—1	1—0,1	0,1—0,01	0,01—0,001	$< 0,001$

При выполнении качественного анализа спектрограмму устанавливают на столике спектропроектора и проецируют ее изображение на экран. Исследуемый спектр бегло просматривают, выбирают группу наиболее интенсивных линий или отдельные характерные линии. Затем берут соответствующий планшет атласа и совмещают изображение спектров железа на экране и на планшете. Для этих целей применяют наиболее приметные линии в спектре железа. Если в спектре анализируемого образца против слабоинтенсивной линии имеется указатель ее чувствительности в 10 баллов, это значит что данная линия — примеси, содержание которой не превышает 0,001 %. При увеличении концентрации элемента в пробах интенсивность анализируемой линии настолько увеличится, что станет невозможным делать по ней оценку. Тогда используют менее чувствительные линии. Линия, обозначенная цифрой «1», появляется в спектре тогда, когда содержание этого элемента в пробе будет составлять десятки процентов.

Для того чтобы сфотографировать рядом встык спектры различных проб и железа, применяют диафрагму типа Гартмана, устанавливаемую перед щелью спектрального прибора. Перемещением ее относительно щели можно ограничить высоту щели, или освещать ее различные участки. На рис. 30.11 представлена такая шторка — диафрагма типа Гартмана.

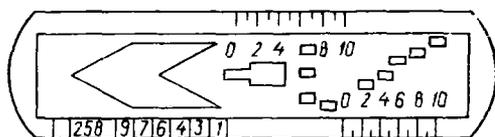


Рис. 30.11. Шторка для ограничения высоты щели спектрографа (диафрагма типа Гартмана)

Вырезом типа «ласточкиного хвоста» можно задать необходимую высоту щели. Совмещенные два отверстия в центре шторки позволяют получать на пластине спектрограмму высотой 1 или 2 мм. Сфотографировать рядом несколько спектрограмм можно подъемом или опусканием кассеты. Однако при этом не исключено небольшое смещение спектров относительно друг друга, что нежелательно при качественном анализе. Диафрагма типа Гартмана позволяет сфотографировать один спектр строго под другим. Для этого служат девять отверстий-окошек, расположенных таким образом, чтобы одной экспозицией можно было заснять три спектра одного вещества. Наводя на щель по очереди остальные отверстия-окошки, получают спектры еще шести других веществ. На краях диафрагмы имеются отметки, соответствующие тому или иному положению окошек на щели спектрального прибора.

Применение диафрагмы упрощает процесс расшифровки спектрограмм. Например, можно сфотографировать одной экспозицией через окошки «2, 5, 8» в трех местах на пластинке спектр анализируемого вещества, а затем через окошки «1, 3, 4, 6, 7, 9» заснять спектры искомым элементов, железа и углерода. Тогда качественный анализ сводится к нахождению в спектре анализируемого вещества характерных линий тех элементов, которые сфотографированы рядом. Намного упрощается расшифровка, если сфотографированы рядом спектры сплава и элемента, составляющие его основу. Линии, которые не повторяются в обоих спектрах, — линии элементов примеси.

Каждый элемент излучает множество спектральных линий. В настоящее время их известно более полумиллиона. Поэтому важным моментом в качественном анализе являются помехи, связанные

Таблица 30.2. Аналитические линии, используемые в качественном анализе

Элемент	Основные линии, нм	Чувствительность в угловой дуге	Наложение линий	Контрольные линии, нм
Алюминий	308,2155 I 309,2713 I	0,01	—	394,4032 I 396,1527 I
Барий	493,4686 II	0,0003	—	455,4042 II 233,5269 II
Бериллий	234,8610 I	0,0003	—	313,0416 II 313,1072 II
Бор	249,7733 I	0,001	Железо	249,6788 I
Ванадий	318,8982 I	0,0001	—	318,5396 I 318,3406 I 311,8383 II 311,0707 II
Висмут	306,7716 I	0,001	Олово (10 %)	289,7976 I
Золото	267,595 I	0,001	Железо Кобальт	298,9029 I 242,795 I
Кадмий	228,8018 I	0,001	Вольфрам Мышьяк (0,01 %)	326,1057 I 340,3653 I
Кальций	393,3666 II 396,8468 II	0,001	Железо	422,6828 II 317,9332 II
Кобальт	345,3505 I	0,003	Никель (0,03 %)	344,9441 I
Кремний	288,1578 I	0,001	—	251,6123 I 252,8516 I
Магний	285,2129 I	0,0003 0,001	Натрий (1 %)	279,553 II 280,2695 II
Марганец	280,1064 I	0,001	Цинк (0,1 %)	279,5817 I 279,8271 II
Медь	324,7540 I	0,0001	Марганец (3 %)	327,3963 I
Молибден	317,0347 I	0,001	Железо	313,2594 I
Никель	305,0819 I	0,001	Ванадий (0,1 %) Кобальт (3 %)	341,4765 I 317,501 I 303,4121 I
Олово	283,9989 I	0,001	—	340,4580 I
Палладий	342,124 I	0,003	—	324,2703 I
Платина	265,9454 I	0,001	Рутений (0,3 %)	306,4721 I 292,9794 I
Свинец	283,3069 I	0,003	—	405,7820 I 280,2003 I 287,3316 I
Серебро	328,0633 I	0,0001— 0,0003	Марганец (3 %)	338,2891 I
Стронций	460,7331 I	0,001	—	407,7714 II 346,4457 II

Элемент	Основные линии, нм	Чувствительность в угольной дуге	Наложение линий	Контрольные линии, нм
Титан	334,9035 II	0,001	—	337,2800 II 308,8025 II
Фосфор	253,565 I 255,328 I	0,1	Железо	255,493 II
Хром	425,4346 I 427,4803 I	0,001	—	301,4760 I 267,7159 II
Цинк	213,856 I	0,001	Железо Медь	334,5020 I 334,5570 I 328,2333 I 481,0534 I

с наложением линий различных элементов и их идентификация. В этом случае оказывают большую помощь данные табл. 30.2. Технику идентификации спектров можно продемонстрировать на примере расшифровки спектрограммы образца охотничьей дробин. Для этого взят участок спектра в области 280 нм. В спектре дробин видны пять линий. Из них три довольно интенсивные ( $Pb_I^8$  280,20 нм,  $Pb_I^5$  288,32 нм и  $Pb_I^9$  283,31 нм) и две слабые ( $Sn_I^9$  284,00 нм и  $Sn$  286,32 нм). Из этого спектра следует, что основу сплава составляет свинец, а примесь является олово. Отсутствие в спектре линии  $Sn_I^6$  285,06 нм свидетельствует о том, что содержание олова не превышает нескольких сотых процента. Из этого же спектра видно, что на линии свинца могут накладываться линии других элементов, если они присутствуют в анализируемых образцах. Так, линия свинца  $Pb_I^8$  280,20 нм может быть частично или полностью перекрыта линиями  $Zn_I^5$  280,09 нм,  $Mg_{II}^9$  280,27 нм и  $Mn_I^{10}$  280,11 нм. Поэтому для полной идентификации линии свинца необходимо убедиться в том, что в анализируемом материале этих элементов нет. Указанные линии  $Zn_I^5$  277,08 нм,  $Mn_I^{10}$  279,46 нм,  $Mn_{II}^9$  279,51 нм и  $Mg_I^{10}$  285,21 нм в спектре дробин отсутствуют. Аналогичным образом можно убедиться, что на линию

$Pb_1^9$  283,31 нм не накладывается линия тория, а на линию  $Sn_1^9$  286,32 нм — линии ванадия, висмута и урана. Таким образом, с помощью участка спектра, приведенного на планшете, можно установить, что анализируемая проба-дробь состоит из свинца. В ней имеется примесь олова. Наличие других примесей (медь, серебро, висмут и др.) можно определить, изучая другие участки спектрограммы.

## § 5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Количественный атомно-эмиссионный анализ основан на эмпирической зависимости между интенсивностью спектральной линии определяемого элемента и концентрацией его в пробе. В общем виде эта зависимость описывается уравнениями, предложенными Ломанниным (1930 г.):

$$\lg I = b \lg C + \lg a \quad (30.4)$$

и Шейбе (1931 г.):

$$I = aC^b, \quad (30.5)$$

где  $I$  — интенсивность спектральной линии;  $C$  — концентрация элемента в пробе;  $a$  и  $b$  — эмпирические коэффициенты, характеризующие процессы, происходящие на поверхности электродов ( $a$ ) и в облаке разряда ( $b$ ).

Физический смысл сложных явлений, описываемых этими коэффициентами, становится ясным, если рассмотреть процессы в облаке разряда и на электродах при возбуждении спектра металлического сплава электрической дугой. На рис. 30.12 изображены два электрода: верхний — постоянный и нижний — анализируемый образец-проба. Между электродами горит дуга, образуя облако разряда, которое можно условно разделить на три температурные зоны. Первая зона имеет самую высокую температуру, большинство атомов находится в ней в возбужденном состоянии. Третья — низкотемпературная, заполнена в основном парами атомов, находящимися в невозбужденном состоянии. Во второй зоне температура ниже, чем в первой, и некоторая часть атомов, находящихся в невозбужденном состоянии, способна поглощать излучение первой зоны. Коэффициент  $b$  в уравнении (30.4)

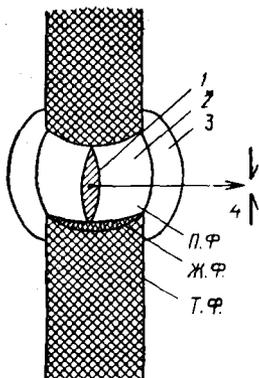


Рис. 30.12. Иллюстрация к объяснению процессов на электродах и в облаке дугового разряда:

1, 2, 3 — температурные зоны в облаке разряда; 4 — щель спектрографа; П. ф. — парообразная, Ж. ф. — жидкая и Т. ф. — твердая фазы

описывает процессы в облаке разряда, приводящие к понижению интенсивности спектральных линий. Особенно наглядно эти процессы заметны, когда для анализа применяют самые чувствительные аналитические линии — «последние», исчезающие в спектре анализируемого вещества в последнюю очередь при уменьшении концентрации элемента в пробах. Излучения этих линий могут поглощаться парами возбужденных атомов этого же элемента. При малых содержаниях примесей в пробе его возбужденные атомы концентрируются в высокотемпературной зоне. Поэтому излучение этой линии не претерпевает самопоглощения, а на градуировочном графике наблюдается прямолинейный участок, соответствующий значениям  $b = 1$  (рис. 30.13).

При повышении концентрации примеси в пробе пары определяемого металла заполняют вторую зону облака разряда, где наряду с процессами возбуждения атомов будут проходить и процессы самопоглощения излучения той же длины волны, которая испускается элементом в первой зоне. При больших концентрациях металла в пробе его пары заполняют третью зону облака разряда. При прохождении излучения первой зоны через третью происходит полное его поглощение невозбужденными атомами. На спектрограмме наблюдается появление самообращенных линий — линий, у которых полностью поглощен центр, но видны ее контуры.

Коэффициент  $a$  описывает процессы на электродах. Содержание определяемого элемента в облаке разряда и интенсивность свечения его аналитических линий пропорциональны его концентрации в анализируемом образце. Переход элементов пробы из твердого в жидкое и парообразное состояние сопровож-

дается сложными физико-химическими процессами, характерными для каждого отдельно взятого сплава, его структуры, атмосферы, окислообразования, влияния третьих элементов и т. д.

Интенсивность спектральных линий определяемых элементов сразу же после включения дуги или искры сильно колеблется. Время, необходимое для достижения равновесия физико-химических процессов на электродах, определяют экспериментальным путем с помощью кривых обжига или обыскривания. Для этого включают дугу или искру и через каждые 5—10 с перемещают кассету спектрографа с фотографической пластинкой. После ее проявления по результатам фотометрирования спектрограммы строят кривые обжига или обыскривания, откладывая на оси ординат почернение линий  $S$  определяемых элементов, а по оси абсцисс — продолжительность горения дуги или искры в секундах.

На рис. 30.14 приведены типичные кривые обыскривания для конструкционной стали. Как видно из рисунка, первые 40 с интенсивность спектральных линий сильно изменяется. Затем процессы поступления вещества в аналитический промежуток стабилизируются. На этом кончается время предварительного обыскривания и наступает время экспонирования. Из этого рисунка также видно, что интенсивность линий элементов, имеющих большое сродство к кислороду (углерод, марганец), во время предварительного

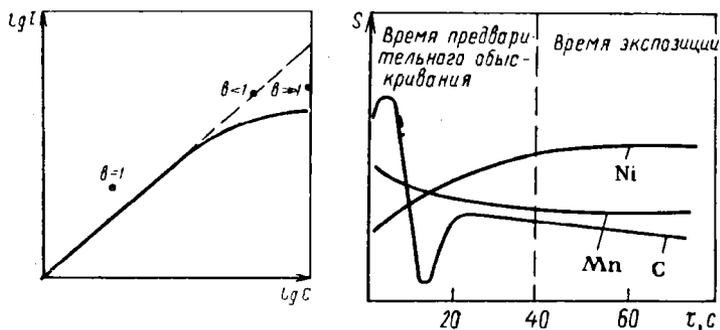


Рис. 30.13. Кривые роста

Рис. 30.14. Кривые обыскривания

**обыскривания** сначала падает, а затем становится постоянной в результате их выгорания из поверхностного слоя. Через 40—60 с стабилизируются процессы поступления этих элементов из твердой фазы в жидкую, а затем в облако разряда, и интенсивность их линий становится постоянной.

Интенсивность спектральных линий элементов, имеющих небольшое сродство к кислороду или же склонных к карбидообразованию, в процессе обыскривания возрастает. Поэтому для получения правильных результатов анализа при съемке спектров металлов и сплавов необходимо перед экспонированием проводить предварительное обыскривание или обжиг при закрытой щели спектрографа. Так как условия возбуждения спектральных линий могут изменяться в каждом опыте из-за колебания напряжения в сети или изменения состояния поверхности электродов в процессе экспозиции, то измерение абсолютной интенсивности спектральных линий не может быть основанием для количественного анализа.

В большинстве случаев в количественном спектральном анализе используют прием, основанный на измерении относительной интенсивности, т. е. отношения интенсивности спектральных линий определяемого элемента  $I_1$  и элемента сравнения  $I_2$ , которые составляют аналитическую пару линий. Линия определяемого элемента должна быть концентрационно чувствительна, на линии аналитической пары не должны накладываться линии других элементов, присутствующих в пробе. Обе линии аналитической пары должны быть гомологичны, т. е. принадлежать либо возбужденным атомам, либо ионам, иметь близкие потенциалы возбуждения и находиться близко в одной спектральной области. В качестве линии сравнения обычно используют слабую линию элемента основы анализируемого металла, не реагирующую на колебание его содержания в пробе. При анализе горных пород, промышленных растворов используют линию специально вводимого во все пробы точного количества элемента, который не содержится в анализируемом материале (внутренний стандарт).

Для аналитической пары линий отношение  $I_1/I_2$  может быть представлено иначе. Выделив в явном виде множитель, зависящий от температуры возбуж-

дения, формулу (30.5) для линии примеси и линии сравнения можно записать следующим образом:

$$I_1 = a_1 e^{-E_1/kT} C^b, \quad (30.6)$$

и

$$I_2 = a_2 e^{-E_2/kT} C^b. \quad (30.7)$$

Считая концентрацию элемента сравнения или внутреннего стандарта величиной постоянной, относительную интенсивность линий аналитической пары можно записать следующим образом:

$$I_1/I_2 = A e^{-(E_1-E_2)/kT} C^b. \quad (30.8)$$

Из уравнения (30.8) видно, что интенсивность аналитической пары линий зависит от температуры возбуждения, а ее изменение может привести к появлению погрешностей. Для гомологических пар линий их потенциалы должны быть одинаковыми ( $E_1 = E_2$ ). Тогда зависимость (30.8) принимает вид (30.5).

Принимая интенсивность линии сравнения  $I_2$  за постоянную в данных условиях анализа величину и разделив на нее уравнение Ломакина — Шейбе, получим:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{aC^b}{I_2} = a' C^b. \quad (30.9)$$

Логарифмирование этого выражения дает формулу, которая лежит в основе всех методов количественного спектрального анализа:

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg C + \lg a'. \quad (30.10)$$

Все количественные методы атомно-эмиссионного анализа по способу регистрации спектров разделяют на визуальные, фотографические и фотоэлектрические.

### *Визуальные методы*

Наблюдая спектр с помощью спектрального прибора (спектроскоп, стилоскоп, стилометр), можно установить не только количественный состав анализируемого материала, но и оценить по яркости спектральных линий содержание элементов, так как при увеличении концентрации примеси в пробе увеличивается и интенсивность его линий. Сам факт появления линии определяемого элемента в спектре пробы уже

является указанием на его количество (метод последних линий).

Для полуколичественной оценки содержания элемента примеси в пробе отрабатывают с помощью эталонов аналитические признаки: интенсивность линии определяемого металла сравнивают с рядом линий элемента основы разной интенсивности, принимаемых за условный стандарт, за шкалу интенсивностей. Затем по отработанным аналитическим признакам проводят анализ.

Количественное определение более достоверно, если определение проводить по аналитической паре линий с помощью приборов, называемых стилометрами. В этих приборах имеются приспособления, позволяющие устанавливать рядом далеко отстоящие линии аналитической пары и ослаблять их интенсивность с помощью фотометрических клиньев. Количественный анализ проводят по аналитическим кривым, построенным по стандартным образцам.

### *Фотографические методы*

В фотографических методах спектры анализируемых и стандартных образцов снимают на фотографическую пластинку. После ее проявления, фиксирования, промывания и высушивания с помощью специальных приборов — денситометров или микрофотометров — определяют оптические плотности почернения линий аналитических пар. По результатам фотометрирования строят градуировочные графики в системе «разность оптических плотностей почернения аналитической пары — логарифм концентрации» и по ним определяют содержание элементов в анализируемых образцах.

**Характеристическая кривая фотографической эмульсии.** В основе всех фотографических методов количественного спектрального анализа лежит зависимость оптической плотности почернения фотографической эмульсии от ее освещенности, от интенсивности спектральной линии, т. е.

$$S = f(I). \quad (30.11)$$

Эта зависимость весьма сложна и не может быть в полной мере выражена математически. Проще ее

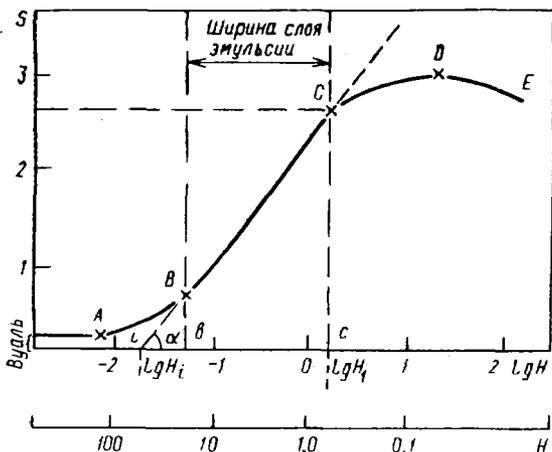


Рис. 30.15. Характеристическая кривая фотографической эмульсии

изобразить графически, откладывая на оси ординат значения оптической плотности почернения, а на оси абсцисс — логарифмы заданных количеств освещения. Эта зависимость графически представляется в виде характеристической кривой фотографической эмульсии (рис. 30.15). Оптическая плотность почернения фотографической эмульсии  $S$  определяется десятичным логарифмом отношения интенсивностей светового потока, падающего на пластинку ( $I_0$ ) и прошедшего через пластинку ( $I$ ):

$$S = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (30.12)$$

Почернение пластинки зависит от общей энергии, приходящейся на единицу площади пластинки, которую определяют как освещенность. В первом приближении ее можно представить как произведение интенсивности светового потока на время  $H = It$ . Однако при очень малых или очень больших экспозициях и при освещении фотопластинки прерывистым светом (дуга, искра) закон взаимозаменяемости ( $It = \text{const}$ ) не всегда соблюдается.

При проявлении неосвещенной фотографической пластинки наблюдается вуаль  $S_0$ , т. е. почернение неэкспонированной пластинки. При увеличении

освещенности характеристическая кривая фотографической эмульсии плавно переходит в прямую, а затем рост ее замедляется. Соответственно эти участки характеристической кривой называются областями: *AB* — недодержек, *BC* — нормальных почернений или нормальной передачи, *CD* — передержек, *DE* — обращения или соляризации. Точку *i* пересечения продолжения прямолинейного участка характеристической кривой *BC* с осью абсцисс называют инерцией фотографической эмульсии, а проекцию прямолинейного участка *BC* на ось абсцисс называют шириной эмульсии, т. е. полезной областью экспозиций, при которой происходит пропорциональная светопередача.

Угол наклона характеристической кривой  $\alpha$  определяет контрастность фотографической эмульсии, а  $\operatorname{tg} \alpha = \gamma$  — фактор контрастности — является очень важной характеристикой фотографической эмульсии. Фактор контрастности фотографической эмульсии зависит от состава эмульсии и проявителя, условий проявления пластинки, длины волны падающего света и т. п.

Получить математическое выражение для всей характеристической кривой фотопластинки невозможно. Однако для прямолинейного участка *BC* его легко найти из треугольника  $\lg H_i C \lg H_i$ :

$$S = \operatorname{tg} \alpha (\lg H_1 - \lg H_i) = \gamma \lg H_1 - \gamma \lg H_i - \gamma_i. \quad (30.13)$$

Это уравнение описывает зависимость почернения фотографической эмульсии от освещенности или интенсивности светового потока  $H = It$  с учетом свойств фотографической пластинки  $\gamma$ .

**Светочувствительность фотографических материалов.** Фотографические материалы характеризуются светочувствительностью, выражаемой величиной, обратное пропорциональной освещенности  $H$ , которая создает заданный фотографический эффект в данном фотографическом слое после проявления до определенной контрастности. Заданным фотографическим эффектом может служить заранее выбранная точка на характеристической кривой фотографической эмульсии. Таким критерием является оптическая плотность, превышающая на 0,1—0,3 плотность вуали. По ГОСТ 24876—81 эта величина принята равной

0,85, т. е.  $S = S_0 + 0,85$  для негативных материалов

$$S_{\text{нег}} = \frac{10}{H_{S=S_0+0,85}} \quad (30.14)$$

и  $S = S_0 + 1,0$  для позитивных.

**Спектральная чувствительность фотографической эмульсии.** Чувствительность фотографической эмульсии к разным областям спектра неодинакова. Максимальна она к ближней ультрафиолетовой области спектра, а также чувствительна к фиолетовой и синей (380,0 нм для хлорида, 420,0 нм для иодида и 480,0 нм для бромиды серебра). Чувствительность фотографической эмульсии падает в сторону коротких длин волн в связи с непрозрачностью желатины для ультрафиолетовых лучей. Резко уменьшается она также в сторону красной области спектра.

Повышение спектральной чувствительности фотографической эмульсии достигается путем введения в ее состав оптических сенсibilизаторов — органических красителей. Применение их позволяет получить фотоматериалы, чувствительные к зеленому и желтому цвету (ортохроматические), ко всей видимой и красной частям спектра (панхроматические), а также к инфракрасной области (инфрахроматические). Для получения фотоматериалов, чувствительных к ультрафиолетовой области спектра, в состав эмульсии вводят вещества, способные флуоресцировать под действием ультрафиолетовых лучей (салицилат натрия). Для фотографирования области 185,0—210,0 нм используют пластинки, верхний слой желатины которых растворен в разбавленной азотной кислоте (шумановские пластинки). Для спектральных работ применяют специальные фотографические пластинки «спектральные для научных целей», которые маркируют как СП-1, СП-2, СП-3. Особенностью этих пластинок является их высокая контрастность  $\gamma$  и чувствительность к ультрафиолетовой части спектра.

В диапазоне длин волн 250,0—330,0 нм область нормальных почернений для спектральных пластинок СП-1 и СП-2 находится в интервале почернений от 0,4 до 3, а для пластинок СП-3 — от 0,7 до 3, в то время как для обычных диапозитивных пластинок она находится в области от 0,3 до 2.

**Вывод основного уравнения для фотографических методов количественного спектрального анализа.** Воспользовавшись выражением (30.13), почернение линий аналитической пары можно записать

$$S_1 = \gamma \lg H_1 - \gamma_i = \gamma \lg I_1 t_1 - \gamma_i, \quad (30.15)$$

$$S_2 = \gamma \lg H_2 - \gamma_i = \gamma \lg I_2 t_2 - \gamma_i, \quad (30.16)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — почернение линий определяемого элемента и элемента сравнения;  $t_1 = t_2$ .

Вычитая из уравнения (30.15) уравнение (30.16), получим:

$$S_1 - S_2 = \Delta S = \gamma (\lg I_1 t_1 - \lg I_2 t_2) = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2} \quad (30.17)$$

и

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = \lg \frac{I_1}{I_2}. \quad (30.18)$$

Уравнение (30.18) показывает связь между интенсивностью линий аналитической пары и их почернений с учетом свойств фотографической эмульсии — фактором контрастности  $\gamma$ .

Подставив уравнение (30.18) в уравнение (30.10), можно записать основное математическое выражение для фотографических методов количественного анализа:

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg C + A, \quad (30.19)$$

или

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma A, \quad (30.19a)$$

где  $\gamma b$  и  $\gamma A$  — константы, объединяющие свойства фотографической пластинки, спектральных линий и условий возбуждения.

Уравнение (30.19) — это уравнение градуировочного графика в системе координат  $\Delta S - \lg C$  (рис. 30.16), который прямолинеен в тех случаях, когда почернения линий аналитической пары находятся в области нормальных почернений характеристической кривой фотографической эмульсии. В количественном анализе допустимо также применение спектральных линий, почернение которых попадает в область недодержек. Тогда на градуировочном графике может появиться изгиб.

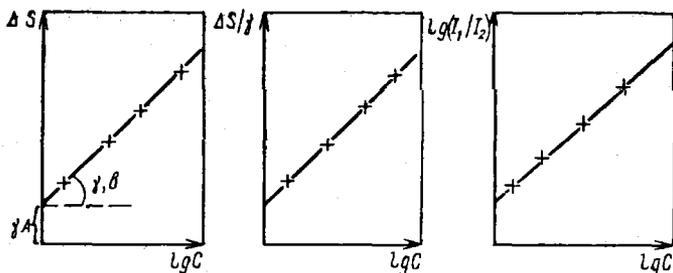


Рис. 30.16. Градуировочные графики

Положение градуировочного графика, его угловое или параллельное смещение определяются в первую очередь фактором контрастности, в сильной степени зависящим от свойств фотографической пластинки, условий экспонирования и проявления. Фактор контрастности является трудноконтролируемой величиной и наиболее частой причиной погрешности в фотографических методах атомно-эмиссионного анализа. На положении градуировочного графика отражаются также процессы в облаке разряда и на поверхности электродов, которые описываются эмпирическими константами  $a$ ,  $b$ . Однако их влияние можно устранить или уменьшить, применив хорошо отрегулированные генераторы и источники возбуждения спектра, обеспечив стабильный режим их работы, форму заточки постоянных электродов, подготовку стандартных и анализируемых образцов и т. д.

Способы устранения мешающих факторов можно разделить на две основные группы. К первой группе относят фотографические способы количественного спектрального анализа, при которых градуировочные графики действительны только для одной фотографической пластинки, на которой рядом с анализируемыми образцами обязательно снимаются стандартные образцы (метод трех эталонов, метод одного эталона, метод двух спектральных линий и т. п.). Это наиболее универсальные, надежные и точные методы, требующие большой затраты времени, фотоматериалов, эталонов. Ко второй группе относят более экспрессные способы — методы постоянного графика или постоянной аналитической кривой, основанные на учете или на устранении таких свойств фотографической

пластинки, как фактор контрастности (метод переводного множителя, метод с использованием характеристической кривой фотопластинки, метод фотометрического интерполирования).

При строго контролируемых условиях съемки спектрограмм и их проявлении на основании хорошо совпадающих результатов фотометрирования эталонов, сфотографированных на многих пластинках, строят «постоянный» градуировочный график. При выполнении анализов на фотографическую пластинку снимаются только анализируемые образцы.

**Метод трех эталонов и его разновидности.** Сущность метода трех эталонов заключается в том, что для проведения анализа на одну пластинку фотографируют спектрограммы стандартных и анализируемых образцов. По результатам фотометрирования линий аналитических пар этих образцов строят градуировочный график в системе  $\Delta S - \lg C$ . График пригоден для анализа только тех образцов, которые сняты на этой же пластинке.

Выведенная выше формула (30.19) для фотографических методов количественного анализа является аналитическим выражением градуировочного графика для метода трех эталонов. Она справедлива для области нормальных почернений характеристической кривой фотографической эмульсии. Поэтому при анализе по этому методу линии аналитических пар должны иметь одинаковые значения  $\gamma$ . Нарушение их равенства может исказить ход графика и вызвать погрешности определения.

Для повышения точности определения целесообразно проводить трехкратную съемку спектрограмм эталонов и анализируемых образцов, а для построения градуировочных графиков применять не менее трех стандартных эталонов. Проявленную, отфиксированную и высушенную пластинку со спектрограммами эталонов и образцов фотометрируют с помощью денситометра или микрофотометра, измеряя оптическую плотность почернения линий аналитических пар определяемых элементов. Спектрограмму устанавливают эмульсией вверх на предметном столике микрофотометра МФ-2 (рис. 30.17) так, чтобы на экране прибора деления шкалы читались слева направо. На экран выводят ту часть спектра, где расположена ана-

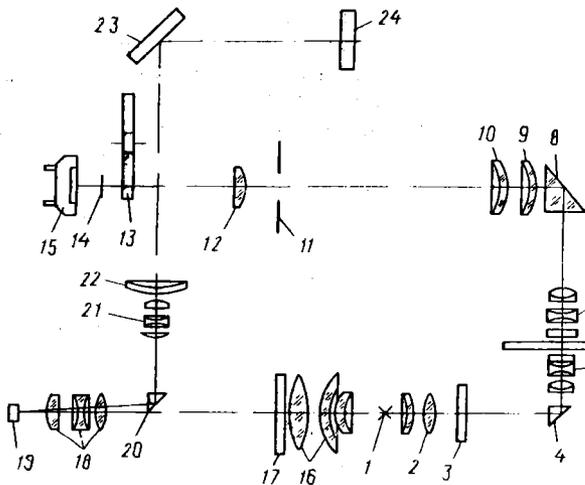


Рис. 30.17. Оптическая схема нерегистрирующего микрофотометра МФ-2:

1—лампа накаливания; 2—конденсор; 3—щель на зеленых светофильтрах; 4—8—прямоугольные призмы; 5, 7—нижний и верхний микрообъективы; 6—спектрограмма; 9, 10—линзы, увеличивающие изображение; 11—щель микрофотометра; 12—линза; 13—ступенчатый нейтральный светофильтр; 14—серый круговой клин-светофильтр; 15—фотоэлемент; 16, 18, 21, 22—конденсорные объективы; 17—пластинка с изображением шкалы; 19—зеркало гальванометра; 20—поворотная призма; 23—зеркало; 24—экран

литическая пара линий. До начала фотометрирования столик со спектрограммой и объективы устанавливаются таким образом, чтобы в процессе работы четкое изображение линий аналитической пары любого спектра достигалось только вращением винта подъема предметного столика, а проекция спектральной линии была параллельна щели прибора. При закрытом фотоэлементе на экран выводится деление гальванометра «∞», а при открытом (луч света проходит через незащеченный участок на пластине) выводят указатель на деление шкалы «0». Ширина щели микрофотометра не должна превышать  $\frac{2}{3}$  ширины линии.

Фотометрирование проводят последовательно от спектра к спектру, измеряя оптическую плотность почернения линий элементов примеси и элемента сравнения. По данным фотометрирования строят градуировочные графики, откладывая на оси абсцисс среднее из трех значений  $\Delta S$ , а на оси ординат—

логарифм концентрации определяемого элемента в эталоне. Масштабы координатных осей должны быть одинаковы:  $\Delta S = 0,1$  должен соответствовать  $\lg C = 0,1$  и 5—10 см на координатной бумаге. При правильном выборе условий съемки спектров и проявления фотопластинок график должен быть прямолинейен.

На градуировочном графике по средним значениям  $\Delta S$  спектров анализируемых образцов определяют соответствующее значение логарифмов концентрации, а по ним — содержание элементов в пробе (в %).

**Метод одного эталона.** Недостатком метода трех эталонов является большая затрата фотоматериалов и времени на обработку большого числа спектрограмм. Градуировочные графики, построенные по результатам фотометрирования одной и той же аналитической пары линий на различных пластинках, меняют наклон из-за изменения фактора контрастности  $\gamma$ , пересекаясь в одной точке, где  $\Delta S = 0$ . Эту точку можно использовать в качестве одного эталона. Для построения градуировочного графика достаточно сфотографировать рядом с анализируемыми образцами только один эталон. Градуировочный график строят для этого эталона и по точке, соответствующей  $\Delta S = 0$ .

Для обеспечения правильных результатов анализа по методу одного эталона необходимо строго стандартизировать все условия определения. Тогда углы наклонов градуировочных графиков, построенных по различным пластинкам, будут зависеть от свойств фотоматериалов и условий их обработки.

**Методы постоянного графика.** При работе по методу трех эталонов приходится затрачивать лишнее время на съемку и фотометрирование спектров стандартных образцов, что приводит к увеличению продолжительности анализа. Поэтому иногда целесообразно вести работу по методу постоянного графика. Суть метода состоит в том, что на основную пластинку фотографируют спектры только стандартных эталонов, с помощью которых строят постоянные градуировочные графики для каждого элемента и для каждого отдельно взятого класса анализируемого материала. Поскольку постоянный градуировочный график должен быть надежным, то он, естественно, дол-

жен быть построен на основании не одной, а серии пластинок. По постоянным градуировочным графикам длительное время анализируют образцы, спектры которых без стандартных образцов фотографируют на пластинки, строго выдерживая условия съемки. Для согласования измерений, сделанных по разным пластинкам, имеется ряд приемов для учета свойств фотографической пластинки ( $\gamma$ ).

Выше отмечалось, что свойства фотографической эмульсии в значительной степени зависят от химического состава желатины (от содержания в ней аминокислот с сульфгидрильными группами). Поэтому для работы по методу постоянного графика в лаборатории необходимо иметь достаточный запас фотопластинок одной партии, одного полива. Для получения стабильных результатов фотометрирования аналитических пар линий, позволяющих длительное время получать совпадающие градуировочные графики, необходимо работать со стабильно работающими дугowymi или искровыми генераторами, строго выдерживать условия съемки спектров и проявления спектрограмм. Проявлять пластинку следует каждый раз в новой свежей порции проявителя постоянного состава; строго выдерживать температуру, время и условия проявления.

Ниже приведены некоторые приемы анализа по методу постоянного графика или постоянной аналитической кривой.

Метод переводного множителя. Переводной множитель — это эмпирически найденный для каждой пластинки с анализируемыми образцами коэффициент, позволяющий привести в соответствие результаты фотометрирования почернений этих пластинок с почернениями основной пластинки. Его физический смысл станет ясным, если рассмотреть случай с контрольной фотопластинкой, на которую сфотографированы те же эталоны, что и на основной.

Разности почернений аналитической пары линий одного и того же эталона, снятого на двух пластинках, можно записать так:

$$\Delta S_{\text{осн}} = \gamma_{\text{осн}} \lg \frac{I_1}{I_2} \quad (\text{основная пластинка}), \quad (30.20)$$

$$\Delta S_{\text{контр}} = \gamma_{\text{контр}} \lg \frac{I_1}{I_2} \quad (\text{контрольная пластинка}). \quad (30.21)$$

Так как соотношение  $\lg(I_1/I_2)$  для одного и того же эталона является величиной постоянной, то отношение

$$\Delta S_{\text{осн}}/\Delta S_{\text{контр}} = \gamma_{\text{осн}}/\gamma_{\text{контр}} = K \quad (30.22)$$

является отношением факторов контрастности этих двух пластинок, а  $K$  — переводным множителем. При равенстве  $\Delta S$ , а следовательно, и  $\gamma_{\text{осн}} = \gamma_{\text{контр}}$  при  $K = 1$  оба градуировочных графика сливаются в один, основной, «постоянный». При их неравенстве возможно смещение контрольного градуировочного графика относительно основного. Чтобы совместить воедино эти два графика, достаточно умножить на переводной множитель  $K$  все значения оптических почернений линий аналитических пар. Переводной множитель может быть определен с помощью линий аналитической пары. Для этого на пластинку рядом с анализируемыми образцами фотографируют спектр одного из стандартных образцов, для того чтобы по значениям разности почернений аналитических пар определить коэффициент  $K$ . Рассчитанное значение переводного множителя используют в качестве коэффициента, на который умножают все значения  $\Delta S$  анализируемых образцов и затем по пересчитанным значениям определяют концентрацию по постоянному графику:

$$\Delta S_{\text{осн}} = K \Delta S_{\text{ан.}} \quad (30.23)$$

Переводной множитель  $K$  может быть определен путем дополнительного фотометрирования линий железа в спектре сплавов на железной основе (Fe 272,489 нм и Fe 282,32 нм). Для этого фотометрируют линии аналитических пар и указанных линий железа на основной пластинке и те же линии на пластинке с анализируемыми образцами. После несложных преобразований находят величину

$$\Delta S_{\text{осн}} = \frac{\Delta S_{\text{Fe}_{\text{осн}}}}{\Delta S_{\text{Fe}_{\text{ан}}}} \Delta S_{\text{ан.}} \quad (30.24)$$

для расчетов концентраций по основному графику. Величина  $\Delta S_{\text{Fe}_{\text{осн}}}/\Delta S_{\text{Fe}_{\text{ан}}} = K$  — переводной множитель. Переводной множитель можно определить также с помощью трехступенчатого ослабителя.

Метод с использованием характеристической кривой фотографической пла-

стинки. Наклон градуировочных графиков меняется от пластинки к пластинке в соответствии с изменением фактора контрастности фотографической эмульсии. Учитывая изменение  $\gamma$  пластинки, можно работать по методу постоянного графика. Измерив разность почернений аналитических пар линий в спектрах эталонов и разделив их на рассчитанное значение  $\gamma$ , можно построить градуировочный график в системе  $(\Delta S/\gamma) - \lg C$  (см. рис. 30.16).

Для определения фактора контрастности фотографической пластинки необходимо построить ее характеристическую кривую. Обычно для этих целей применяют ступенчатый ослабитель. Сняв дуговой спектр железа через ступенчатый ослабитель, на пластинке получают изображения линий, разделенные на девять отдельных участков, почернение которых измеряют на микрофотометре. Характеристическую кривую строят, откладывая по оси ординат измеренные значения оптической плотности, а по оси абсцисс — пропускаемость каждой ступени (паспортные данные), по углу наклона которой определяют фактор контрастности  $\gamma$ . Для построения характеристической кривой фотопластинки используют также гомологические линии в спектре железа, логарифмы интенсивности которых известны, например:

$\lambda$ , нм . .	315,32	315,78	315,70	316,06	320,53	320,04	322,20	322,57
$\lg I$ . .	1,10	1,17	1,30	1,360	1,60	1,68	2,05	2,16

Измерив на микрофотометре почернение указанных линий и зная их логарифмы интенсивности, строят характеристическую кривую для анализируемой пластинки.

Метод фотометрического интерполирования. Этот метод известен также как визуальный способ фотографического фотометрирования. Его сущность заключается в том, что спектры фотографируют на пластинку через ступенчатый ослабитель. В практике принят девятиступенчатый ослабитель с семью ступенями ослабления (первая и девятая — контрольные). Ступенчатый ослабитель представляет собой кварцевую пластинку диаметром 10 мм, смонтированную в металлическую оправу таких размеров, как диафрагма типа Гартмана, и устанавливаемую на ее место перед щелью спектрографа. На кварцевую

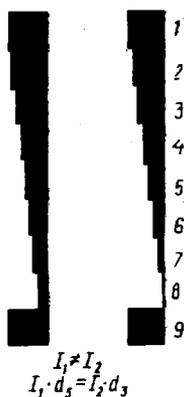


Рис. 30.18. Схематический вид аналитической пары линий, сфотографированной через ступенчатый ослабитель. Почернение линии определяемого элемента  $I_1$  в ступени 5 такое же, как и линии сравнения  $I_2$  в ступени 3

пластинку катодным распылением нанесено семь тончайших полупрозрачных слоев платины различной толщины и пропускаемости. При переходе к каждой следующей ступеньке толщина слоя увеличивается, а пропускаемость уменьшается. Ослабитель склеен со второй кварцевой пластинкой таких же размеров, к которой прикреплены полоски фольги, закрывающие линии раздела платиновых слоев. Два крайних участка кварца не покрыты платиной и являются контрольными ступенями со стопроцентным пропусканием. При работе ступенчатый ослабитель устанавливают перед щелью спектрографа, благодаря чему спектральные линии на спектрограмме получают разделенными на девять ступенек различной плотности почернения. В табл. 30.3 приведены паспортные данные такого ослабителя, а на рис. 30.18 — схематический вид аналитической пары линий, сфотографированный через девятиступенчатый ослабитель.

Оптические плотности линий аналитической пары обычно записывают следующим образом:

$$S_1 = \gamma_1 \lg H_1 - \gamma_i = \gamma_1 \lg I_1 t_1 - \gamma_i, \quad (30.25)$$

$$S_2 = \gamma_2 \lg H_2 - \gamma_i = \gamma_2 \lg I_2 t_2 - \gamma_i, \quad (30.26)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — почернение линий определяемого элемента и элемента сравнения;  $I_1$  и  $I_2$  — их интенсивности;  $t_1 = t_2$  — время экспозиции;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — факторы контрастности для участков фотопластины с одинаковым почернением.

Рассматривая спектрограммы с помощью спектропроектора, измерительного микроскопа или лупы, очень легко установить равенство почернений ступеней аналитической пары. Если значения оптической плотности неослабленных ступеней аналитической пары не равны, то  $S_1 \neq S_2$ . Но всегда можно установить равенство оптических плотностей линий аналитической пары, если ослабить их в  $\alpha$  раз, например

линия определяемого элемента ослаблена в  $\alpha_3$  раза (3-я ступенька), а линия элемента сравнения в  $\alpha_5$  раза (5-я ступенька)

$$S_{1,3} = S_{2,5} \quad (30.27)$$

При переходе от почернения к интенсивности получаем:

$$\gamma_1 \lg \alpha_3 I_1 + \gamma_i = \gamma_2 \lg \alpha_5 I_2 + \gamma_i \quad (30.28)$$

или 
$$\lg I_1 + \lg \alpha_3 = \lg I_2 + \lg \alpha_5, \quad (30.29)$$

откуда 
$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \alpha_5 - \lg \alpha_3 = \alpha_5 - \alpha_3. \quad (30.30)$$

Если почернение ступени  $S_{1,3}$  линии примеси неточно равно почернению  $S_{2,5}$  линии сравнения, а попадает в интервал между ними, то его мысленно делят на несколько частей и интерполируют почернение ступени  $S_{1,3}$  между почернением ступени  $S_{2,5}$  и  $S_{2,(s+r)}$ .

Иногда удобнее определять интенсивность  $I_1$  в условных единицах, принимая интенсивность линии сравнения  $I_2 = 100$ . В этом случае уравнение (30.30) принимает несколько иной вид:

$$\lg I_1 = \alpha_5 - \alpha_3 - \lg I_2 = \alpha_5 - (2,00 - \alpha_3). \quad (30.31)$$

Метод фотометрического интерполирования дает относительную интенсивность, которая не зависит от свойств фотографической пластинки. При работе по этому методу работают с графиками в системе координат  $\lg(I_1/I_2) - \lg C$ . По стандартным эталонам отработывают аналитические признаки и строят графики, по которым проводят определения.

Таблица 30.3. Паспортные данные девятиступенчатого ослабителя

Ступенька ослабителя	$\alpha = I, \%$	$\alpha = \lg I$	Градации
1	100	2,00	0,15
2	70,79	1,85	0,16
3	49,00	1,65	0,16
4	38,88	1,53	0,17
5	22,91	1,36	0,17
6	15,49	1,19	0,18
7	10,23	1,01	0,18
8	6,76	0,83	
9	100	2,00	

Два световых потока от линий аналитической пары ( $I_1 \neq I_2$ ), ослабляясь соответственно в  $\alpha_3$  и  $\alpha_5$  раз, дают в ступенях 3 и 5 одинаковую интенсивность, о чем свидетельствует равенство их почернений ( $S_{1,3} = S_{2,5}$ ). Зная степень пропускания этих ступеней ослабителя (см. табл. 30.3), можно, исключив свойства фотографической пластинки, оценить отношение первичных интенсивностей линий аналитической пары  $\lg(I_1/I_2)$ .

### *Фотоэлектрические методы*

В фотоэлектрическом методе регистрации соотношения интенсивностей спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения осуществляют с помощью квантометров. Металлическую пробу, состав которой следует определить, укрепляют в штативе, она служит одним из электродов, между которыми с помощью генератора возбуждается электрический разряд. Спектральный прибор разлагает излучение в спектр. Аналитические линии выделяются с помощью выходных щелей, установленных в фокальной плоскости спектрального прибора. Световые потоки линий проецируются на катоды фотоэлектронных умножителей, фототоки которых заряжают накопительные конденсаторы, и измеряются электронно-регистрирующим устройством. Выходной регистрирующий прибор выдает показания в виде логарифма отношения интенсивностей линий определяемого элемента и элемента сравнения. Аналитические графики строят в виде зависимости показания прибора от логарифма концентрации определяемого элемента в эталонах.

Квантометр может быть настроен на анализ двенадцати различных сплавов по двенадцати программам. По одной программе одновременно возможно определение от одного до тридцати пяти элементов. Продолжительность анализа по одному каналу — 5 с, определение в пробе десяти элементов — 2—3 мин, производительность — 500—1000 определений в смену. Прибор рассчитан на круглосуточную работу.

Одним из наиболее распространенных приборов является ДФС-36, он состоит из спектрального аппарата, электронно-регистрирующего устройства ЭРУ-2,

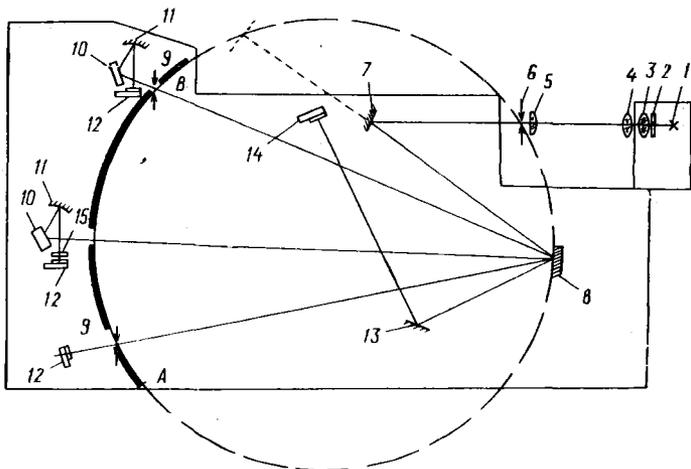


Рис. 30.19. Оптическая схема квантометра ДФС-36:

1—источник света; 2—5—осветительная система; 6—входная щель; 7, 10, 13—плоские зеркала проецирующих систем; 8—дифракционная решетка; 9—выходные щели; 11—вогнутые зеркала; 12—ФЭУ; 14—ФЭУ для регистрации спектра нулевого порядка; 15—светофильтр

генератора УГЭ-4 со штативом УШТ-4, цифрового вольтметра Щ15-М, феррорезонансного стабилизатора С-0,75 и стабилизатора СЭМ-1.

Спектральный прибор представляет собой полихроматор, который имеет 36 жестко фиксируемых выходных щелей и проецирующих систем. Конструкция обеспечивает настройку на измерение 36 различных аналитических линий и стабильное положение выходных щелей относительно спектра. На рис. 30.19 представлена его оптическая схема. В качестве диспергирующего элемента в полихроматоре использована вогнутая дифракционная решетка 1800 штр/мм или 1200 штр/мм с радиусом кривизны 2 м. Решетки изготовлены на алюминированной поверхности вогнутого зеркала из кварцевого стекла. Прибор построен по схеме Пашена — Рунге: входная щель, дифракционная решетка и выходные щели размещены по вертикально расположенному кругу Роуланда. Между входной щелью и дифракционной решеткой расположено поворотное плоское зеркало. Дифракционная решетка разлагает излучение в спектр и фокусирует его по дуге АВ.

Рабочий диапазон дифракционной решетки 1800 штр/мм в спектре первого порядка 190—500 нм с обратной линейной дисперсией 0,27 нм/мм. На участок спектра первого порядка 380—500 нм налагается спектр второго порядка 190—250 нм с дисперсией 0,13 нм/мм. Рабочий диапазон дифракционной решетки 1200 штр/мм в спектре первого порядка 190—700 нм с обратной линейной дисперсией 0,4 нм/мм. На участок первого порядка 380—600 нм налагается спектр второго порядка 190—350 нм с дисперсией 0,2 нм/мм. Для разделения перекрывающихся спектров первого и второго порядков перед фотоэлектронными умножителями помещаются светофильтры УФС-1 (при работе в области спектра 220—350 нм) и БС-8 (400—600 нм).

В приборе применена растровая система освещения щели, которая значительно уменьшает влияние смещения светового облака дуги или искры в процессе горения на воспроизводимость измерений. Она состоит из растров, линз с наклеенными на них тридцатью маленькими линзочками. Каждая линзочка первого раstra дает промежуточное изображение источника света на соответствующие линзочки второго раstra, а линза-насадка точно проецирует всю систему промежуточных изображений на щель спектрального прибора и дифракционную решетку.

Универсальный электронный генератор УТЭ-4 обеспечивает необходимые режимы возбуждения спектра.

Универсальный штатив УШТ-4 снабжен приспособлением для установки электродов на оптической оси, набором держателей электродов, тисков и столика для анализа металлических проб, приспособлений для анализа жидкостей и соплом для анализа в атмосфере нейтральных газов.

Электрическая схема автоматики обеспечивает включение генератора УТЭ-4 на заранее установленное время предварительного обжига и экспозиции, выбор и последовательное включение каналов, контроль положения выходных щелей, калибровку установки по эталонным образцам. Она обеспечивает также последовательное включение напряжений на первичных накопительных конденсаторах, полученных при зарядке их фототоком или контрольным напряжением.

При работе установки в полуавтоматическом режиме оператор может нажатием кнопок на передней панели блока автоматики произвольно выбрать число и последовательность измерения каналов. В автоматическом режиме измерения проводят по заданной программе. На установке можно в двенадцати программах заранее установить рабочие каналы и очередность их включения.

Для установки ДФС-36 в качестве аналитических линий используют линии в спектре первого порядка, а в спектре второго порядка используют только наиболее интенсивные. Линия сравнения может быть выбрана в любой области спектра, независимо от длины волны аналитической линии, что позволяет работать с одной линией сравнения для нескольких аналитических линий, имеющих близкий потенциал возбуждения. Если они отличаются по потенциалам возбуждения, целесообразно подобрать несколько линий сравнения в каждой программе.

## § 6. ПЛАМЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ

Пламенная фотометрия — раздел атомно-эмиссионного спектрального анализа. Основой метода является возбуждение в пламени спектра определяемого элемента и непосредственное измерение интенсивности свечения аналитической линии.

Анализируемый раствор с помощью распылителя переводят в аэрозоль и подают в пламя горелки. Под действием высокой температуры испаряется растворитель, удаляется кристаллизационная вода, испаряются твердые остатки, молекулы которых распадаются на атомы и, возбуждаясь, испускают спектр. В пламени возможен анализ не только жидких, но и твердых порошкообразных проб.

Термическая энергия высокотемпературного пламени значительно ниже энергии дуги или искры. Поэтому в пламени возбуждаются только наиболее чувствительные спектральные линии с низкими потенциалами возбуждения. Число элементов, определяемых этим методом, значительно меньше, чем при возбуждении электрическими источниками света. В пламенном фотометре любого типа различают три основные части: системы возбуждения и выделения

**Таблица 30.4. Температура пламен, используемых в методе пламенной фотометрии**

Горючий газ	Температура, °C	
	воздух	кислород
Ацетилен	2100—2530	3000—3500
Бутан	1300—1900	2900
Водород *	2000—2320	2500—2800
Динитрил-ацетилдикарбоновая кислота	—	5260
Метан	1955—2150	2720—3010
Оксид углерода	—	2700
Пропан	1900—2190	2800—3070
Светильный газ	1700—2170	2700—2800
Циан, дициан	2590	4700—5200
Этилен	1895	

\* В атмосфере  $N_2O$ —2690, фтора—4800,

аналитической спектральной линии и систему регистрации интенсивности излучения линии.

Система возбуждения спектральных линий состоит из распылителя и распылительной камеры, смесителя-отстойника, горелки и пламени. Топливом для горелки служат горючие газы, приведенные в табл. 30.4, и газ-окислитель — баллонный кислород или сжатый воздух от компрессора.

Система выделения спектральной линии состоит из светофильтров или спектральных приборов — монохроматоров. Светофильтр должен быть выбран таким образом, чтобы максимум его пропускания совпадал с длиной волны спектральной линии или молекулярной полосы определяемого элемента. Для разделения нескольких близко расположенных спектральных линий удобнее применять монохроматоры или полихроматоры — спектральные приборы, у которых на выходе установлены щели, которые позволяют выделить необходимые линии (пламенные спектрофотометры).

Регистрирующая система объединяет все средства обнаружения и регистрации интенсивности излучения спектральной линии. В нее входят фотоэлементы или фотоэлектромножители, усилительные и регистрирующие приборы.

На рис. 30.20 приведена принципиальная схема пламенного спектрофотометра. Одной из основных частей пламенного фотометра или спектрофотометра являются распылители и горелки. В пламенной фотометрии применяют горелки двух типов: нераспыляющие (ламинарные) и распыляющие (турбулентные). Нераспыляющие горелки имеют внешнюю распылительную систему. Образуемые в ней аэрозоли вместе с газом-окислителем подаются в конденсационную камеру — смеситель, где смешиваются с горючим газом и затем попадают в пламя горелки. В комбинированных горелках-распылителях окислителя применяют кислород. Для стабилизации режима горения таких горелок необходимо увеличивать скорость истечения газов из сопла горелки, что делает поток газов турбулентным. В горелках такого типа анализируемый раствор втягивается газом-окислителем в капилляр и затем распыляется в реакционную зону пламени. Существенной частью нераспыляющих горелок являются их наконечники с тонкой защитной сеткой или щелевые, обеспечивающие равномерное горение пламени без проскока его в корпус горелки.

Основными факторами, определяющими свойства и температуру пламени, являются состав горючей

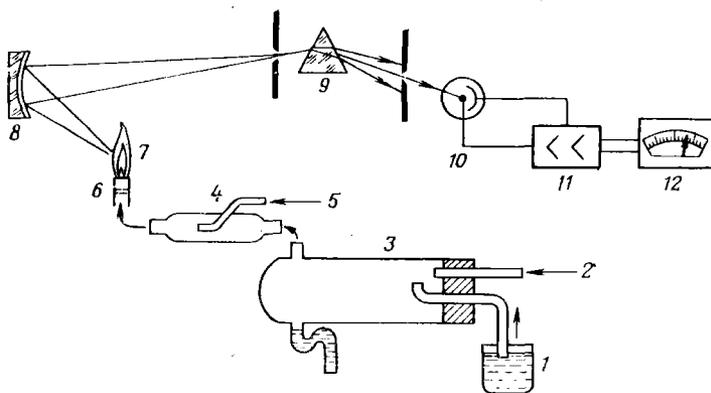


Рис. 30.20. Принципиальная схема пламенного фотометра:

1—анализуемый раствор; 2—подача газа-окислителя (воздух, воздух, обогащенный кислородом); 3—распылитель; 4—отстойник-смеситель; 5—подача газа-топлива; 6—горелка; 7—пламя; 8—зеркало-конденсор; 9—монокроматор (светофильтр, прибор); 10—фотоэлемент, фотоумножитель; 11, 12—усилитель и отчетно-регистрирующее устройство

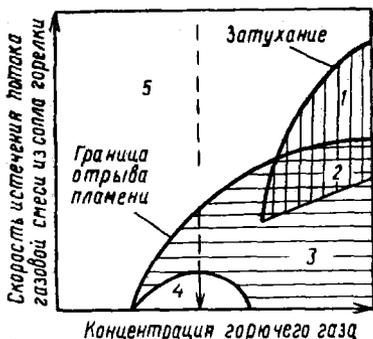


Рис. 30.21. Диаграмма зон устойчивости горения ламинарного пламени:

1 — оторвавшееся пламя; 2 — нестабильное положение пламени; 3 — зона устойчивого горения; 4 — проскок пламени; 5 — нет пламени

смеси, состоящей из газа-топлива и газа-окислителя, количество и состав вводимого в пламя анализируемого раствора, закономерности процесса генерации аэрозоля и испарения капель, формирующие действие сопла горелки на поток аэрозоля. Поэтому в табл. 30.4 приведены граничные значения температуры пламени для газовых смесей по данным разных авторов, которые почти не отличаются от теоретически рассчитанных.

В ламинарном пламени нераспыляющей горелки различают три основные зоны: внутренний и внешний конусы и тонкую высокотемпературную зону. Поверхность внутреннего конуса пламени определяется положением фронта горения газовой смеси. Для стабилизации пламени в пространстве необходимо, чтобы скорость истечения потока газов из сопла горелки и скорость распространения фронта горения газовой смеси были примерно одинаковыми. Скорость распространения фронта горения для обычно применяемых в пламенной фотометрии смесей горючих газов с воздухом составляет 0,2—0,4 м/с, а с кислородом — на порядок выше. Поэтому для обеспечения стабильного режима горения необходимо выбирать и соответствующую скорость истечения горючей смеси из сопла горелки.

Условия устойчивости горения пламени изображают в виде диаграммы зависимости скорости истечения потока газа из сопла горелки от концентрации горючего газа в смеси (рис. 30.21).

Показанная на диаграмме зона 3 устойчивого горения соответствует допустимому соотношению скоростей горения и истечения потоков газов. Если же скорость истечения превысит некоторую критическую,

то фронт горения может удалиться от краев сопла. Тогда произойдет «отрыв» (зона 1), и пламя погаснет. При недостаточной скорости истечения происходит проскок пламени внутрь горелки (зона 4), что может вызвать повреждение всей системы.

Для повышения чувствительности пламенно-спектрофотометрических определений иногда применяют дополнительное искровое возбуждение аэрозоли. Для этого искровой разряд между двумя электродами пересекает пламя над внутренним восстановительным конусом. Число элементов, определяемых методом пламенной фотометрии, зависит главным образом от температуры пламени, способов выделения аналитической линии и регистрации ее интенсивности. Применение пламенных спектрофотометров дает возможность определять более семидесяти элементов. Обычно этим методом определяют щелочные и щелочно-земельные элементы, имеющие потенциал возбуждения не более 5 эВ. Практически невозможно определить этим методом неметаллы.

Спектральные свойства элементов характеризуются их спектром, испускаемым в пламени. Многие элементы испускают в пламени спектр с хорошо выраженными линиями нейтральных атомов (щелочные, щелочно-земельные элементы, элементы IB, IIB и IIIB групп и др.). Ряд элементов в пламени испускают молекулярные полосы оксидов (элементы групп IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA PЗЭ) или же сплошной спектр (Ti, Mo, U, Zn).

Чувствительность пламенно-фотометрических определений в значительной степени зависит от чувствительности используемых в анализе спектральных линий, их интенсивности, температуры пламени, конструкции прибора и системы регистрации излучения. Предел обнаружения методом пламенной фотометрии (в г/мл) для одних элементов составляет по наиболее чувствительным линиям  $\rho C = 8$  (Bi, Cu, Li, Mn, Na, Rb), а для других  $\rho C = 3$  (Zn).

## **§ 7. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**

Атомно-абсорбционный спектральный анализ — это физический метод определения концентрации по поглощению слоем паров элемента монохроматического

света, длина волны которого соответствует центру линии поглощения. Анализ проводят по наиболее чувствительным в поглощении спектральным линиям, которые соответствуют переходам из основного состояния в более высокое энергетическое состояние. В большинстве случаев эти линии являются также и наиболее чувствительными и в эмиссионном анализе. Если молекулы вещества поглощают свет полосами в широких интервалах волн, то поглощение парами атомов происходит в узких пределах, порядка тысячных долей нанометра (центр линии).

Атомное поглощение, как и молекулярное, характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности проходящего света в зависимости от длины поглощающего слоя, аналогичным закону Бугера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_{\nu} C b, \quad (30.32)$$

где  $A$  — оптическая плотность поглощения;  $I_0, I$  — интенсивности падающего и прошедшего света;  $k_{\nu}$  — коэффициент поглощения, зависящий от частоты света;  $C$  — концентрация поглощающих атомов;  $b$  — толщина поглощающего слоя.

В атомно-абсорбционном анализе анализируемое вещество под действием тепловой энергии разлагается на атомы. Этот процесс называют атомизацией, т. е. переводением вещества в парообразное состояние, при котором определяемые элементы находятся в виде свободных атомов, способных к поглощению света. Излучение и поглощение света под воздействием внешней энергии связаны с процессами перехода атомов из одного стационарного состояния ( $i, E_i$ ) в другое ( $k, E_k$ ). Возбуждаясь, атомы переходят в стационарное состояние  $k$  с энергией  $E_k$  и затем, возвращаясь в исходное основное (невозбужденное) состояние  $i$  с энергией  $E_i$ , испускают свет с частотой  $\nu_{k_i}$ . Излучательные переходы осуществляются спонтанно без какого-либо внешнего воздействия. Повышение температуры излучающего облака в значительной степени сказывается на увеличении в нем концентрации возбужденных атомов, на интенсивности спектральных линий и, следовательно, на чувствительности атомно-эмиссионного спектрального анализа.

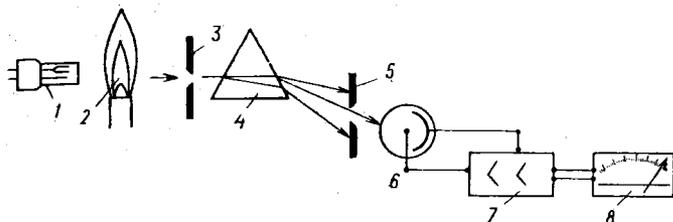


Рис. 30.22. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1—источник света; 2—пламя; 3—5—монохроматор; 6—8—блок усиления и регистрации

Наряду с излучательными переходами в пламени возможны и переходы из стационарного состояния  $i$  в стационарное состояние  $k$ , происходящие вынужденно в результате поглощения внешнего излучения с частотой  $\nu_{ki}$ .

В отличие от атомного излучения атомное поглощение определяется заселенностью нижнего уровня. Поэтому тепловая энергия должна быть использована только для атомизации анализируемых веществ. Увеличение же числа атомов в возбужденном состоянии за счет атомов, находящихся в основном состоянии, приводит к уменьшению чувствительности определенного атомно-абсорбционным методом.

В качестве источника света в атомно-абсорбционном анализе используют стабилизированные излучатели, лампы полого катода или высокочастотные шариковые лампы, испускающие дуговой или искровой спектр определяемого элемента. Такой источник света должен давать узкие и яркие спектральные линии определяемых элементов со стабильной интенсивностью. Для выделения спектральных линий применяют монохроматоры с фотоэлектрическими приемниками света.

Атомное поглощение было известно еще в начале прошлого столетия, однако для аналитических целей его начали применять в 1955 г., когда физик Уолш предложил схему прибора. Она состоит из источника света 1, пламени, монохроматоров 3—5 и блока усиления и регистрации (рис. 30.22). Свет от лампы полого катода, излучающей дуговой спектр определяемого металла, проходит через пламя горелки и

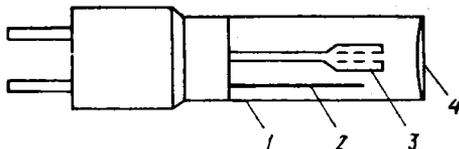


Рис. 30.23. Схема устройства лампы полого катода (ЛПК):

1 — баллон лампы; 2 — анод; 3 — катод; 4 — кварцевое окно

разлагается монохроматором в спектр. Монохроматор выделяет необходимую аналитическую линию, интенсивность свечения которой регистрируется фотоэлектрическим приемником. При отсутствии в пламени поглощающих атомов показание регистрирующего прибора должно быть максимальным. Анализируемый раствор с помощью распылителя переводится в аэрозоль и подается в пламя горелки. Под действием высокой температуры растворитель испаряется, а находящиеся в растворе соли распадаются на атомы, способные поглощать. С повышением содержания определяемого элемента в анализируемом растворе увеличивается количество поглощающих атомов в пламени. Анализ проводят по градуировочному графику, построенному в системе координат атомное поглощение (аналитический сигнал) — концентрация элемента в анализируемом растворе.

**Источники света.** Основными требованиями к источникам света в атомно-абсорбционном анализе являются большая яркость и стабильность свечения резонансных линий, простота и безопасность работы с ними.

Промышленность выпускает для целей атомно-абсорбционного анализа лампы полого катода и высокочастотные безэлектродные шариковые лампы.

Лампы полого катода представляют собой стеклянный цилиндрический баллон диаметром 3—5 см с выходным окном, которое изготовлено из кварца или стекла. Катод лампы изготовлен из металла в виде цилиндра или стакана и укрепляется на стержне, впаянном в баллон. Анодом служит металлический стержень (рис. 30.23). Лампы заполнены инертным газом (аргоном или неонem) до давления 0,2—2 МПа. Лампы полого катода питаются от стабилизированных выпрямителей, дающих напряжение

300—500 В и разрядный ток несколько миллиампер. При горении лампы плотность разрядного тока на внутренней поверхности катода выше, чем на внешней, поэтому отверстие катода светится ярче. Катоды таких ламп изготавливаются из труднораспыляемых металлов или сплавов, содержащих один или несколько определяемых элементов. Легкоплавкие элементы или их амальгамы наносятся тонким слоем на внутреннюю поверхность катода, выполненного из другого металла.

Высокочастотные безэлектродные шариковые лампы представляют собой полые стеклянные или кварцевые шарики диаметром 1 и 2 см, заполненные небольшим количеством галоидных солей элементов или легкоплавкими элементами и инертным газом при давлении 0,1—0,2 МПа. Шариковую лампу устанавливают в витках волновода, питаемого от стандартного высокочастотного генератора ППБЛ-3, работающего на частоте 2450 МГц.

Атомизация анализируемых веществ — получение поглощающих слоев — происходит в несколько стадий: испарение пробы, термическая диссоциация молекул, получение паров атомов и их локализация. Ввиду высокой температуры атомизации и отсутствия подходящих материалов для ячеек измеряют поглощение расплывающегося облака паров, которое создается либо кратковременным импульсным испарением пробы, либо путем непрерывной подачи анализируемого раствора и его испарения.

Способы атомизации можно разделить на пламенные и непламенные.

Пламена. Пламена наиболее часто применяют как в пламенной фотометрии, так и в атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном анализе. Подробнее они рассматривались выше.

В атомно-абсорбционном анализе для повышения чувствительности определения увеличивают длину поглощающего слоя. Это достигается путем применения специальных щелевых горелок, трубок-адаптеров, в которые направляется поток отходящих газов пламени или зеркальных систем для многократного прохождения луча через пламя.

Электротермические атомизаторы (ЭТА). В основе ЭТА — миниатюрные графитовые

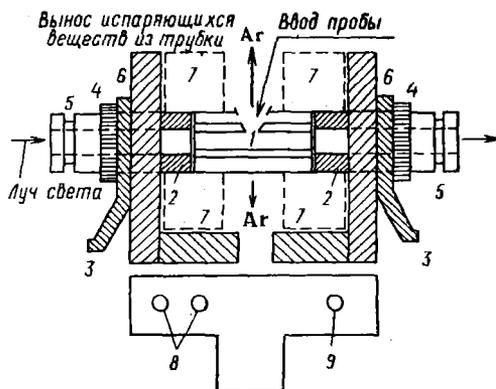


Рис. 30.24. Электротермический атомизатор (ЭТА):

1—графитовая трубка, кювета; 2—графитовые шайбы для контакта; 3—кювета для кабеля от блока питания; 4—гайки; 5—патрубки, снабженные кварцевыми окнами; 6—стойки; 7—цилиндры, охлаждаемые водой; 8—штуцеры для подвода и слива воды; 9—штуцер для подачи аргона

трубки, нагреваемые в атмосфере инертного газа мощной электрической дугой (печь Кинга, графитовая кювета Львова) или электрическим током, пропускаемым через ее стенки (печи Кинга и Массмана), для испарения проб, подаваемых в виде раствора или порошка (рис. 30.24). Разработаны различные варианты ЭТА с использованием графитовых, вольфрамовых, платиновых нитей или петель, стержней, лент, нагреваемых электрическим током. Во всех этих конструкциях анализируемый раствор с помощью пипетки-дозатора (10—100 мкл) вводят в графитовую трубку через отверстие в середине ее боковой стенки, либо наносят на поверхность нити или ленты.

В промышленных конструкциях ЭТА имеется специальный блок питания, позволяющий по заранее заданной программе, в зависимости от методики, регулировать время и температуру нагрева трубки. На первой стадии печь нагревается до температуры, при которой удаляются растворитель и кристаллизационная вода (100—120 °С). Во второй стадии температура повышается настолько, чтобы можно было разрушить соли металлов с неорганическими или органическими анионами. На третьей стадии температура должна быть резко повышена. При этом образуемые на предыдущем этапе оксиды восстанавливаются до

свободного металла, который переходит в парообразное состояние (процесс атомизации). Четвертая высокотемпературная стадия предназначена для очистки печи от остатков пробы путем выноса их инертным газом. После этого прибор готов для анализа новой порции анализируемого раствора. Для предотвращения разрушения графитовых трубок при их нагреве и для ускорения выноса паров анализируемого материала через внутренние и внешние стенки трубки пропускают инертный газ. На стадии атомизации, когда необходимо повысить концентрацию свободных атомов, предусмотрена возможность автоматического отключения потока инертного газа.

В атомно-абсорбционном анализе применяют одно-, двух- и многоканальные спектрометры. Для увеличения стабильности работы и уменьшения влияния источников погрешностей измерения на результаты анализа применяют луч сравнения, которым может быть монохроматический свет от лампы полого катода или какая-нибудь нерезонансная спектральная линия. Чаще используют для этих целей резонансную линию, которую выделяют с помощью осветительной системы (рис. 30.25). Свет лампы полого катода *1* попадает на светоделитель *2*, который разделяет его на два потока одинаковой интенсивности. Один из них проходит через слой атомизированных ионов в ячейке *4*. С помощью системы зеркал оба потока могут быть сфокусированы на щель *6* прибора. Модулятор — вращающееся секторное зеркало *5* — попере-

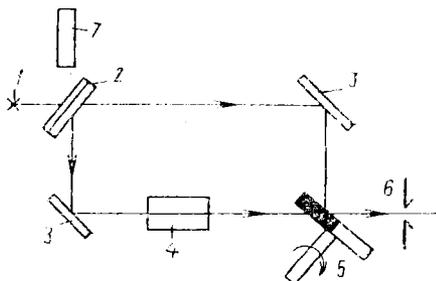


Рис. 30.25. Оптическая схема осветительной системы двухканального атомно-абсорбционного спектрофотометра:

*1* — лампа полого катода; *2* — светоделительный элемент; *3* — плоские зеркала; *4* — поглощающая ячейка; *5* — вращающееся секторное зеркало; *6* — щель спектрофотометра; *7* — деутериевая лампа

менно направляет свет двух потоков в монохроматор, с помощью дискриминатора для разделения сигналов радиотехническим способом и фотоумножителя измеряют их интенсивности. Для повышения чувствительности определения и уменьшения влияния фона используют дейтериевую лампу 7.

Атомно-абсорбционный метод в настоящее время является одним из наиболее распространенных методов анализа. В этом методе, как и в атомно-эмиссионном, нет необходимости проводить групповое разделение элементов. Предварительная подготовка проб сводится к их переводению в раствор и отделению нерастворимых компонентов, например  $\text{SiO}_2$ . Дальнейшая аналитическая операция сводится к подаче анализируемого раствора в распылитель и последующему измерению сигнала. С помощью таких универсальных приемов этим методом можно определять более 60 элементов с довольно низким пределом обнаружения.

Метод атомно-абсорбционного анализа находит применение для определения малых и высоких концентраций металлов. Выпускаемые промышленностью многоканальные приборы типа квантометров позволяют проводить анализы многокомпонентных материалов.

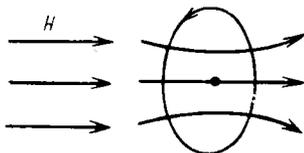
## ГЛАВА 31

### **МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЕЩЕСТВА С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ**

#### **§ 1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МАГНЕТИЗМЕ**

В магнитной системе (макро- или микроскопической) всегда имеются два разных по знаку, но равных по абсолютному значению магнитных зарядов, разделенных некоторым расстоянием. Такая магнитная система является магнитным диполем и при помещении во внешнее магнитное поле с напряженностью  $H$  стремится расположиться параллельно силовым линиям приложенного поля. Ориентирующая

Рис. 31.1. Дипольный момент петли с током



свободный диполь в магнитном поле сила может либо втягивать его в область более сильного поля, либо выталкивать в зависимости от того, совпадают или не совпадают направления вектора, характеризующего дипольный момент, и градиента поля  $dH/dx$ . В отличие от электрических отдельные магнитные заряды не обнаружены. Элементарными носителями магнитных свойств являются магнитные диполи, моделью которых может служить петля с током (рис. 31.1). В таком случае возникающий магнитный момент  $\mu$  прямо пропорционален силе тока и площади петли.

Рассмотрим тело, состоящее из атомов и молекул, обладающих магнитными моментами  $\mu_i$ . Если размеры тела достаточно малы и можно считать, что в его пределах градиент поля  $dH/dx$  не изменяется, то действующая на него полная сила  $F$  будет равна

$$F = \sum_i \mu_i \frac{dH}{dx} = M \frac{dH}{dx},$$

т. е. может быть выражена через магнитный момент или намагниченность всего тела  $M$ . В реальных условиях из-за тепловых движений молекул и анизотропии кристаллической структуры векторы  $\mu_i$  необязательно ориентированы вдоль поля  $H$ . Поэтому значение вектора  $M$  может быть во много раз меньше арифметической суммы  $\mu_i$  и зависимо от температуры  $T$ , а его направление может не совпадать с направлением  $H$ .

Для характеристики конкретного вещества введено понятие удельной намагниченности  $\sigma = M/m$  ( $m$  — масса тела), которое полностью отражает специфику его взаимодействия с внешним полем. Однако во многих случаях удобно пользоваться понятием удельной магнитной восприимчивости  $\chi$ , являющейся коэффициентом пропорциональности в соотношении  $\sigma = \chi H$ , не зависящим ни от размеров тела, ни от напряженности поля, а определяющимся только фундаментальными свойствами вещества и в некоторых

случаях температурой. Удельную восприимчивость иногда обозначают  $\chi_r$ . Для магнитной восприимчивости в расчете на атом, моль и единицу объема используют обозначения  $\chi_a$ ,  $\chi_m$  и  $\chi_v$ . Если тело помещено в среду с магнитной восприимчивостью  $\chi_0$ , то на него действует сила

$$F = (\chi - \chi_0) mH \frac{dH}{dx},$$

Магнитные диполи, из которых состоит образец, создают свои магнитные поля. Поэтому эффективное поле внутри образца складывается из внешнего поля  $H$  и поля диполей, и такое изменение поля по сравнению с вакуумом может быть описано уравнением:

$$B = H + 4\pi I,$$

где  $B$  — вектор индукции магнитного поля внутри образца;  $I$  — намагниченность единицы объема вещества.

В изотропной среде все три вектора коллинеарны, поэтому можно ввести скаляр

$$\mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi\chi,$$

называемый относительной магнитной проницаемостью. Как видно,  $\mu$  и  $\chi$  безразмерны. Для большинства веществ  $\mu \approx 1$ ,  $|\chi| \ll 1$  и приближение  $B \approx H$  выполняется с высокой точностью. При описании магнетохимических явлений система СИ не получила пока широкого применения, исследователи пользуются определениями и обозначениями системы ЦГСМ.

Известно, что всякую систему можно охарактеризовать ее откликом на внешнее воздействие. Если рассматривать вещество в конденсированном состоянии как систему зарядов и токов, то его тоже можно охарактеризовать функцией отклика. В данном случае нас интересует в основном отклик такой системы на магнитное поле. Здесь выходом будет намагниченность, а функцией отклика — магнитная восприимчивость. Обычно по изменению магнитной восприимчивости судят о важнейших процессах, протекающих в системе, а затем уже анализируют систему с учетом выявленных процессов. Для реализации такой программы необходимо знать, какие процессы в системе

возможны, как они влияют на восприимчивость и какова вероятность того или иного состояния изучаемой системы. Такая информация содержится в функции распределения системы, которая определяется полной энергией или гамильтонианом, учитывающим все типы взаимодействия в квантовой системе.

Прежде всего следует обратить внимание на взаимодействия, существенные в проявлении магнетизма. Кроме того, необходимо учитывать особенности поведения рассматриваемых систем в магнитных полях, напряженность которых постоянна или меняется во времени. В таком случае магнитная восприимчивость вещества определяется выражением

$$\chi = \chi' + \chi'',$$

где  $\chi'$  — восприимчивость — отклик на действие поля, постоянного во времени;  $\chi''$  — динамическая магнитная восприимчивость — отклик на действие переменного поля.

Можно предположить, что в постоянном поле система находится в тепловом равновесии, и тогда нахождение функции распределения сводится к решению уравнений Блоха. В случае зависимости напряженности поля от времени для вычисления функции распределения необходимо введение соответствующих уравнений Больцмана. Рассмотренные процессы являются основой методов, используемых в химии для получения информации о строении и реакционной способности веществ: методы статической магнитной восприимчивости, электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и др.

## § 2. МЕТОД СТАТИЧЕСКОЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Целесообразность применения экспериментального метода исследования с участием магнитного поля существенно зависит от поведения вещества в магнитном поле. По магнитным свойствам все тела делятся на диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики (табл. 31.1).

Диамагнитная восприимчивость атома пропорциональна числу электронов и сумме квадратов радиусов орбиталей электронов, взятых с обратным знаком, в соответствии с законом Ленца, согласно которому

Таблица 31.1. Виды магнетизма, проявляемые различными веществами

Вид магнетизма	Взаимодействие с внешним полем	Вещества	Происхождение	Зависимость $\chi$ от $T$ и $H$
Ланджевенский диамагнетизм	Слабое выталкивание, $B < H$	Большинство органических и неорганических веществ, не содержащих неспаренные электроны	Вызван орбитальным движением электронов и, следовательно, является универсальным свойством всех тел	Очень слабая, теоретически от $T$ и $H$ не зависит
Парамагнетизм	Втягивание, $B > H$	Все системы, содержащие неспаренные электроны	Вызван спиновым и орбитальным моментами неспаренных электронов	$\chi = C/T - \theta^{**}$ , от поля зависит только в области $T \ll 1\text{ K}$
Ферромагнетизм	Сильное втягивание, $B \gg H$	Fe, Co, Ni и их сплавы, EuO	Вызван доменами с параллельно упорядоченными магнитными моментами	При $T > T_c$ парамагнетики при $T < T_c$ спонтанно намагничены, легко насыщаются, обладают гистерезисом
Суперпарамагнетизм	Втягивание, $B > H$	Мелкодисперсные ферромагнетики	Магнитные моменты имеют тенденцию к упорядочению, но доменов не образуют из-за малых размеров частиц	При высоких температурах $\chi = C/T - \theta$

Ван-Флековский парамагнетизм	Слабое втягивание, $B > H$	Спин-спаренные соединения переходных металлов	Атомы с низколежащими возбужденными состояниями, но $\Delta E \gg kT$	Теоретически от $T$ и $H$ не зависит
Антиферромагнетизм	То же	$KNiF_3$ , $MnSe$ , $MnO$	Антипараллельно ориентированные две эквивалентные подрешетки	При $T > T_N$ — парамагнетик, при $T < T_N$ — быстро уменьшается
Ферромагнетизм	Втягивание, $B > H$	$FeCl_2O_4$ , $MnFe_2O_4$	Как у антиферромагнетиков, но подрешетки неэквивалентны	Как у ферромагнетиков
Парамагнетизм Паули	Слабое втягивание, $B > H$	$K$ , $Na$	Поляризация спинов электронов, расположенных вблизи уровня Ферми	Очень слабая
Диамагнетизм Ландау	Слабое выталкивание, $B < H$	$Cu$ , $Bi$	Квантовые моменты орбитального движения электронов в магнитном поле	Слегка убывает с ростом $T$

\* Константа Кюри.

\*\* Константа Вейса — асимптотическая температура Кюри.

при изменении магнитного потока в системе зарядов возникают токи, направление которых определяется необходимостью компенсации изменения потока.

Молекулярную восприимчивость химического соединения можно выразить в виде:

$$\kappa_M = \sum_i N_i \kappa_i + \lambda,$$

где  $N_i$  — число атомов  $i$ -го элемента в молекуле соединения;  $\kappa_i$  — атомная восприимчивость данного элемента;  $\lambda$  — корректирующий фактор, зависящий от природы химической связи между атомами.

Для солей принимают

$$\kappa_{\text{мол.}} = \kappa_{\text{кат.}} + \kappa_{\text{ан.}}$$

Для смесей и растворов удельная магнитная восприимчивость представляет собой сумму магнитных восприимчивостей всех компонентов с учетом их доли в составе образца.

Рассмотрим вещество, характеризующееся множеством невзаимодействующих магнитных моментов. В отсутствие внешнего магнитного поля под действием теплового движения магнитные моменты полностью разупорядочены и намагниченность равна нулю. Во внешнем магнитном поле магнитные моменты упорядочиваются, что приводит к намагниченности в направлении поля и втягиванию тела за счет взаимодействия в область сильного поля. Это явление называют парамагнетизмом. Вследствие конкурирующего влияния теплового движения при  $T \neq 0$  упорядочение никогда не бывает полным, и степень упорядочения пропорциональна  $H$ . Обычно для парамагнетиков магнитная восприимчивость представляет сумму диа- и парамагнитного вкладов:

$$\kappa = \kappa_{\text{пара}} + \kappa_{\text{диа}}$$

Для оценки типичных значений восприимчивости воспользуемся тем фактом, что эффективный магнитный момент, определяемый как  $\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{8\kappa_M T}$ , для обычного парамагнетика не зависит от  $T$  и равен  $1 \div 6$  единиц магнетона Бора; отсюда  $\kappa_M \approx (0,2 \div 1,0) 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/моль при  $T \approx 300$  К. Трактовка полученных результатов требует учета ряда эффектов (например, вклад орбитального момента и др.).

Таблица 31.2. Основные методы исследования магнитной восприимчивости и их характеристика

Метод	Тип объектов	Масса и форма образцов	Точность, %	Температурный интервал
Гуй	Диа- и парамагнитные сплавы, жидкости, порошки, газы	Цилиндрические, 0,5 г твердых, 5 мл жидких	0,1—1, зависит от степени неоднородности	В принципе любой, но есть трудности установления градиента $T$ вдоль образца
Квинка	Жидкости и газы	5 мл	0,1	От $T$ замерзания до $T$ кипения
Фарадея	Диа-, пара- и ферромагнетики	Обычно порошки, 1—10 мг	$\pm 1$	Наиболее легко достижим широкий интервал
Магнетометр Фонера	Пара- и ферромагнетики	Обычно твердые вещества, 10—500 мг	$\pm 1$	То же

Вскрыть их может только полный анализ взаимодействий в каждом конкретном случае. Кроме электронных оболочек собственными магнитными моментами обладает и большинство ядер, имеющих в своем составе нечетное число протонов ( $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ) или нейтронов ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{127}\text{I}$ ), но эффект их взаимодействия с внешним полем слишком мал — магнитная восприимчивость ядер имеет значение порядка  $10^{-16}$  см<sup>3</sup>/моль.

Существует много способов измерения магнитной восприимчивости (табл. 31.2), основанных на том, что на образец с массой  $m$  с удельной восприимчивостью  $\chi_g$ , помещенный в неоднородное поле, градиент которого имеет направление, перпендикулярное направлению поля (направления обозначим  $Z$  и  $X$  соответственно), действует сила

$$F_Z = \left( H_X \frac{dH_X}{dZ} \right) \chi_g m,$$

которую можно измерять с помощью весов (рис. 31.2).

Чаще всего применяют метод Фарадея, используя магнит, полюса которого тщательно обрабатывают, чтобы создать большую область с постоянным значением  $H_X (dH_X/dZ)$ . Образцы малого, по сравнению с

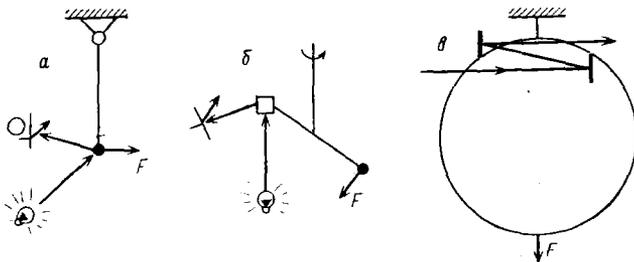


Рис. 31.2. Типы магнитных весов для измерения восприимчивости:

*а* — маятниковые весы; *б* — торсионные весы; *в* — кольцевые весы Соксмита (материал кольца — фосфористая бронза)

этой областью, размера помещают в зону известных значений  $H_x(dH_x/dZ)$  (определяют калибровкой системы по стандартному образцу, обычно Pt) и измеряют действующую на него силу. Рабочая чувствительность весов — 5 мкг. В аналогичном методе, известном как метод Гуи, используют длинные однородные образцы, занимающие всю область поля. В этом случае сила будет определяться интегралом приведенного для  $F_z$  выражения.

Если образец поместить на конце маятника, подвешенного под прямым углом к градиенту поля, то возникает вращающий момент. Такую систему называют маятниковым магнетометром. Возникающий момент можно сбалансировать противоположным моментом, создаваемым током, протекающим через соленоид, окружающий образец. Тогда измерение сводится к измерению тока, соответствующего нулевому смещению. Указанный способ характеризуется большим динамическим диапазоном и пригоден для исследования ферромагнетиков и парамагнетиков. Для сильномагнитных материалов особенно удобен магнетометр с вибрирующим образцом (метод Фонера). Образец помещают на конец стержня, колеблющегося вверх и вниз внутри системы измерительных катушек. Если всю систему поместить между полюсами магнита, то в образце индуцируется момент, который благодаря колебаниям образца возбуждает в измерительных катушках сигнал, пропорциональный намагниченности образца.

Опишем еще один способ измерения восприимчивости малых или слабомагнитных образцов, основанный на методе взаимной индуктивности. Образец помещают внутрь одной из включенных навстречу вторичных обмоток, поверх которых помещена первичная обмотка катушки. Измерение взаимной индукции системы обмоток с образцом и без него позволяет определить абсолютную восприимчивость.

Диапазон областей использования различных модификаций описанного метода очень широк: комплексобразование, кинетика, катализ, структурные исследования, анализ состава многокомпонентных систем и др. Это определяется простотой установки, прецизионностью измерений и экспрессностью получения результатов и делает метод легко внедряемым в системы автоматизации технологического контроля.

Несмотря на широкое распространение и простоту описанных модификаций метода, следует указать на ряд ограничений его информационных возможностей. Прежде всего концентрация определяемого компонента должна быть достаточно надежной для регистрации. Точность при изучении поведения диамагнитных веществ должна быть  $\ll 1\%$  и может быть достигнута только путем их глубокой очистки от парамагнитных примесей ( $O_2$  и др.). Менее жесткие требования предъявляются к процессам с участием парамагнетиков, однако и в этом случае можно различить образование только  $> 2\%$  нового компонента. Кроме того, скорость исследуемых превращений должна быть небольшой, так как время измерений даже при автоматической регистрации составляет по крайней мере несколько секунд. Часто из-за малых различий магнитной восприимчивости отдельных продуктов реакций метод не позволяет проводить их идентификацию и определение. Поэтому во многих таких случаях более предпочтительным оказывается метод ЭПР.

### § 3. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЭПР)

При внесении парамагнитного вещества в переменное магнитное поле с частотой  $\nu$  наблюдается дисперсия магнитной проницаемости (т. е. зависимость магнитной

проницаемости от частоты  $\nu$ ) и поглощение энергии внешнего поля. При этом поглощение носит резонансный характер. Типичные условия такого эксперимента следующие: образец парамагнитного вещества помещают в постоянное магнитное поле  $H$ , под прямым углом к которому включают переменное магнитное поле с частотой  $\nu$ , и измеряют комплексную магнитную восприимчивость  $\kappa = \kappa' + i\kappa''$ . вещественную часть  $\kappa'$  называют высокочастотной или динамической восприимчивостью, а мнимая часть  $i\kappa''$  характеризует коэффициент поглощения. Резонансный характер этого поглощения открыл экспериментально Е. К. Завойский, заслугой которого является то, что он разработал косвенные радиотехнические методы измерения поглощаемой энергии в парамагнитных телах, позволяющие при своей простоте и чувствительности проводить измерения при комнатной температуре даже в жидких растворах.

Первое теоретическое объяснение опытов Завойского было дано Френкелем. Дальнейшее развитие теории проведено Альтшулером, Завойским, Козыревым и др. В работах этих авторов сформулирован метод спинового гамильтониана, учитывающий все виды взаимодействий, в которых может участвовать квантовая система (парамагнитного иона) под действием внутренних и внешних сил

$$\mathcal{H} = V_F + V_{LS} + V_{SS} + V_N + V_Q + V_H + V_H'$$

где  $V_F \approx 10^6$  см<sup>-1</sup> описывает взаимодействие электронов с ядерным зарядом и взаимное отталкивание электронов;  $V_{LS} \approx 10^2$  см<sup>-1</sup> — магнитное взаимодействие между электронными спинами и орбитальными моментами;  $V_{SS} \approx 1$  см<sup>-1</sup> — спин-спиновое взаимодействие;  $V_N \approx 10 - 10^3$  см<sup>-1</sup> и  $V_Q \approx 10^3$  см<sup>-1</sup> — взаимодействия со спином ( $V_N$ ) и квадрупольным моментом ( $V_Q$ ) ядра, приводящие к добавочным расщеплениям электронных уровней;  $V_H \approx 10^{-2}$  см<sup>-1</sup> — взаимодействие электронов с внешним магнитным полем;  $V_H' \approx 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> — прямое взаимодействие ядра с внешним полем.

Для выяснения физической природы явления ЭПР необходимо обратиться снова к рассмотрению влияния внешних постоянного и переменного магнитных полей на изолированный атом (ион), обладающий в свободном состоянии отличным от нуля результирующим магнитным моментом  $J$ . Каждый энергетический уровень такого атома характеризуется квантовым числом полного момента  $J$ .

Если статическое поле  $H$  относительно слабее внутренних магнитных полей атома, то оно не нарушает спин-орбитальной связи, и поэтому вокруг направления  $H$  будет процессировать результирующий вектор момента  $J$ . Под действием поля в этом случае энергетический уровень атома расщепляется на  $2J + 1$  эквидистантных магнитных подуровней (зеемановское расщепление). Под действием переменного магнитного поля с частотой  $\nu$  возможны магнитные дипольные переходы (с правилами отбора для магнитного квантового числа  $m'$ , определяемого соотношением  $J \geq m' \geq -J$ ;  $|m'| = 1$ ) между соседними подуровнями, если выполняется резонансное соотношение (правило частот Бора):

$$h\nu = g\beta H = E_{m'} - E_{m'-1},$$

где  $g$  — фактор спектроскопического расщепления, определяющий по существу эффективный магнитный момент атома (иона);  $\beta$  — единица атомного магнетизма (магнетон Бора).

Отыскать резонансные условия и получить спектры ЭПР можно, изменяя частоту излучения или напряженность магнитного поля. В большинстве случаев экспериментаторы имеют в своем распоряжении установки с постоянной частотой, в которых, меняя поле, проводят подстройку под частоту излучателя. Известно, что чисто спиновое значение  $g$ -фактора равно 2,0023, и отклонение от этого значения происходит в результате взаимодействия орбитального движения электрона со спиновым магнитным моментом. Причем такого рода взаимодействие следует учитывать как на центральном атоме, так и на лигандах.

$g$ -Фактор является указателем, отражающим анизотропию поля лигандов (окружения). В таких случаях спектры характеризуются параметрами:  $g_{\parallel}$  (например, для описания свойств комплекса в направлении, параллельном оси симметрии высшего порядка) и  $g_{\perp}$  (для описания состояния электрона в плоскости, перпендикулярной главной оси симметрии), а также  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  (для случая более низкой симметрии окружения атома, на котором степень локализации неспаренного электрона наибольшая (рис. 31.3)).

Кроме того, поле лигандов может приводить к частичному снятию вырождения состояний изолирован-

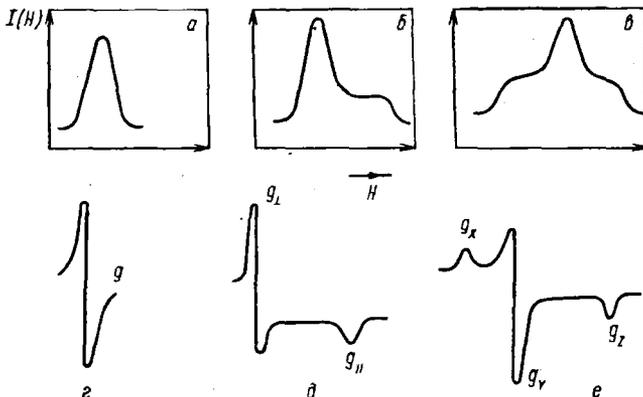


Рис. 31.3. Основные типы линий, возникающих в спектрах ЭПР: а, б, в—линии поглощения; г, д, е—их первые производные для случаев кубической, аксиальной и ромбической симметрии соответственно

ного иона. Это в свою очередь приводит к возникновению тонкой структуры (ТС) в спектрах ЭПР. Если ядро парамагнитного иона также обладает магнитным моментом, соответствующим его спину  $I$ , который имеет  $2I + 1$  ориентации в наложенном поле  $H$ , то вследствие взаимодействия ядерного спина со спином электронной оболочки в спектре ЭПР наблюдается сверхтонкая структура (СТС), т. е. возникает новая система энергетических уровней. При взаимодействии делокализованной спиновой плотности с магнитными моментами ядер атомов, входящих в окружение центрального атома, в спектрах ЭПР проявляется дополнительная, или суперсверхтонкая, структура (ДСТС или ССТС).

Наблюдаемые в спектрах ЭПР СТС и ДСТС обусловлены контактным ферми-взаимодействием. Этот тип взаимодействия наблюдается в тех случаях, когда имеется конечная, не равная нулю плотность неспаренного электрона в точке расположения ядра. Только  $S$ -орбитали атомов и  $\sigma$ -орбитали молекул удовлетворяют этому условию. Ферми-взаимодействие изотропно, так как не зависит от ориентации парамагнитных частиц по отношению к внешнему магнитному полю.

Поведение парамагнетика в магнитном поле будет существенно зависеть от взаимодействия парамагнит-

ных частиц друг с другом и с окружающими их диамагнитными частицами. Эти взаимодействия будут способствовать установлению термодинамического равновесия, если оно почему-либо окажется нарушенным.

Если в статическом магнитном поле  $H$  достигнуто равновесное состояние и допустимо пользование законами распределения классической статистики, то заселенности отдельных энергетических уровней определяются Больцмановским множителем  $e^{-g\beta H m / kT}$ . Заселенности нижних энергетических уровней больше, чем верхних, поэтому, если включить переменное магнитное поле резонансной частоты, число актов поглощения превысит число актов вынужденного излучения, в результате вещество будет поглощать энергию радиочастотного поля. Таким образом, в парамагнетике идут два противоположных процесса: радиочастотное поле выравнивает заселенности различных магнитных уровней, а внутренние взаимодействия стремятся восстановить Больцмановское распределение, переводя поглощенную энергию радиочастотного поля в тепло.

В конце концов установится стационарное состояние: заселенности магнитных уровней перестанут меняться, радиочастотная энергия будет равномерно поглощаться парамагнетиком. Расчет показывает, что при полях от  $10^{-4}$  до 3 Тл резонансные частоты лежат в интервале частот  $10-10^5$  мГц, а интервал измеряемых методом ЭПР энергий составляет  $\approx 10^{-4}$  эВ.

Интенсивность линии в спектре ЭПР пропорциональна концентрации парамагнитных частиц данного вида. При описании химических процессов, протекающих с участием различных парамагнитных частиц, по данным метода ЭПР необходимо принимать во внимание изменение ширины линий. В связи с этим необходимо остановиться на факторах, обуславливающих ширину линии ЭПР, которая на практике не является бесконечно малой, так как энергия и время жизни того или иного состояния частиц имеют вероятностный характер и связаны на соответствующем уровне соотношением неопределенностей

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar.$$

Величина  $\Delta t$  определяется  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , где  $\tau_1$  — время спин-решеточной релаксации (любого процесса, в результате которого избыток энергии спиновой системы передается молекулам или твердому телу, превращаясь в тепловую энергию колебания ядер). С ростом температуры взаимодействие, т. е. вероятность передачи энергии, растет, а  $\tau_1$  уменьшается;  $\tau_2$  — время спин-спиновой релаксации, т. е. время процесса перераспределения энергии в спиновой системе. Это взаимодействие увеличивает скорость передачи энергии спиновой системой решетке. Оно практически не зависит от температуры, но зависит от расстояния между спинами. На это взаимодействие можно влиять, изменяя концентрацию парамагнитных центров.

Чем меньше  $\Delta t$ , тем больше  $\Delta E$  и тем больше ширина линии. Но очень большие  $\Delta t$  уменьшают вероятность уменьшения заселенности верхнего уровня, что приводит к уширению линии за счет насыщения.

Так как неспаренный электрон обладает магнитным моментом, он должен рассматриваться как магнитный диполь, который является источником магнитного поля. Таким образом, каждая парамагнитная частица находится не только во внешнем магнитном поле, но также и в локальном поле окружающих ее других парамагнитных частиц. Если парамагнитные частицы расположены в образце беспорядочно, то локальные поля для различных частиц различны. Обозначим средний разброс напряженности локальных полей  $\Delta H$ , тогда  $H_0 = H_{\text{внешн}} \pm \Delta H_{\text{лок}}$ , т. е. линия уширяется.

Магнитные моменты ядер намного меньше магнитных моментов электронов, но в спектре ЭПР может стать заметным уширение, связанное с локальными полями магнитных ядер молекул и ионов, окружающих парамагнитную частицу. Если парамагнитные частицы находятся близко, то орбитали, занятые неспаренными электронами, могут стать общими для них, т. е. частицы будут обмениваться электронами. В тех случаях, когда частота обмена высока, разброс локальных полей перестает проявляться. Электрон оказывается в усредненном поле, ширина линии уменьшается. Обменное взаимодействие происходит и между частицами, различными по химической при-

роде. Сильное обменное взаимодействие приводит к исчезновению СТС, если  $\nu_{обм} > \nu_{стс}$ .

Быстрое движение парамагнитных частиц, как это происходит в вязкой жидкости, также приводит к усреднению локальных полей и сужению линии ЭПР.

Таким образом, парамагнитный резонанс представляет собой совокупность явлений, связанных с квантовыми переходами, происходящими между энергетическими уровнями макроскопических систем под влиянием переменного магнитного поля резонансной частоты.

Метод ЭПР используют для получения информации о процессах окисления — восстановления, комплексообразования, а также для определения электронного и геометрического строения соединений, когда наблюдаемые парамагнитные частицы являются непосредственно объектами исследования. Для получения информации могут быть использованы ширина, форма линии, число линий в спектре, значение  $g$ -фактора, число компонент и константы СТС и ДСТС, интенсивность или площадь сигнала (см. рис. 31.3).

Типы частиц, обуславливающие сигналы в спектрах ЭПР, следующие: электрон (сольватированный, захваченный, в металлах); радикалы (неорганические, органические); ионы; ион-радикалы; комплексы (рис. 31.4).

Важным для аналитических аспектов химии координационных соединений является проявление ЭПР в комплексах следующих парамагнитных ионов: в группе  $3d$ -элементов —  $Ti^{III}$ ,  $V^{II}$ ,  $V^{IV}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Cr^{V}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ; в группе  $4d$ -элементов —  $Zr^{III}$ ,  $Pd^I$ ,  $Pd^{III}$ ,  $Rh^{II}$ ,  $Nb^{IV}$ ,  $Mo^V$ ; в группе  $5d$ -элементов —  $Re^{VI}$ ,  $W^V$ ,  $Au^{III}$ ,  $Ru^{III}$ ; в группе РЗЭ и трансурановых —  $Gd^{III}$ ,  $Ce^{III}$ ,  $Eu^{III}$ .

Наиболее информативными являются спектры с достаточно узкими линиями, которые могут наблюдаться в соединениях следующих геометрических строений: 1) в октаэдрах, имеющих аксиальные и ромбические искажения, создаваемые неэквивалентными лигандами, и в тетрагональной пирамиде (электронные конфигурации  $nd^1$ ,  $nd^9$ ; случай сильного кристаллического поля для конфигураций  $nd^5$ ,  $nd^7$ ; при симметричном окружении парамагнитного иона эквивалентными лигандами для  $3a^3$ -ионов, а также для

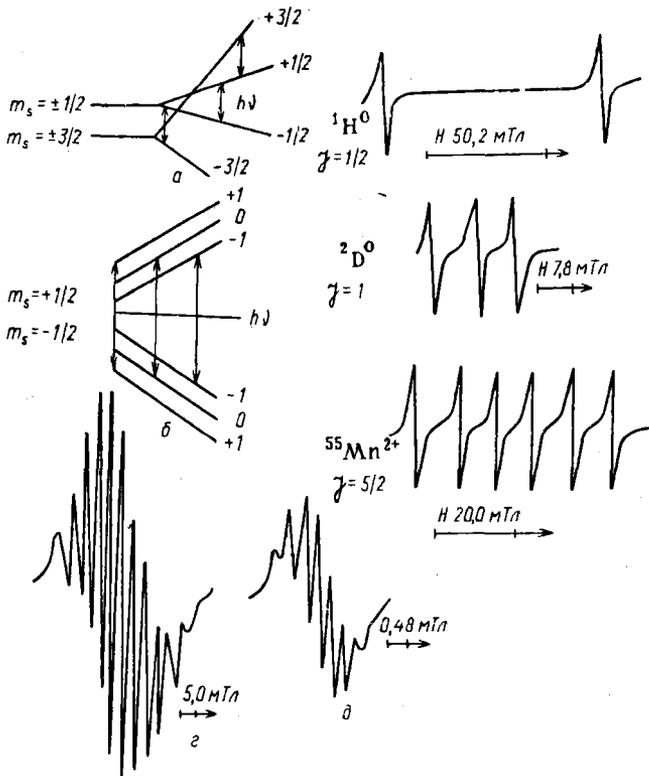


Рис. 31.4. Происхождение и вид спектров ЭПР:

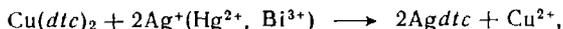
*a* — схема возникновения ТС  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в хромовых квасцах; *б* — схема возникновения ТС для  $J=1$ ; *в* — атомов водорода (H), дейтерия (D) и ионов  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ; *г* — комплекса  $\text{MoO}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_5^{2-}$  при 328 К (ДСТС от ядер  $^{75}\text{As}$ ,  $J=3/2$ ,  $2 \cdot 4 \cdot 3/2 + 1 = 13$ ); *д* — комплекса  $\text{MoO}(\text{NCO})_5^{2-}$  при 280 К (ДСТС от ядер  $^{14}\text{N}$ ,  $J=1 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 1 + 1 = 9$ )

$3d^5$ -ионов, окруженных эквивалентными кислородсодержащими лигандами); 2) в плоскоквдратных комплексах с электронной конфигурацией  $3d^9$ ; 3) в додекаэдрах и тригональной призме для  $nd^1$ -ионов.

Узкие линии изотропных и анизотропных спектров (даже неустойчивых парамагнитных соединений) позволяют проводить количественный контроль содержания парамагнитных частиц, генерация и расходование которых происходят в процессах присоединения, замещения, диссоциации, диспропорционирования, пе-

реноса электрона, таутомерных превращений, полимеризации и др.

Для повышения чувствительности при прямом определении парамагнитных частиц используют концентрирование. Возможно использование обменных реакций, контролируемых методами ЭПР, которые, в частности



превосходят по чувствительности аналогичные спектрофотометрические варианты. Возможности метода демонстрируют данные табл. 31.3.

Непосредственно использование метода ЭПР для определения концентрации элементов базируется на парамагнетизме центрального атома комплексов. Это ограничивает возможность метода, так как относительное число металлов, дающих сигнал ЭПР, невелико. ЭПР гораздо шире и эффективнее можно использовать для аналитических целей, если металлы связывать в комплексы с органическими реагентами,

Таблица 31.3. Примеры использования ЭПР в неорганическом анализе

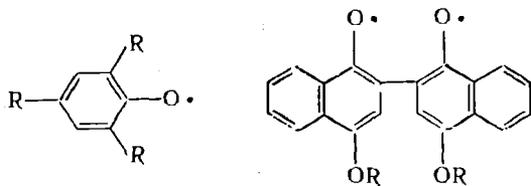
Элемент	Аналитическая форма	Предел обнаружения, мкг/мл	Элемент	Аналитическая форма	Предел обнаружения, мкг/мл
Mn <sup>II</sup>	Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	0,4	Ti <sup>III</sup>	Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> Cl <sup>2+</sup>	0,1
Cu <sup>II</sup>	Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	10	Ni <sup>II</sup>	Ni( <i>tdt</i> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,7
	Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	0,1	Re <sup>VI</sup>	ReOBr <sub>4</sub>	50,0
	Cu( <i>en</i> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	10	Ag <sup>II</sup>	Ag( <i>dte</i> ) <sub>2</sub>	8
	Cu( <i>dte</i> ) <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>III</sup>	FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,8
Ag <sup>I</sup>	Cu( <i>dte</i> ) <sub>2</sub>	0,01	Cr <sup>III</sup>	CrNO(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	0,5
Hg <sup>II</sup>	Cu( <i>dte</i> ) <sub>2</sub>	0,01	Mo <sup>V</sup>	MoOCl <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	4 **
Bi <sup>III</sup>	Cu( <i>dte</i> ) <sub>2</sub>	0,038			
V <sup>IV</sup>	VO(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	0,01			

\* В соответствующих публикациях указано, что при адекватном учете всех источников погрешностей можно достигнуть указанной точности.

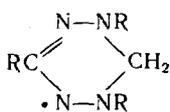
\*\* Концентрирование на ионообменных смолах.  
*dte* — диэтилдитиокарбамат, *en* — этилендиамин, *tdt* — толуолдидитиолат.

являющимися одновременно свободными стабильными радикалами.

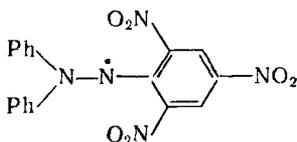
В настоящее время известны долгоживущие радикалы таких классов: углеводородные, феноксильные, вердазильные, гидразильные, азотоксидные, диарилминильные, металлоорганические и др.



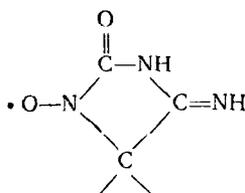
феноксильные



вердазильный



гидразильный



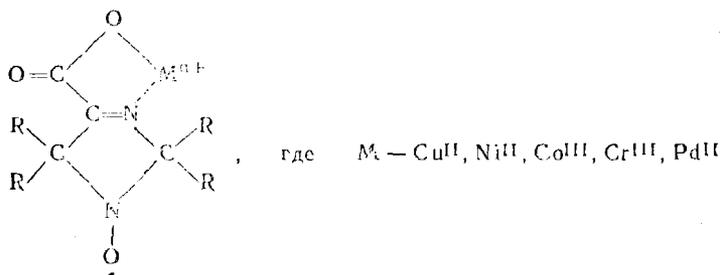
азотоксидный

Все металлокомплексные производные этих стабильных радикалов разделяются на три группы (классификация применима и в случае других радикалов): 1) соединения, в которых ион металла взаимодействует с другими функциональными группами, но не

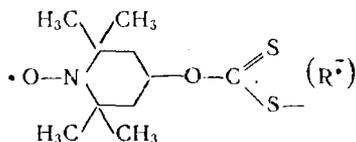
с  $\text{N}-\text{O} \cdot$ ; 2) соединения со связью  $\text{M} \cdots \dot{\text{O}}-\text{N}$ ; 3) соединения, в которых атомы металла находятся в сопряжении с неспаренным электроном (возникает ДСТС).

Известно более 50 хелатообразующих реагентов на основе циклических азотоксидных радикалов. Они

имеют различные функциональные группировки (карбонильные, ксантогенатные, оксимные, шиффовых оснований и др.), способные при взаимодействии с металлами образовывать комплексы, например

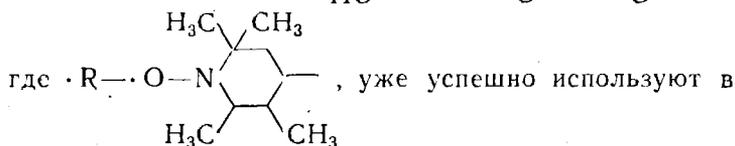
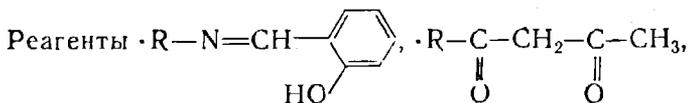


На пути использования реагентов-радикалов возникает принципиальная проблема: часто спектр ЭПР радикального фрагмента реагента мало меняется при переходе из раствора в координационную сферу, и тогда определение металла сильно затруднено присутствием избыточного ( $\approx 10$ -кратного) количества реагента. В таких случаях необходимо разделить комплекс и реагент, для чего можно использовать различие в их экстрагируемости. Так, была предложена методика определения цинка с помощью



в виде  $\text{ZnR}_2\cdot$  (предел обнаружения 0,01 мкг/мл), а также  $\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Pb}^{\text{II}}, \text{Tl}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}, \text{Pt}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$  даже при их совместном присутствии: например,  $\text{AgR}\cdot$  и  $\text{HgR}_2\cdot$  экстрагируются в широком интервале pH (вплоть до  $\text{pH} \geq 10$ ), а оптимальное значение pH экстракции  $\text{PdR}_2\cdot$  равно 6.

Хроматографическое разделение радикала и комплекса на силикагеле или других носителях делает такой подход универсальным в отношении природы реагента и радиоспектроскопических свойств металла.



аналитической практике для определения меди(II) в виде  $CuR_2\cdot$ , ртути — в виде ртутьорганического соединения  $Hg_2R\cdot$ , железа(III) — в виде разнолигандного комплекса  $FeR_2^+A$ , где  $A$  — анион капроновой кислоты ( $pH = 4$ ) соотношение компонентов в системе  $Fe : R : A = 1 : 50\,000 : 1000$ , время установления равновесия экстракции — 3 ч), кобальта(III) — в виде  $CoR_2O\cdot$  ( $pH = 8,5-9$ ).

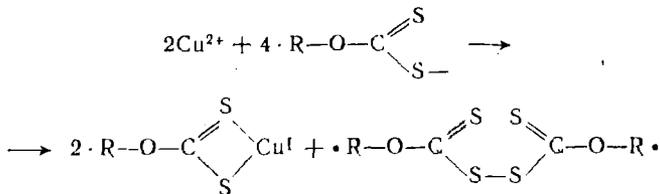
При концентрациях комплексов с лигандами-радикалами  $> 10^{-3}$  M обнаруживается их ассоциация, что приводит к усложнению наблюдаемых спектров. К тому же молекулы комплексов металлов с реагентами — азотоксидными радикалами типа  $MR_n\cdot$  — представляют собой систему из двух или более неспаренных электронов. В зависимости от степени их взаимодействия спектр ЭПР может иметь различный вид. Если взаимодействие между парамагнитными центрами отсутствует, спектр комплекса не отличается от спектра исходного реагента.

При взаимодействии неспаренных электронов в рамках молекулы комплекса диамагнитного иона металла спектр состоит из пяти или большего числа линий. Более заметные изменения в спектре ЭПР происходят при образовании полиспиновой системы, включающей неспаренные электроны как нитроксильных групп, так и иона металла.

Детальное рассмотрение всех реально возможных случаев взаимодействия представляет, по-видимому, самостоятельный интерес, но, как видно, при интерпретации наблюдаемых спектров ЭПР и поиске благоприятных условий для получения спектров с заданными параметрами этого не избежать.

В аналитических целях используют радиоспектроскопические свойства не только самих комплексов металлов с азотоксидными радикалами, но и сопут-

ствующих им в некоторых реакциях продуктов бирадикалов:



Наблюдать сигнал комплекса  $\text{CuR}\cdot$  отдельно от сигнала избыточного реагента  $\text{R}\cdot$  не удастся, поэтому медь определяют по калибровочному графику «содержание меди — интенсивность сигнала бирадикала», так как при  $\text{pH} > 10$  в хлороформ переходит только бирадикал. Причем температуру системы подбирают таким образом, чтобы измерять интенсивность для триплета или квинтета, которые обусловлены двумя конформациями молекулы со слабым и сильным обменным взаимодействием соответственно.

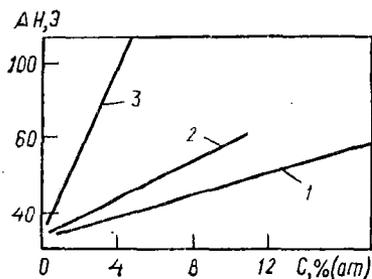
При количественных исследованиях, интегрируя кривую поглощения, измеряют полную интенсивность поглощения излучения образцом. В случае представления результатов в виде первой производной интегрирование желательно проводить при помощи электронного устройства. Если ширина линий остается постоянной, вместо площади достаточно измерять высоту пиков. Интенсивность линии поглощения пропорциональна числу электронов с неспаренным спином и почти не зависит от типа атома, в состав электронной оболочки которого входит неспаренный электрон. В связи с этим в качестве стандарта можно использовать вещество, отличное по составу от определяемого компонента, в то время как во всех других методах применяют растворы или смеси веществ, которые необходимо определять. В случае ЭПР стандарты необходимо готовить из стабильного вещества, ширина линий спектра ЭПР которого должна быть аналогичной ширине линий спектра ЭПР образца, а число электронов с неспаренным спином в молекуле стандарта и образца должно быть близким.

Для точного сравнения интенсивностей линий образца и стандарта необходимы одинаковые режим работы прибора, вместимость ампул с образцом,

толщина их стенок и количество вещества, вводимого в СВЧ-поля. Стандарт и пробу помещают по возможности в одну и ту же полость резонатора. Исследуемый образец и стандарт должны также иметь одинаковые значения диэлектрической проницаемости.

В спектроскопии ЭПР используют основные и промежуточные стандарты. В качестве тех и других могут быть парамагнитные вещества, например  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , твердые или жидкие вещества, содержащие свободные радикалы, например дифенилпикрилгидразил или растворы  $\text{K}_2(\text{SO}_3)_2\text{NO}$ , ионы переходных металлов, содержащиеся в небольших концентрациях в решетке кристалла, например  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  или различные формы углерода, такие как в продуктах сгорания глюкозы или каменного угля. Синтетический рубин ( $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) вполне подходит в качестве промежуточного стандарта, так как его  $g$ -фактор анизотропен. Поэтому для повышения надежности измерений сигнал, соответствующий рубину, можно сдвинуть относительно сигнала образца, изменяя положение кристалла рубина, помещенного в резонатор.

Таким образом, одно из достоинств метода ЭПР — исключительно высокая чувствительность к небольшим количествам парамагнитного вещества. Например, при благоприятных условиях сигнал радикала дифенилпикрилгидразила можно регистрировать, если в резонаторе спектрометра находится всего  $10^6$ — $10^{10}$  спинов/г вещества. Благодаря высокой информативности при идентификации парамагнитных продуктов различных превращений, низкому пределу обнаружения веществ, содержащих неспаренные электроны, быстрой проведения измерений спектроскопия ЭПР находит все более широкое практическое применение как в научных исследованиях, так и в оперативном технологическом контроле ка-



чение как в научных исследованиях, так и в оперативном технологическом контроле ка-

Рис. 31.5. Зависимость ширины линии в спектре ЭПР лития от концентрации примесей: 1 — Zn ( $10^3$ ); 2 — Cd ( $10^3$ ); 3 — Hg ( $10^5$ )

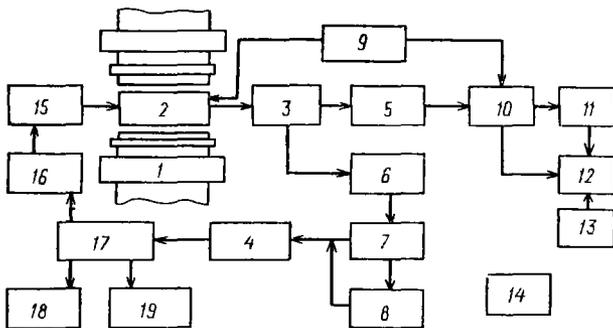


Рис. 31.6. Блок-схема спектрометра ЭПР:

1—электромагнит; 2—резонатор с образцом; 3—СВЧ—детектор; 4—клин-трон; 5—резонансный усилитель; 6—усилитель АПЧ клистрона; 7—фазовый детектор; 8—ВЧ генератор АПЧ; 9—модулятор; 10—синхронный детектор; 11—усилитель постоянного тока; 12—самописец; 13—индикатор; 14—блок питания; 15—аттенюатор; 16—ферритовый вентиль; 17—ответвитель мощ-ности; 18—частотомер; 19—контроль мощности СВЧ

чества продукции, например в производстве металличе- ского литья (рис. 31.5), в биологии, медицине, а также при решении задач охраны окружающей сре- ды. Блок-схема одного из простейших спектрометров ЭПР представлена на рис. 31.6. Однако на смену та- кого типа приборам уже приходят фурье-спектромет- ры, обладающие рядом дополнительных преимуществ (принципы фурье-спектроскопии описаны в гл. 32).

#### § 4. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЯМР)

Если систему ядер, обладающих магнитными момен- тами, поместить во внешнее магнитное поле, то на них будет действовать сила, которая сорентирует их маг- нитные оси в направлении этого поля. В определен- ных условиях, характерных для данного ядра, магнит- ные моменты ядра будут резонансно поглощать энер- гию переменного магнитного поля, частота изменения которого лежит в радиодиапазоне. Это поглощение приводит к возникновению ядерного магнитного ре- зонанса (ЯМР). Первые успешные эксперименты по ядерному магнитному резонансу были проведены в конце 1945 г. независимо двумя группами исследова- телей под руководством Перселла и Блоха.

Магнитный резонанс наблюдается только при наличии магнитного поля  $H_0$  и точном соблюдении резонансных условий, т. е. равенства частоты слабого радиочастотного поля  $H_\nu$  и частоты ларморовской прецессии спинов:

$$\nu_L = \gamma H_0,$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение (ядерного магнитного момента  $M_j$  к механическому  $hJ$ ).

Магнитным полем  $H_0$  принципиально может служить любое поле: от полей магнитного поля Земли до сверхсильных полей магнитов (14 Тл), от слабых молекулярных до мощных ( $\approx 1000$  Тл) полей доменов в ферромагнетиках. Важной особенностью ЯМР является чрезвычайная чувствительность к соблюдению резонансных условий.

Изменение электронной плотности в области расположения ядра обусловлено в основном изменением химического состояния элементов соединения. Поэтому зависимость  $\nu$  от природы химического соединения, в котором находятся резонирующие ядра, называют химическим сдвигом  $\delta$ . Сущность его состоит в том, что кроме внешнего поля  $H_0$  магнита на ядро действуют всякого рода элементарные поля и в первую очередь поля электронных оболочек, т. е.:

$$\nu = \gamma (H_0 \pm H_{\text{вн}}) = \gamma H_0 (1 - \sigma),$$

где  $\sigma$  — постоянная магнитного экранирования, пропорциональная электронной плотности  $S$ -орбитали.

При количественных оценках величины  $\sigma$ , поскольку у нас нет однозначных сведений о поведении больших молекул, вводят величины, получаемые с помощью простых моделей фрагментов. Тогда выражение для  $\sigma$  приобретает вид:

$$\sigma = \sigma_{\text{диамагн}}^{\text{лок}} + \sigma_{\text{парамагн}}^{\text{лок}} + \sigma',$$

где  $\sigma'$  — нелокальное экранирование другими электронами системы.

В случае протонов основной вклад дают  $\sigma_{\text{диамагн}}^{\text{лок}}$  и  $\sigma'$ . Теоретические расчеты показывают, что сильные парамагнитные эффекты возникают только для тяжелых ядер, имеющих энергетически низколежащие доступные атомные орбитали, так как в этом случае

внешнее магнитное поле вызывает смешивание волновых функций основного и возбужденного состояний. Если для протонов химический сдвиг  $\delta$ , определяемый как безразмерная величина

$$\delta = \frac{\nu_{\text{вещества}} - \nu_{\text{эталона}}}{\nu_0}$$

не зависящая от  $\nu_0$  (рабочей частоты спектрометра) и для удобства приводимая в миллионных долях (м.д.), составляет малые доли от  $H_0$  ( $\approx 10^{-4}$  %), то для тяжелых ядер он может достигать нескольких процентов. Например, для классического объекта химии комплексных соединений платины  $\delta_{Pt}$  составляет 5 %  $H_0$ .

В табл. 31.4 приведены сведения о некоторых ядрах, наиболее эффективно проявляющихся в ЯМР.

Наиболее удобным ядром для исследования ядерного магнитного резонанса оказалось ядро водорода  $^1H$ . Так как спин ядра водорода равен  $1/2$ , то резонансные линии его получаются узкими, а это повышает информативность спектров. Ядро водорода имеет

Таблица 31.4. Ядра некоторых элементов и их свойства

Изотоп	Спин	Естественное содержание изотопа, %	Относительная чувствительность	Частота при поле 4,7 Тл, МГц
$^1H$	1/2	99,98	1,00	200,0
$^7Li$	3/2	92,6	0,294	77,7
$^9Be$	3/2	100	0,0139	28,1
$^{11}B$	3/2	81,17	0,165	64,2
$^{19}F$	1/2	100	0,834	188,2
$^{27}Al$	5/2	100	0,207	52,1
$^{31}P$	1/2	100	0,0664	81,0
$^{45}Sc$	7/2	100	0,301	48,6
$^{51}V$	7/2	99,8	0,383	52,6
$^{55}Mn$	5/2	100	0,178	49,3
$^{59}Co$	7/2	100	0,281	47,2
$^{83}Nb$	9/2	100	0,482	48,9
$^{115}In$	9/2	95,84	0,348	43,8
$^{121}Sb$	5/2	57,25	0,160	47,9
$^{205}Tl$	1/2	70,5	0,192	115,4
$^3H$	1/2	0	1,21	213,3
$^{69}Ga$	3/2	39,6	0,14	61,0
$^{87}Rb$	3/2	27,85	0,17	65,4
$^{23}Na$	3/2	100	0,1	52,9

одно из самых высоких значений магнитного момента среди других ядер, а именно величина магнитного момента ядра определяет чувствительность метода ЯМР, так как от нее зависит разность энергий между ядерными спиновыми состояниями, а следовательно, и избыток заселенности нижнего состояния.

Учитывая также распространенность протонов в составе огромного числа практически важных соединений, можно понять, почему столько внимания было уделено исследованиям ЯМР<sup>1</sup>H. В этой области выявлен ряд закономерностей, носящих, правда, часто эмпирический характер.

Число сигналов в спектре соответствует числу типов групп в составе изучаемых соединений. Площади сигналов протонов (что может не соблюдаться для других ядер) при соблюдении определенных экспериментальных условий пропорциональны числу протонов, их обусловивших, т. е. интегрирование дает свой вклад в расшифровку спектров.

Часто вид спектров усложнен наличием компонент сверхтонкой структуры, а именно: расщеплением сигналов, соответствующих отдельным группам эквивалентных протонов, обусловленным взаимодействием с соседней группой магнитных ядер.

Особо следует подчеркнуть, что между ядрами полностью эквивалентных атомов спин-спиновое взаимодействие не проявляется, так как они не поглощают радиочастотную энергию независимо друг от друга. Эквивалентность ядер может быть различного типа: химическая эквивалентность, когда ядра имеют одинаковый химический сдвиг в спектрах ЯМР; симметрическая эквивалентность, если ядра меняются местами после проведения операции симметрии с молекулой в целом, такие ядра обязательно и химически эквивалентны; магнитная эквивалентность, когда для ядер совпадают значения  $\delta$  и КССВ.

Используя обратную связь между особенностями спектров ЯМР и характеристическими параметрами действующих факторов, можно получать информацию о ходе химических превращений различных веществ, энергии внутри- и межмолекулярных превращений.

В табл. 31.5 дана характеристика информации, которую можно извлекать из спектров ЯМР высокого разрешения.

Таблица 31.5. Информация, извлекаемая из спектров ЯМР высокого разрешения

Тип информации	Способ извлечения
Число групп, имеющих различное молекулярное (электронное) окружение	По числу линий в спектре
Относительное число ядер, имеющих данное окружение	По отношению площадей, ограниченных огибающими линиями
Связь между соседними группами ядер	По тонким деталям линий
Скорости изменения химического окружения	По числу и форме линий; необходимо осуществлять приемы, изменяющие скорости этих процессов ( $T$ , растворитель, $C$ )

С помощью ЯМР могут быть решены следующие задачи.

1. Идентификация соединений (определение или подтверждение структуры, функциональной принадлежности).

2. Анализ сложных смесей (качественный и количественный анализ, комплексообразование, сольватация, изомеризация).

3. Определение скоростей динамических процессов (конформационные превращения, обменные взаимодействия — элементотропия, инверсия конфигурации, валентная изомеризация, заторможенное внутреннее вращение).

В практике ЯМР известно много методов и приемов, в совокупности позволяющих однозначно решать задачи практически любой сложности.

1. Съемка спектров на различных ядрах для оценки характера перераспределения электронной плотности в результате тех или иных внутри- или межмолекулярных превращений.

2. Изменение характеристик среды (рН, температуры, концентраций, растворителя), что дает возможность определить термодинамические и другие характеристики процессов с участием функциональных групп и реакционных центров молекул.

3. Изотопный обмен (для определения состава лабильных функциональных групп —SH, —NH, —OH,

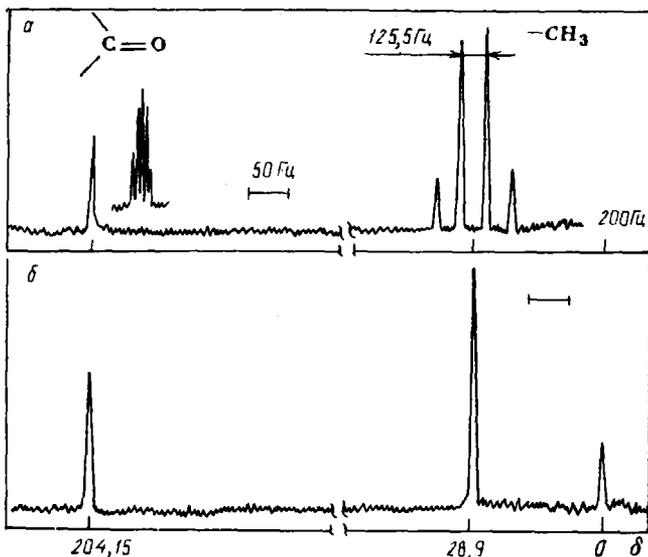


Рис. 31.7. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ацетона:

*а* — регистрация в обычном импульсном режиме; *б* — использование полного подавления спин-спинового взаимодействия с протонами, эксперимент  $^{13}\text{C} - (1\text{H})$

введение дейтерия или замена, например,  $^{14}\text{N}$  на  $^{15}\text{N}$  при определении электронного и геометрического строения молекул).

4. Спин-спиновая развязка (для определения состава функциональных групп, характера взаимодействия между ними — рис. 31.7).

5. Сдвигающие или уширяющие реагенты (для отнесения линий близких по свойствам атомов различных функциональных групп, анализа смеси изомеров, геометрического строения молекул).

6. Моделирование (путем фрагментного изучения сложных молекул или введением упрощающих спектр заместителей, симулирование сложных спектров путем подбора параметров до совпадения теоретического и экспериментального спектров, квантово-химические расчеты).

7. Динамическая ядерная поляризация — эффект Оверхаузера (для определения механизма протекания химических превращений).

8. Измерение времен релаксации (для определения параметров быстро протекающих процессов).

9. Запись двухмерных спектров (повышает однозначность получаемой информации).

10. Введение изучаемого вещества в жидкокристаллическую фазу приводит вследствие существования в ней упорядоченного расположения молекул к вынужденной ориентации растворенных молекул и снятию вырождения (в отличие от того, что происходит в обычных жидкостях за счет теплового движения) прямых спин-спиновых взаимодействий, а это дает возможность по спектру жидкого образца определить геометрическую структуру молекулы.

Как уже отмечалось, изменения резонансной частоты при переходе некоторых ядер из одного химического окружения в другое могут быть значительными. Это открывает многообещающие возможности для изучения тончайших деталей поведения молекул и введения ЯМР на уровень информативности рентгеноструктурного анализа (расстояния, углы) и даже выше (определение природы химической связи). Например, диапазон изменения химических сдвигов кобальта составляет 20 000 м. д., молибдена — 5000 м. д., таллия — 32 000 м. д.

Использование многоимпульсных последовательностей, вращения под магическим углом ( $54^{\circ}44'$ ), кросс-поляризации дает возможность получать спектры высокого разрешения для веществ в кристаллическом состоянии, даже в случае слабощувствительных ядер ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ). Это становится реальным вследствие устранения диполь-дипольных взаимодействий, усреднения по времени анизотропных характеристик твердого образца, а также за счет теплового контакта спинов ядер, например C—H, N—H, Si—H и др.

В последние годы предложен новый тип создания ЯМР-образцов, позволяющий изучать структуры на надмолекулярном уровне и непосредственно из спектральных данных получать реальное объемное изображение объекта — ЯМР-интроскопия, которая находит все более широкое применение при изучении строения и процессов функционирования биологических объектов, для диагностики заболеваний и является перспективной для неразрушающего контроля качества

изделий (например, структуры сварных швов полимерных изделий).

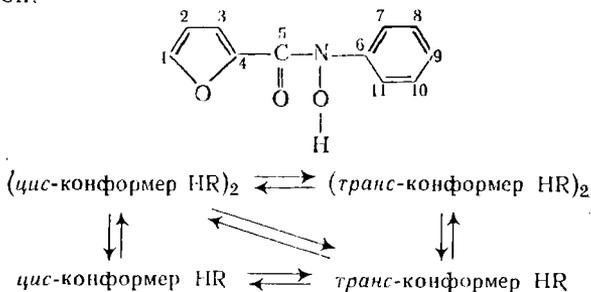
До недавнего времени в распоряжении экспериментаторов прсобладали приборы ЯМР непрерывного режима, когда ядра с различными резонансными соотношениями поле: частота последовательно возбуждаются за счет развертки поля или частоты. Эти приборы не позволяют решать сложные задачи на многих ядрах с достаточной чувствительностью и точностью измерений, поэтому вытесняются приборами нового поколения, где реализуется импульсная фурье-спектроскопия ЯМР — форма ЯМР с широкополосным возбуждением. Образец облучается последовательно одним или бóльшим числом импульсов, причем импульсы радиочастотной мощности разделены одинаковыми или разными временными интервалами, и после воздействия импульсных последовательностей наблюдается усредненный спад свободной индукции (ССИ), который превращается в частотный спектр путем фурье-преобразования.

Ввиду огромного количества информации, которое надо собрать, преобразовать и расшифровать, и если учесть, что одновременно автоматически необходимо поддерживать с большой точностью в течение всего эксперимента все характеристики приборов, то вполне понятно, что современные спектрометры невозможно представить без такой составной части, как быстродействующая ЭВМ с элементами большой информационной емкости и надежности. Разработаны приборы, в которых использованы ЭВМ различного функционального назначения, позволяющие автоматизировать процессы перевода прибора в заданные режимы работы, сбора, обработки, расшифровки данных и приведения результатов в желаемой форме. В качестве компонентов для проведения серийных (или просто большого числа экспериментов в заранее спланированном режиме) измерений используют работы.

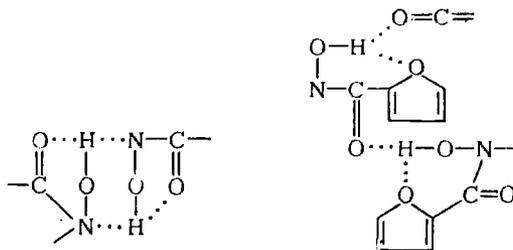
Все более широко приборы ЯМР различного (иногда очень узкого) назначения внедряются в схемы технологического контроля производства, медицину, не говоря уже (с учетом информативности, оперативности, неразрушающего действия) о необратимом закреплении за ними позиций в научно-исследовательских учреждениях.

Что касается аналитических аспектов информационных возможностей ЯМР, метод становится незаменимым инструментом для выявления взаимосвязи состава, строения и химико-аналитических характеристик при целенаправленном поиске и прогнозировании свойств селективных органических реагентов и их комплексов с металлами. В качестве примера следует обратиться к вопросу о состоянии гидроксамовых кислот в растворах и координационной сфере металлов.

Известно, что реакционная способность органических реагентов в значительной мере определяется ассоциацией, сольватацией и возможностью конформационных превращений их молекул в растворах. Концентрационная и температурная зависимости параметров спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  растворов N-фурилфенилгидроксиламина (HR) в растворителях с различной донорной способностью (рис. 31.8) позволили выявить процессы, совокупность которых описывается схемой:



Одновременное раздельное наблюдение лабильных протонов в хлороформных растворах HR при  $T < 240 \text{ K}$  (рис. 31.8, а) стало возможным благодаря их различному трехцентровому донорному окружению в ассоциатах *цис*- и *транс*-конформеров:



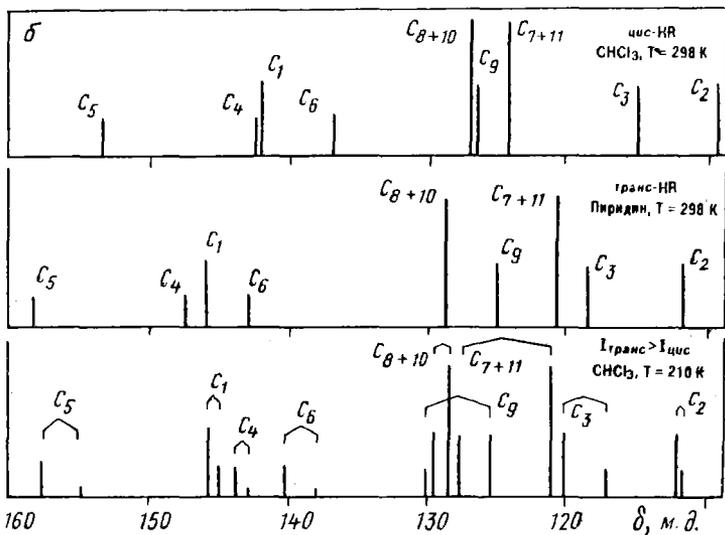
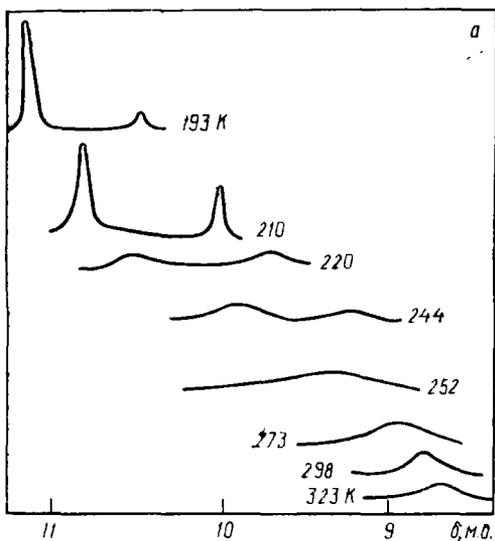


Рис. 31.8. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) *N*-фенилфуроилгидроксиламина ( $5 \cdot 10^{-2}$  М):

а — температурная зависимость в хлороформе (фрагмент спектра в области лабильного протона); б — изменения, обусловленные ассоциацией и сольватацией реагента (пиридином)

ЯМР с успехом используют для анализа состава жидких смесей, например, нефтепродуктов, даже в потоке, причем при достаточно больших скоростях потока чувствительность существенно возрастает. Приведем еще некоторые области применения ЯМР: определение влаги или других жидкостей как в гомогенных, так и в гетерогенных системах от долей процента до 100 %, экспресс-анализ смесей фосфатов с погрешностью  $< 1\%$  при определении относительного содержания отдельных компонентов, анализ горных пород (даже в геологических пластах).

Таким образом, из описанных особенностей явления ЯМР и его современного аппаратного оформления следует, что имеется возможность не только определять кинетические и термодинамические характеристики элементарных актов протекания аналитических реакций и выделять структурную информацию для их промежуточных и конечных продуктов, но и непосредственно проводить количественный анализ многокомпонентных систем, используя различие в условиях обнаружения ЯМР ядер атомов большого числа химических элементов.

ЯМР применяют и для селективного определения органических веществ. В случае проведения измерений с накоплением информации в течение оптимального времени на фурье-спектрометрах, например при определении содержания этилбензола, растворенного в хлороформе, по данным ЯМР  $^1\text{H}$  (диаметр ампул 5 мм) или  $^{13}\text{C}$  (10 мм) реальные интервалы концентраций  $\approx 10^{-4} \div 10^{-7} \text{ M}$  и  $\approx 10^{-3} \div 10^{-5} \text{ M}$  соответственно. Сравнительная простота и универсальность спектров ЯМР  $^1\text{H}$  обеспечивает возможность применения этого метода для исследования широкого круга объектов. Уже предложены экспрессные методы определения лютеция и празеодима, празеодима и неодима в смеси их комплексонатов при соотношении металлов от 0,1 до 6 и от 1 до 19 и общей концентрации 0,33 и 0,2 M, а также определения лютеция и иттербия при абсолютной концентрации последнего  $7 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-4}$  и его относительном содержании от 1 до 15 % в смеси с суммарной концентрацией РЗЭ  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Относительное стандартное отклонение для указанных элементов находится в пределах  $0,002 \div 0,210$ .

Перспективно также определение металлов (особенно с большим естественным содержанием изотопов, эффективно проявляющих себя в ЯМР:  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{43}\text{Sc}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{115}\text{In}$  и некоторые другие) в условиях доминирования форм с максимально благоприятными метрологическими характеристиками (узкие линии, отсутствие СТС и др.). Для них эффективно измеряемые концентрации могут колебаться в интервале  $10^{-2}$ — $10^{-5}$  М. Необходимо подчеркнуть, что при этом мешающее влияние близких по химической природе элементов практически исключается. Таким образом можно определять примеси ниобия в тантале, скандия в алюминии и др. Можно реализовать и косвенное определение металлов в виде фторидных комплексов по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Так проводят контроль состава сплава Si—Ge, используя различие в химическом сдвиге анионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{GeF}_6^{2-}$ .

В заключение следует остановиться еще на одном аналитическом аспекте метода ЯМР. Как уже отмечалось, ядерная магнитная релаксация является фундаментальным свойством ядерного магнетизма, характеризующим динамику системы спинов. Вместе с тем высокая информативность параметров ядерной магнитной релаксации о свойствах исследуемого вещества, сравнительная простота их экспериментального определения, а также надежность теоретической интерпретации данных дают основание выделить это направление ЯМР в качестве самостоятельного физического метода исследования вещества — ядерную магнитную релаксационную спектроскопию, некоторые интересующие нас особенности которой описаны в § 5.

## § 5. МЕТОД ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Метод по характеру близок к хорошо известному аналитикам каталитическому методу. Роль своеобразного катализатора, ускоряющего процесс магнитной релаксации ядер, играют локальные магнитные поля, создаваемые парамагнитными частицами. Число элементов, ионы которых могут быть определены этим методом, велико. Это прежде всего ионы большинства *d*- и *f*-элементов, а также многие диамагнитные ионы.

Наиболее важной проблемой, с точки зрения аналитического применения метода, является природа процессов релаксации в жидкостях. При рассмотрении возможности передачи энергии путем спонтанной эмиссии, теплового излучения, электрических взаимодействий показано, что найденные экспериментально времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , например, протонов воды могут быть объяснены лишь при учете магнитных взаимодействий между частицами через локальные магнитные поля. Локальные поля будут флуктуировать, поскольку молекулы в растворах совершают трансляционные, вращательные и колебательные движения. Компонента создаваемого таким образом переменного поля с частотой, равной частоте резонанса, вызывает переходы между энергетическими уровнями изучаемого ядра совершенно так же, как и внешнее радиочастотное поле. Скорость процесса, приводящего к выравниванию энергии в спиновой системе и между спиновой системой и «решеткой», будет зависеть от распределения частот и интенсивностей соответствующих молекулярных движений. При этом следует учитывать следующие виды взаимодействий: магнитное диполь-дипольное, переменное электронное экранирование внешнего магнитного поля, электрическое квадрупольное взаимодействие (эффективное для ядер с  $J > 1/2$ ), спин-вращательное, спин-спиновое скалярное между ядрами с разными значениями  $J$ .

Замечено также влияние комплексообразования на эффективность действия парамагнитных ионов. Оказалось, что в растворах парамагнитных ионов магнитные релаксационные характеристики ядер растворителя чувствительны к изменению ближайшего окружения этих ионов. Влияние ионов на протоны всей массы растворителя должно рассматриваться как следствие быстрого обмена частицами между окружением парамагнитного иона и основной массой растворителя.

При изучении реакций комплексообразования по временам релаксации ядер необходимо учитывать не только экранирование парамагнитной частицы, но, по крайней мере, изменение таких параметров, как число протонов в первой координационной сфере парамагнитного иона, характер связи протонов с ионом и молекулами растворителя, а также изменения

корреляционных функций в процессе комплексообразования.

Однако при детализации сложных механизмов комплексообразования могут возникать ситуации, когда необходимо учитывать диффузию лабильных ядер (или целых молекул) из массы растворителя во вторую координационную сферу. При координации центральным атомом лигандов с большим стерическим фактором эффективными в релаксации могут стать повороты комплексной частицы или лигандов на определенные углы, а не вращение всей частицы.

Для выяснения соотношения различных вкладов в величину  $T_1$  (или  $T_2$ ) могут быть использованы различные критерии: зависимость  $T_1(T_2)$  от температуры; изменение активной концентрации протонов в растворе; изменение концентрации лигандов; сравнительное изучение релаксации протонов и дейтронов.

Уравнения для скоростей релаксации ядер в парамагнитных растворах можно записать в виде:

$$v_1 = K_{э1}C \quad \text{и} \quad v_2 = K_{э2}C,$$

где  $K_{э1}$  и  $K_{э2}$  — коэффициенты релаксационной эффективности, характеризующие степень влияния парамагнетика на скорость релаксации ядер.

Численные значения коэффициентов релаксационной эффективности (КРЭ) наиболее надежно могут быть определены графически как тангенсы угла наклона прямых, построенных в координатах  $v - C(M)$ .

Значения  $K_{э1}$  для некоторых парамагнитных ионов приведены в табл. 316.

Простота приведенного соотношения, достаточная надежность и точность определения (с помощью ре-

Таблица 316. Коэффициенты релаксационной эффективности некоторых парамагнитных аква-ионов при 20 °С

Ион	$K_{э1}, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Ион	$K_{э1}, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Ti <sup>3+</sup>	850 ± 50	Eu <sup>2+</sup>	11 100 ± 200
V <sup>3+</sup>	175 ± 10	Gd <sup>3+</sup>	15 100 ± 200
Cr <sup>3+</sup>	5100 ± 150	Tb <sup>3+</sup>	400 ± 10
Mn <sup>2+</sup>	10 000 ± 200	Dy <sup>3+</sup>	650 ± 20
Fe <sup>3+</sup>	14 100 ± 200	Tu <sup>3+</sup>	540 ± 2
Pr <sup>3+</sup>	17 ± 0,3		

Таблица 31.7. Пределы обнаружения некоторых ионов методом ЯМР

Ион	$C_{\text{мин}} \cdot M$	
	в присутствии $O_2$	в отсутствие $O_2$
$Cu^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$Ni^{2+}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$Co^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
$Fe^{2+}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
$Fe^{3+}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$
$Mn^{2+}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
$Cr^{3+}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
$Ti^{3+}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$V^{2+}$	—	$2,2 \cdot 10^{-6}$

лаксометров или спектрометров ЯМР) скоростей релаксации позволяют пользоваться этим соотношением при определении концентрации парамагнитного иона в растворе. Основным условием, гарантирующим успех при анализе неорганических веществ по изменению скоростей магнитной релаксации ядер, является строгое соблюдение постоянства КРЭ по ходу аналитического опыта. Поскольку в процессе анализа могут меняться температура, солевой состав раствора, концентрация солей и pH, то необходимо оценить влияние колебаний этих параметров на КРЭ. Изменения состава растворов, связанного с полной или частичной заменой растворителя, введением комплексообразователя, что равносильно появлению в растворе новых парамагнитных частиц, необходимо избегать.

Пределы обнаружения ионов приведены в табл. 31.7.

Уменьшение предела обнаружения парамагнитных ионов в растворе возможно за счет повышения точности измерения скорости релаксации; увеличения коэффициентов релаксационной эффективности. Повышение чувствительности ( $\approx$  на 30 %) путем изменения (увеличения) времени релаксации растворителя (воды) возможно при удалении из растворов кислорода. Хотя времена релаксации протонов органических растворителей больше, чем воды, КРЭ парамагнетиков в неводных средах ниже, чем в воде.

В некоторых случаях целесообразно при определении малых количеств парамагнетиков измерять скорость спин-спиновой релаксации (предел обнаружения может составлять  $10^{-9} M$ ). Для определения парамагнетиков при совместном присутствии пользуются следующими приемами: изменение степени окисления того или иного иона, комплексообразование (с переходом в диамагнитные формы), проведение специфических реакций замещения диамагнитными ионами парамагнитных (повышение КРЭ), избирательная экстракция, осаждение.

Метод ядерной магнитной релаксации интенсивно используют при изучении механизма процессов комплексообразования, в аналитической практике (даже для исследования мутных и интенсивно окрашенных растворов электролитов) и для технологического контроля (в проточных растворах, дистанционное определение).

#### § 6. ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯКР)

Эффект ядерного квадрупольного резонанса обусловлен взаимодействием сферически несимметричного ядра атома с неоднородным электрическим полем окружающих его электронов. При этом мерой отклонения распределения заряда ядра от сферического является ядерный электрический квадрупольный момент, мерой неоднородности электрического поля — градиент напряженности электрического поля.

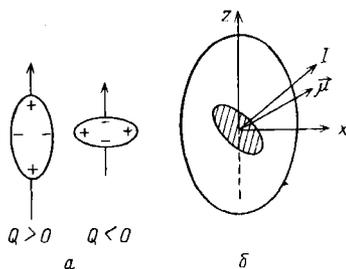
Для ряда атомов распределение заряда ядра не имеет сферической симметрии. В общем случае распределение заряда в ядерных сфероидах вытянуто вдоль направления ядерного спина  $J_N$ , либо сжато (рис. 31.9) и носит название осевого квадруполья. Электрическим квадрупольным моментом  $Q$  могут обладать лишь ядра с  $J_N \geq 1$ .

Появление на ядре атома неоднородного электрического поля может быть вызвано действием разных факторов.

1. Основной вклад в градиент электрического поля  $eq$  вносят валентные электроны, от состояния которых в основном зависит его значение. При этом наибольший вклад вносят  $p$ -электроны (три полностью заполненные  $p$ -орбитали не вносят вклада в градиент напряженности электрического поля в ме-

Рис. 31.9. Распределение ядерного заряда атомов:

а — квадрупольные ядра атомов; б — схема расположения ядерных моментов в неоднородном электрическом поле валентных электронов (ось Z направлена вдоль оси связи)



сте расположения ядра, то же справедливо и для s-электронов).

2. Поляризация атомного остова валентными

электронами также может давать вклад в значение  $eq$ . Для элементов с порядковым номером больше 40 этот вклад может быть значительным: так, для  $^{79}\text{Вг}$  он может достигать 30 %.

3. Искажение внутренних электронных оболочек под влиянием квадрупольного момента ядра и внешнего заряда.

4. Воздействие соседних с рассматриваемым атомом зарядов, расположенных за пределами атомного радиуса.

Точной теории, которая могла бы связать градиент напряженности электрического поля  $eq$  с распределением электронной плотности вокруг исследуемого ядра, пока нет. Полуэмпирические соотношения могут претендовать лишь на грубо ориентировочную оценку характеристик химической связи.

Вместе с тем данные ЯКР впервые предоставили химикам возможность устанавливать пространственное распределение электронов вокруг определенных атомов и обеспечить их единственным в своем роде способом количественной проверки предсказаний теоретической химии.

Помимо частоты (рис. 31.10) характеристическими параметрами спектров ЯКР являются ширина линии  $\Delta\nu$  и времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Ширина линии ЯКР определяется, как правило, беспорядочным статистическим разбросом значений градиента из-за дефектов или напряжений, возникающих в неидеальных кристаллах, содержащих примеси. Температура заметно влияет на частоту, ширину и интенсивность линий ЯКР. Поэтому измерение частот ЯКР для химических исследований обычно

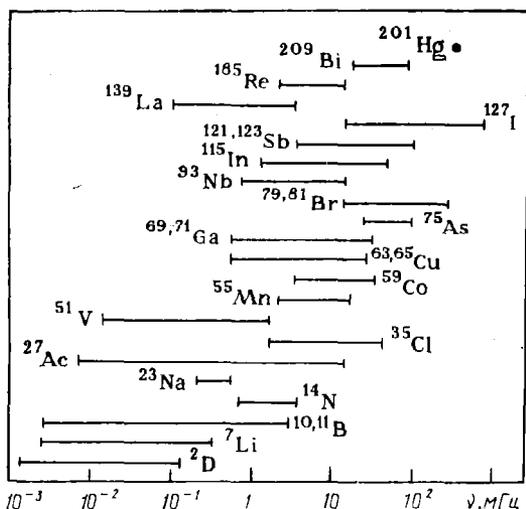


Рис. 31.10. Изменение частот ЯКР некоторых элементов

проводят при температуре кипения жидкого азота ( $\approx 78$  К).

Классификацию сдвигов частот ЯКР в зависимости от занимаемого атомом положения можно представить в следующем виде.

1. Наибольшие сдвиги частот ЯКР обусловлены состоянием валентных электронов (т. е. природой атома-партнера). Они могут достигать 1200—1500 %.

2. Изменения в пределах одного типа связи (с одним и тем же атомом-партнером) могут достигать уже 40—50 %.

3. Область возможных сдвигов еще больше сужается (до 10—20 %) при исследовании рядов соединений одного класса (меняется число, положение и природа заместителя).

4. Изменения частот ЯКР, вызываемые возникновением ассоциативных меж- и внутримолекулярных связей, лежат в пределах 3—40 %.

5. Сдвиги частот за счет эффектов кристаллического поля в некоторых случаях могут достигать 1,5—2 %.

Изменение градиента электрического поля в результате комплексообразования определяется двумя основными факторами: электронным и геометриче-

ским. Оба фактора, с одной стороны, влияют друг на друга, а с другой — конкурируют по значимости. Можно полагать, что в зависимости от силы донорно-акцепторного взаимодействия в спектральных проявлениях ЯКР прочных комплексов будет доминировать электронный фактор, а слабых — геометрический. Влияние обоих факторов в совокупности приводит к сложной картине спектральных сдвигов, и это должно соответствующим образом учитываться при анализе.

Спектроскопия ЯКР принципиально отличается от других физических методов и дополняет их по крайней мере в двух отношениях: во-первых, поскольку квадрупольные ядра являются локальными зондами, она дает особую информацию об электронной структуре, которую невозможно получить другими методами, и, во-вторых, результаты спектроскопии ЯКР помогают совмещать данные других методов (ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа). В целом данные спектроскопии ЯКР имеют фундаментальное значение для понимания изменений в электронном распределении как в системе связей лигандов, так и на центральном атоме при комплексообразовании.

## § 7. ЯДЕРНАЯ $\gamma$ -РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ЯГР, МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ)

В 1958 г. Р. Л. Мессбауэр открыл излучение без отдачи энергии и резонансное поглощение  $\gamma$ -лучей ядрами в твердых телах (рис. 31.11). Природа этого эффекта заключается в следующем. Испускание и поглощение квантов ядром сопровождается изменением энергии перехода при учете энергии отдачи ядра  $E_R$ , которую можно рассчитать по формуле

$$E_R = E_\gamma^2 / (2mc)^2,$$

где  $E_\gamma$  — энергия  $\gamma$ -кванта;  $c$  — скорость света;  $m$  — масса ядра.

Таким образом, при наличии отдачи энергия  $\gamma$ -лучей должна быть меньше на  $E_R$ . Но уменьшенная энергия недостаточна для перевода поглощающего ядра в возбужденное состояние, поэтому энергия не будет поглощаться.

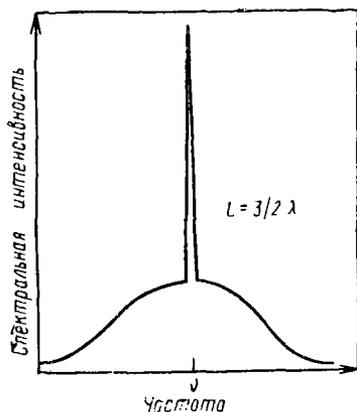


Рис. 31.11. Форма линий излучения, рассчитанная для максвелловского распределения излучающих частиц по скорости с учетом столкновений (включает компонент  $\gamma$ -резонансной флуоресценции)

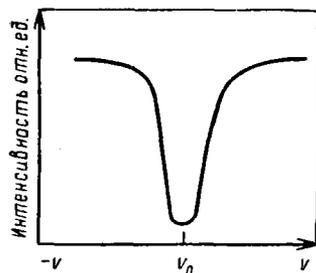


Рис. 31.12. Типичный спектр ядерного  $\gamma$ -резонанса

Если же создать определенные условия, при которых  $\gamma$ -квант будет передавать импульс не одному излучающему ядру, а всему кристаллу в целом, т. е. ядро, испускающее  $\gamma$ -квант энергии, как бы закреплено в определенном положении в твердом теле, тогда потери энергии могут уменьшиться до очень малых значений.

Если химическое окружение ядер поглощающего вещества равноценно окружению ядер эмитера, тогда происходит резонансное поглощение ядрами испущенного без отдачи излучения. Однако, вследствие различий в химическом окружении, на практике такие условия очень трудно осуществить. Поэтому между энергией возбуждения ядер поглотителя и энергией  $\gamma$ -квантов наблюдается небольшое различие. Его можно сравнительно легко исключить, используя эффект Допплера, т. е. перемещая источник относительно образца или, наоборот, образец относительно источника с определенной скоростью. Согласно эффекту Допплера частота  $\gamma$ -квантов, а значит, и их энергия  $E_\gamma$  изменяются (увеличиваются или уменьшаются) на величину  $E_\gamma v/c$ , где  $v$  — скорость движения источника или образца. При этом можно достичь условий возникновения резонансного поглощения.

В методе Мессбауэра определяют интенсивность  $\gamma$ -излучения, прошедшего через образец при изменении скорости движения источника или образца. По полученным данным строят кривую зависимости интенсивности поглощения от скорости движения, которая и является мессбауэровским спектром. Спектр содержит одну или несколько линий, положение которых на оси скорости указывает на условия резонанса (рис. 31.12). Скорость движения образца или источника, необходимая для достижения резонансных условий, зависит от различия в расположении уровней энергии ядер источника и образца, которое в свою очередь определяется природой и взаимодействием между ядрами и их химическим окружением. Это и есть основа применения эффекта Мессбауэра в химии. Сдвиг линий в спектре и (или) их расщепление указывают на изменение окружения ядер. Результаты экспериментов фиксируют значение изомерного сдвига  $\delta$ , квадрупольного расщепления и эффекта Зеемана — сверхтонкого расщепления линий при наложении внешнего магнитного поля. Наличие изомерного сдвига линий объясняется тем, что расположение ядерных уровней энергии (а значит, и резонансная энергия  $\gamma$ -квантов  $E_\gamma$ ) очень чувствительно к изменению химического окружения ядер.

Изменение степени окисления элемента также приводит к изменению изомерного сдвига.

По изменению изомерного сдвига можно определить:

1) знак и значение относительного изменения среднего радиуса распределения ядерного электрического заряда при переходе из основного в возбужденное состояние, т. е. мессбауэровская спектроскопия является очень хорошим методом исследования тончайших деталей структуры ядра; 2) плотность  $s$ -электронов вблизи ядра, значения которой используют для оценки зарядового состояния; экранирование ядра  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электронами; эффекты, возникающие при образовании ковалентной связи; энергию удаления  $\sigma$ -электрона электроотрицательной группы; влияние деэкранирования на дативные связи, осуществляемые  $d_\pi$ -электронами. К тому же измерение квадрупольного расщепления мессбауэровских линий позволяет выделить информацию, касающуюся симметрии

расположения атомов относительно центрального атома в комплексных соединениях, силы связи и характера расположения молекул в кристаллах, величины ничтожных отклонений от идеальной симметрии, состояния равновесия между высоко- и низкоспиновыми состояниями ядер. Анализ происхождения сверхтонкого расщепления линий позволяет определить: 1) характер и величину магнитных обменных взаимодействий; 2) значение и знак магнитного поля, вызывающего сверхтонкое расщепление внутри кристалла вдоль определенного направления, т. е. провести идентификацию симметрии окружения магнитных ядер относительно осей кристалла; 3) положение точки Кюри или точки Нееля для магнитных веществ; 4) скорости быстрых реакций с переносом электрона (например,  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , время жизни  $\approx 10^{-7}$  с); 5) тип химической связи; 6) характеристики, положенные в основу классификации магнетиков.

Таким образом, с помощью мессбауэровской спектроскопии можно получить информацию, необходимую для определения структуры химических соединений, выявления тонких деталей химической связи и описывать быстрые реакции. Возможно и чисто аналитическое применение, которое в дальнейшем будет расширяться. Чувствительность метода позволяет даже исследовать динамику атома примеси при концентрации  $10^{-4}$  % (ат.), изучать радиационные и другие дефекты в материалах (в том числе на поверхности высокодисперсных систем и в пленках), механизм воздействия ультразвука и радиочастотных колебаний на параметры технологических процессов, диффузию атомов в твердых телах и на их поверхности. Установлено, например, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  локализованы на поверхности силикагеля и цеолита даже после адсорбции воды, в то время как в ионообменной смоле КУ-2 после адсорбции воды ионы  $\text{Fe}^{2+}$  диффундируют в поры смолы, образуя диффузный слой, компенсирующий отрицательный заряд сульфогрупп. По-видимому, большое значение будут иметь методы определения состояния элементов с переменной степенью окисления (табл. 31.8), выявления фаз, включенных в сложные композиции в незначительных количествах, и др.

H										He
Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac								

Лантаноиды

	Pr			Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
--	----	--	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Актиноиды

			Np									
--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Рис. 31.13. Элементы, для которых наблюдается эффект Мессбауэра (квадраты полностью заштрихованы) и для которых эффект наблюдается при комнатной температуре. Для лантаноидов и актиноидов эффект должен быть, однако символы приведены лишь в случае экспериментального подтверждения

Однако необходимо иметь в виду, что спектры ЯГР нельзя наблюдать для элементов с атомными номерами ниже 26 (кроме калия) (рис. 31.13).

Таблица 31.8. Типичные значения изомерных сдвигов (относительно нитропруссид натрия) и квадрупольных расщеплений в высокоспиновых соединениях железа (мл/с)

Параметры ЯГР	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>IV</sup>	Fe <sup>VI</sup>
Изомерный сдвиг	1 ÷ 1,8	0,4 ÷ 0,9	+ 0,3	-0,6
Квадрупольное расщепление	1,5 ÷ 3,7	0,0 ÷ 1,0	—	—

## § 8. МАГНИТНАЯ СПЕКТРОПОЛЯРИМЕТРИЯ

Для всякого рода суждений о природе внутри- и межмолекулярных взаимодействий — влияния заместителей, делокализации электронов, эффектов сольватации и координационного связывания, например, органических реагентов — можно использовать способность веществ, помещенных в продольное магнитное поле, вращать плоскость поляризации света. Это явление впервые наблюдал и описал в 1845 г. М. Фарадей. Затем было установлено, что угол вращения пропорционален напряженности поля  $H$  и толщине слоя вещества  $l$ :

$$\varphi = U l H,$$

где  $U$  — константа Верде, являющаяся производной от показателя преломления по длине волны света.

Выяснилось также, что эффект универсален — любое вещество независимо от агрегатного состояния и от естественной оптической активности начинает вращать плоскость поляризации при включении магнитного поля. Индуцируемая оптическая активность является следствием изменения поляризуемости молекулы под действием магнитного поля.

Что касается прикладного аспекта метода, то, например, при решении задач структурной органической химии применение эффекта Фарадея основано на аддитивной схеме расчета. Замечено, что в молекулярном магнитном вращении можно выделить атомные или фрагментные составляющие, не изменяющиеся значительно при переносе из состава одного соединения в другое.

Накопленный химиками опыт использования при определении молекулярных структур различного рода инкрементов, отнесенных к отдельным фрагментам, свидетельствует о том, что все эти константы при строгом рассмотрении не являются постоянными величинами, а зависят от взаимного влияния фрагментов, что в свою очередь определяется состоянием молекулы в целом в реальной среде. Таким образом, отклонения рассчитанных физических величин от экспериментальных могут служить источником информации о строении веществ и характере их превращений и лишь в отдельных случаях — о составе смесей.

## § 9. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрический анализ веществ состоит в следующем. Небольшое количество вещества в виде пара в вакууме, обычно под действием пучка электронов, переводится в ионы или ионизированные фрагменты молекул; затем положительно заряженные частицы ускоряются и направляются в магнитное поле  $H$ . Эти частицы (ионы) движутся по окружностям, радиус которых зависит от отношения массы движущейся частицы к ее заряду.

Изменяя напряженность магнитного поля, ионизированные частицы (или ионы) фокусируют на детектор, входящий в измерительную систему (рис. 31.14). Сигналы детектора записывают в виде масс-спектра; по полученному масс-спектру идентифицируют вещества, определяют их массы и строение. По интенсивности ионных токов определяют количества вещества. Разделение и распознавание ионов в масс-спектрометрах основаны на зависимости их движения в электрическом и магнитном полях от собственной массы и скорости, описываемой уравнением:

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2v} \quad \text{или} \quad r = \frac{1}{H} \sqrt{2v \frac{m}{e}},$$

где  $m$  — масса иона;  $e$  — заряд;  $H$  — напряженность магнитного поля;  $r$  — радиус траектории в магнитном поле;  $v$  — ускоряющий потенциал.

Возможность использования масс-спектрометрии для определения структуры органических молекул основана на следующих особенностях масс-спектра.

1. В масс-спектрах многих молекул (но не всех) имеются пики молекулярных ионов  $M^+$ , массы которых равны массам исходных молекул. Точное измерение массы молекулярного иона (до  $10^{-6}$  а. с. м.) позволяет определить элементный состав молекулы (или значительно сузить круг возможных его вариантов).

2. В соответствии с изотопным составом иона ему соответствуют разные пики в масс-спектре, отличающиеся набором

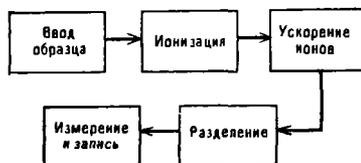


Рис. 31.14. Схема образования масс-спектра

изотопов атомов, входящих в ион. Характерные распределения интенсивностей пиков разных изотопных наборов атомов, входящих в данный ион, позволяют определить наличие тех или иных атомов (например серы, галогенов и др.) или оценить степень искусственного обогащения теми или иными изотопами.

3. Распад молекулярного иона, часто сопровождающий ионизацию, приводит к образованию осколочных ионов, образующихся как при простом разрыве связей, так и с протеканием процессов перегруппировки атомов.

Массы этих ионов, как правило, соответствуют определенным структурным фрагментам молекулы. Таким образом, по масс-спектру часто можно определить молекулярную массу, элементный состав, функциональные группы и структурные фрагменты молекулы, а по их совокупности — структуру молекулы.

На рис. 31.15 приведены масс-спектры некоторых органических соединений. Можно заметить, что масс-спектры соединений разной структуры имеют большое сходство, например тропилидена (а) и толуола (б), фенола (в) и винилфурана (г), этилпиридина (ж) и метиланилина (з). Это часто бывает обусловлено образованием одинаковых структур ионов для разных молекул, например, тропилиевого цикла для иона  $(M-H)^+(m/z\ 91)$  толуола и тропилидена. Однако иногда такое сходство масс-спектров может быть просто благодаря одинаковым номинальным массам ионов разного элементного состава, как, например, в случае метилацетодиона (д) и *трет*-бутилбензола (е).

Если известны спектры компонентов смеси, возможен ее количественный анализ путем сравнения интенсивности пиков, характерных для конкретного вещества.

Масс-спектрометр имеет следующие основные элементы: систему ввода образцов, источник ионов, анализатор масс и систему детектирования ионов, усиления и представления сигнала. Вспомогательный элемент спектрометров — вакуумная система, которая обеспечивает необходимое разрежение ( $\approx 1,33 \cdot 10^{-6}$  Па) для предотвращения столкновений ионов с молекулами воздуха. На рис. 31.16 приведена блок-схема масс-спектрометра, а в табл. 31.9 — методы

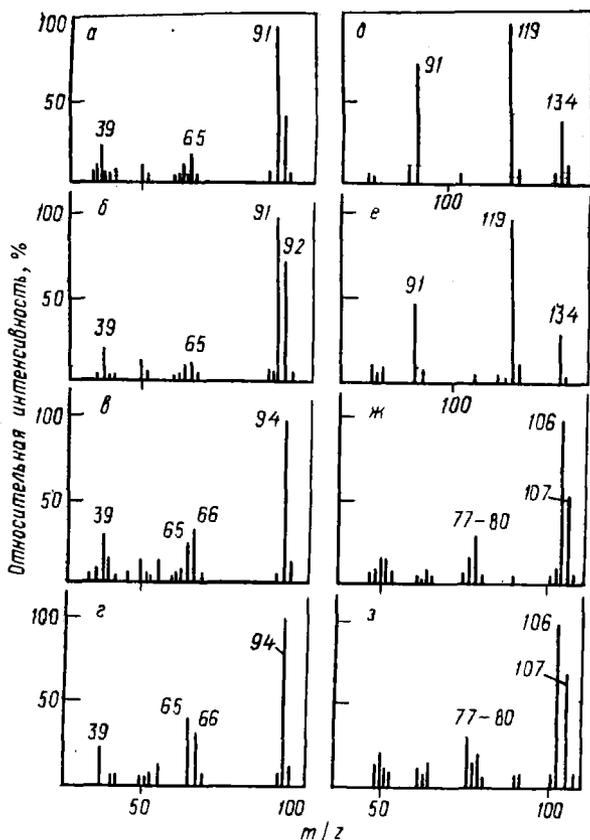


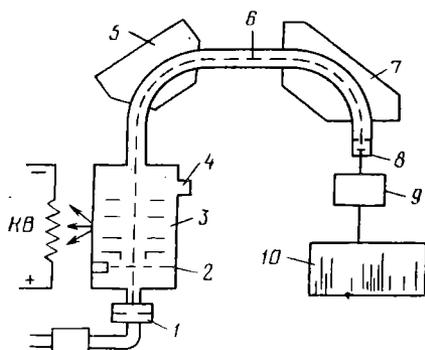
Рис. 31.15. Масс-спектры органических соединений:  
 а — тропилиден; б — толуол; в — фенол; г — 2-винилфуран; д — м-метилацето-  
 фенол; е — трет-бутилбензол; ж — 2-этилпиридин; з — метилаланин

ионизации применяемые в масс-спектрологии. Известно много типов масс-спектрометров, различающихся способами ионизации, разделения ионов и их регистрации.

Для анализа неорганических объектов сложного состава перспективны методы искровой, лазерной и масс-спектрометрии вторичных ионов. Аналитические характеристики этих методов уникальны: универсальность (определение 40 элементов); низкий абсолютный ( $10^{10}$ – $10^{14}$  г, в некоторых случаях до  $10^{-20}$  г) и относительный [до  $10^{-7}$  % (ат.)] пределы

Таблица 31.9. Методы возбуждения в масс-спектрокопии

Ионизирующий фактор	Технические данные	Характеристика возбуждения	Исследуемые материалы
Электронный удар	Тепловые электроны, ускоренные до энергии $E_k = 0,80 \div 1,60 \cdot 10^{-17}$ Дж. Электроны низких энергий $E_k = 1,6 \div 3,2 \cdot 10^{-18}$ Дж Тепловые электроны $E_k = 0,08 \div 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж Электрические поля $E = 10^6 \div 10^8$ В/см	Сильная диссоциация, в основном фрагменты. Ничтожная фрагментация, интенсивные молекулярные пики	Органические вещества, газообразные, жидкие или твердые с давлением пара $p \geq 10^{-4}$ Па
Захват электронов	Тепловые электроны $E_k = 0,08 \div 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж Электрические поля $E = 10^6 \div 10^8$ В/см	Едва заметная фрагментация, молекулярные пики Небольшая степень фрагментации, интенсивные молекулярные пики	То же
Десорбция в поле	Десорбция адсорбированных источником проб в электрическом поле	Фрагментации нет, только молекулярные пики	»
Химическая ионизация	Ионизация в плазме вспомогательного газа	Молекулярные пики	»
Фотоионизация	УФ-излучения 150—80 нм	В основном молекулярные пики	Органические вещества, газообразные, жидкие или твердые с давлением пара $p \geq 10^{-4}$ Па
Высокочастотный разряд	Токпроводящие образцы служат электродом $I = 1 \div 100$ А $V = 4 \div 12$ В $E = 0,5 \div 1$ Дж	Условия разряда непостоянны во времени	Твердые неорганические материалы
Дуга переменного тока	Дуга переменного тока $V = 4 \div 12$ В $E = 0,5 \div 1$ Дж	Стабилизация параметров разряда	То же
Луч лазера	$E = 0,5 \div 1$ Дж	Глубинное разрешение регулируют энергией первичных ионов	»
Ионный удар	Первичные ионы $Ag^{+}$ или $O^{-}$ , $E \approx 10^{-16}$ Дж	То же	»



**Рис. 31.16.** Блок-схема масс-спектрометра:

1 — диафрагма с отверстием; 2 — ионизационная камера; 3 — ионно-оптическая система; 4 — отвод к вакуумному насосу; 5 — электростатический анализатор; 6 — пучок ионов; 7 — магнитный анализатор; 8 — коллектор; 9 — усилитель; 10 — регистрирующее устройство

обнаружения; малозаметное влияние основы; простота пробоподготовки.

Обработка получаемого набора данных сопряжена с проведением большого числа вычислительных операций и поэтому нуждается в автоматизации. Однако автоматизация обработки первичной информации обусловлена не только стремлением к сокращению трудоемкой вычислительной работы, но и необходимостью измерения выходных сигналов на малых уровнях и при высоких скоростях развертки масс-спектра, когда графическая регистрация становится невозможной, так как не обеспечивает достаточную точность. Первым этапом автоматизации явилось совмещение спектрометра с ЭВМ для получения масс-спектров в реальном масштабе времени. Следующий этап предусматривает включение промежуточного звена — запоминающего устройства (магнитная лента, магнитный диск) и обработку масс-спектра после завершения съемки. Важным этапом в совершенствовании систем масс-спектрометр — ЭВМ явилось применение электронных схем для отображения информации, обеспечивающих диалог «человек — ЭВМ», в котором оператор-исследователь по необходимости может подбирать наиболее подходящие для анализа программы, менять их параметры. Использование режима диалога обеспечивает оперативное изменение схемы после-

дующего анализа. Успешному анализу способствует возможность обращения к банкам масс-спектров индивидуальных химических соединений.

В последнее время развивается новое направление — двумерная (тандемная) масс-спектрометрия (МС — МС, масс-спектрометр — масс-спектрометр). Метод включает ионизацию молекул и разделение по массам ионов, образующих масс-спектр, выбор из этого спектра определенного иона-предшественника и получение масс-спектра продуктов его фрагментации в результате мономолекулярного разложения метастабильных ионов с малым временем жизни ( $\approx 10^{-5}$  с) или в результате дальнейшего возбуждения иона-предшественника столкновениями с инертным газом. Получаемые спектры могут использоваться и для решения аналитических задач, и для идентификации отдельных соединений в сложных матрицах. По сравнению с сочетанием газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией МС—МС имеет преимущество в селективности, чувствительности и скорости анализа. Наибольшее преимущество масс-спектрометрического разделения компонентов смеси — менее строгие требования к летучести образцов.

## ГЛАВА 32

### КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

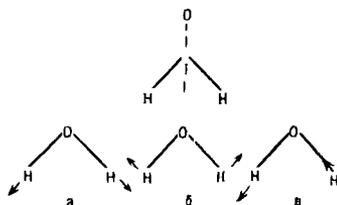
Энергия колебательных переходов в молекулах сравнима с энергией квантов излучения в области инфракрасного излучения. Инфракрасный (ИК) спектр и спектр комбинационного рассеяния (КР) молекул химических соединений являются одними из важных характеристик веществ. Однако, поскольку спектры имеют различную природу, интенсивность проявления в них одних и тех же колебаний различна.

#### § 1. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Рассмотрим молекулу, содержащую  $N$  атомов; положение каждого атома может быть определено заданием трех координат (например,  $x$ ,  $y$  и  $z$  в прямоугольной системе координат). Полное число таких

Рис. 32.1. Симметрия и три основных типа колебаний молекулы воды. Движением атома кислорода можно пренебречь, так как он расположен вблизи центра тяжести молекулы:

*a* — валентное симметричное колебание  $\nu_1$  (параллельное); *b* — деформационное симметричное колебание  $\nu_2$  (параллельное); *в* — валентное антисимметричное колебание  $\nu_3$  (перпендикулярное)



значений координат будет составлять  $3N$ , и, поскольку каждая координата может быть задана независимо от других, можно считать, что молекула обладает  $3N$  степенями свободы. Задав все  $3N$  координаты, полностью опишем молекулу — длины связей, углы между ними, а также местоположение и ориентацию ее в пространстве.

Для описания свободного движения молекулы в трехмерном пространстве без изменения конфигурации необходимо знать три координаты положения ее центра тяжести. Любое вращение нелинейной молекулы может быть представлено как сумма вращений относительно трех взаимно перпендикулярных осей. С учетом этого единственной оставшейся независимой формой движения молекулы являются ее внутренние колебания. Число основных колебаний линейной молекулы будет  $3N - 5$  (учитывая вращение вокруг оси связи), нелинейной —  $3N - 6$ . В обоих случаях молекула (нециклическая) имеет  $N - 1$  связей между атомами и  $N - 1$  колебаний направлено вдоль связей — они являются валентными, а остальные  $2N - 5$  (или  $2N - 4$ ) меняют углы между связями — они являются деформационными колебаниями. На рис. 32.1 показаны все возможные виды колебаний молекулы воды.

Чтобы колебание проявилось в инфракрасной области, необходимо изменение дипольного момента при колебании вдоль оси симметрии или перпендикулярной ей, т. е. любое изменение значения или направления диполя приводит к возникновению осциллирующего диполя, который может поглощать энергию, взаимодействуя с электрической компонентой инфракрасного излучения. Поскольку большинство молекул при комнатной температуре находится на колебатель-

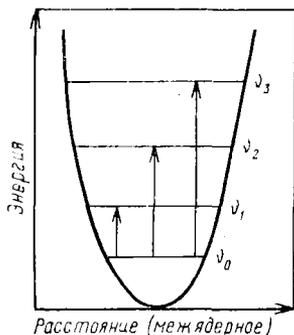


Рис. 32.2. Колебательные состояния гармонического осциллятора

ном уровне  $\nu_0$  (рис. 32.2), большая часть переходов должна происходить из состояния  $\nu_0$  в  $\nu_1$ . Симметричные колебания молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  имеют обозначения  $\nu_1$  для наивысшей частоты ( $3651,7 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_2$  для следующей ( $1595,0 \text{ см}^{-1}$ ), антисимметричное колебание с

частотой  $3755,8 \text{ см}^{-1}$  обозначается  $\nu_3$ . При разделении колебаний на симметричные и антисимметричные следует подчеркнуть, что симметричное валентное колебание не дает изменений дипольного момента и поэтому не проявляется в инфракрасной области спектра. Следовательно, растяжение гомоядерной молекулы не должно приводить к поглощению в ИК-области. Описанная упрощенная картина колебаний может реализоваться лишь при условии справедливости двух допущений: 1) каждое колебание является чисто гармоническим; 2) все колебания совершенно независимы и не воздействуют друг на друга.

Для реально колеблющихся молекул картина движения очень сложная, каждый атом не движется точно по одному из путей, представленному на рис. 32.1, их движение является суперпозицией всех возможных колебаний (см. рис. 32.2). Однако такая суперпозиция может быть разложена на составляющие, если, например, наблюдать молекулу стробоскопически, освещая ее импульсно частотами, совпадающими с частотами каждого из основных колебаний по очереди. В этом и состоит существо инфракрасной спектроскопии, только роль подсветки играет частота поглощаемого излучения, а наблюдение ведется за изменениями дипольного момента.

Сложная молекула имеет большое число колебаний, многие из которых могут проявляться в ИК-спектре. Каждое такое колебание вовлекает в движение большинство атомов молекулы, но в одних случаях атомы смещаются приблизительно на одинаковые расстояния, а в других — некоторые малые группы ато-

мов смещаются сильнее, чем остальные. По этому признаку колебания можно разделить на два класса: скелетные колебания и колебания характеристических групп.

Частоты скелетных колебаний органических молекул обычно приходится на область  $1400-700 \text{ см}^{-1}$ , и часто трудно приписать отдельные частоты какому-нибудь из возможных для молекулы колебаний, хотя совокупность полос достаточно однозначно указывает на принадлежность к определенной молекулярной структуре. В таких случаях полосы называют «отпечатками пальцев» молекулы в спектре.

Частоты колебаний характеристических групп мало зависят от строения молекулы в целом, находятся в областях, обычно не перекрывающихся с областью скелетных колебаний, и могут быть использованы для аналитических целей.

При изменении изотопного состава функциональных групп с ростом массы  $m$  наблюдается тенденция к уменьшению частоты:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

где  $c$  — скорость света;  $k$  — силовая постоянная, характеризующая силу связи.

С ростом кратности связи в ряду  $C-X$ ,  $C=X$ ,  $C\equiv X$  частота возрастает (связано с увеличением  $k$ ). Об интенсивности полос в инфракрасном спектре можно сказать следующее. Инфракрасный спектр возникает лишь тогда, когда колебание вызывает изменение электрического дипольного момента молекулы. Поэтому можно считать, что колебания более полярной связи будут порождать и более интенсивные полосы в спектре, что и подтверждается реальными спектрами соединений, содержащих  $=C=O>$ ,  $>=C=N-$ ,  $>=C=C=$  и  $OH >=NH >\equiv CH$ , а также ионных кристаллов.

## § 2. АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ

Инфракрасный спектрометр — удобный и универсальный прибор, зачастую снабженный ЭВМ. Источником излучения служит стержень из оксидов редкоземель-

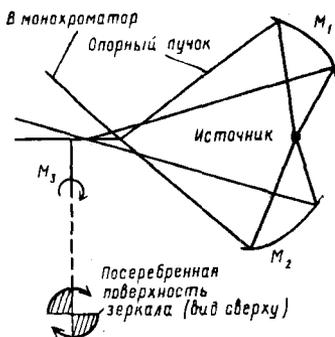


Рис. 32.3. Оптическая схема двухлучевого ИК-спектрометра

ных элементов (штифт Нернста) или карборунда, накаливаемый докрасна электрическим током. Пучок света направляется и фокусируется в точке размещения образца зеркалами. Схема (рис. 32.3) ИК-спектрометра во многом сходна со схемой спектрофотометра видимой и ультрафиолетовой области. Здесь также с помощью системы зеркал ( $M_1$  и  $M_2$ ) световой поток разделяется на два строго одинаковых луча, один из них пропускается через кювету с исследуемым веществом, другой — через кювету сравнения. Прошедшее через кюветы излучение поступает в монохроматор, состоящий из вращающейся призмы, зеркала и щели и позволяющий выделять излучение со строго определенной частотой, а также плавно изменять эту частоту. Оба луча встречаются на зеркальном секторе  $M_3$ . При вращении зеркала в монохроматор попеременно попадают либо отраженный опорный луч, либо прошедший через прорезь луч от образца. Кюветы и окна для защиты детектора, как и призма монохроматора, выполняются из отполированных кристаллов минеральных солей (табл. 32.1), пропускающих инфракрасный свет. В современных приборах призма заменяется дифракционной решеткой, позволяющей значительно увеличить разрешающую способность спектрометров. Для фиксации количества поглощаемой веществом энергии используют два типа детекторов, действие которых основано на чувствительности к тепловому действию света или на явлении фотопроводимости.

Возникающий за счет разности энергий лучей, попадающих на детектор, электрический импульс усиливается и регистрируется самопишущим потенциометром. Запись ИК-спектра представляет собой зависимость поглощения или пропускания (в %) от частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ). Типичный спектр представлен на рис. 32.4.

Таблица 32.1. Характеристики материалов используемых в ИК-спектроскопии

Материал	Оптимальная область пропускания, мкм	Область использования, мкм	Растворимость в воде г/100 г H <sub>2</sub> O при 20 °С
Стекло	0,3—2	0,3—2	Нерастворимо
Кварц	0,3—3,5	0,2—4	»
LiF	0,6—6	0,2—6,5	0,27
CaF <sub>2</sub>	0,2—9	0,2—9,5	0,016
NaCl	2—15,5	0,2—17	36,0
KBr	10—25	0,2—25	54,0
AgCl	2—20	0,2—22	0,00015
KRS-5 (TlBr—TlI)	2—40	1—40	0,05
BaF <sub>2</sub>	0,2—13	0,2—13,5	0,17
CsI	10—37,5	1—38	124,0
Алмаз	2—35	1—40	Нерастворим

Двухлучевая схема обладает следующими достоинствами: 1) получаемый переменный сигнал проще усиливать, чем постоянный сигнал однолучевого прибора; 2) вращающийся зеркальный сектор играет роль модулятора, периодически (10—100 об/с) перекрывая пучок света и усиливая только компоненту сигнала, можно достигнуть значительного улучшения отношения сигнал/шум; 3) помещая в опорный пучок необходимое количество растворителя, можно получить только спектр исследуемого соединения.

Одним из главных недостатков традиционных методов регистрации спектров является присущая им инерционность.

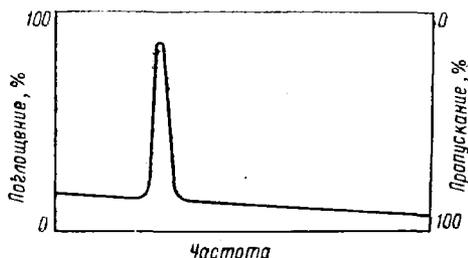


Рис. 32.4. Реальный вид спектра для молекулы, характеризующейся одним переходом; фон не постоянен, область поглощения имеет конечную ширину

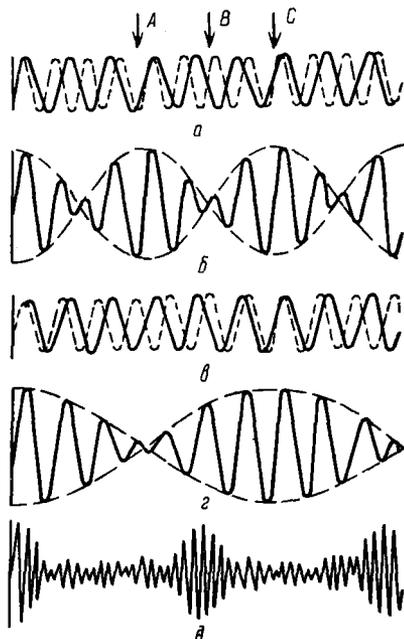


Рис. 32.5. Сложение синусоидальных волн:  
*a, в*—волны с разной частотой, но с равной амплитудой; *б, г*—их суммы;  
*д*—сумма нескольких волн с разной частотой

Представим, что спектр на рис. 32.5— это спектр испускания образца, и излучение описывается чисто синусоидальной волной со строго фиксированной частотой  $\nu$ . Если детектор обладает достаточно малой инерционностью, то на его выходе должен наблюдаться сигнал, имеющий ту же частоту  $\nu$ , причем выходной сигнал детектора рассматривается как функция времени (спектроскопия с временной разверткой), а не как функция частоты (частотная развертка). Предположим теперь, что образец излучает на двух различных частотах, тогда детектор зафиксирует сумму двух синусоидальных волн. Из рис. 32.5 видно, что выходной сигнал детектора осциллирует с частотой, близкой к частотам слагаемых волн, но амплитуда периодически пульсирует. Факт возникновения пульсации обусловлен степенью совпадения фаз слагаемых волн в точках *A, C* и *B*. Частота биений всегда равна разности частот составляющих волн.

При сложении большого числа синусоидальных волн результирующая будет иметь очень сложный вид.

С помощью математически простой, но достаточно трудоемкой процедуры можно восстановить из результирующей кривой ее составляющие, характеризующиеся определенной частотой и амплитудой. В случае двух слагаемых (четыре неизвестных величины) по точкам на кривой для четырех моментов времени всю информацию можно получить, решая соответствующую систему четырех уравнений. Универсальный метод выделения частотных характеристик из периодической функции любого вида был предложен Фурье, преобразование временной зависимости в частотную носит имя этого французского математика.

Процесс преобразования Фурье легче продемонстрировать для случая излучения, но он в том же виде применим и для абсорбционной спектроскопии.

Конструкция приборов, работающих в области от  $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$  до  $5000\text{ см}^{-1}$ , основана на классической схеме Майкельсона (рис. 32.6). Параллельный пучок света от источника направляется в интерферометр, состоящий из делителя пучка  $A$  и двух зеркал  $B_1$  и  $B_2$ . Делитель представляет собой пластину из прозрачного материала обычно (КВг) с покрытием, отражающим точно 50% падающего излучения. Одна половина светового потока направляется к зеркалу  $B_1$ , другая — к  $B_2$ . Возвратившись от зеркал по тем же самым путям, пучки вновь соединяются в один на делительной пластине (хотя половина светового потока и отражается в сторону источника) и попадают на детектор. Если излучение монохроматично, то в зависимости от длины путей  $AB_1$  и  $AB_2$  интенсивность результирующего пучка за счет интерференции двух

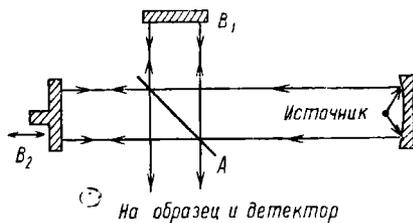


Рис. 32.6. Интерферометрическая ячейка Фурье-спектрометра

слагающихся пучков усиливается или ослабляется. Если длины волн одинаковы или различаются на целое число длин волн, возникающая интерференция приводит к усилению интенсивности, и, соответственно, в случае разницы, кратной полуделому числу длин волн, пучок гасится. Для источника с двумя монохроматическими частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$  возникнут биения этих частот, вызванные наложением интерференционных картин, создаваемых зеркалами  $B_1$  и  $B_2$ . При движении  $B_2$  детектор будет регистрировать более сложное изменение интенсивности, однако в результате фурье-преобразования можно получить данные о частотах и интенсивности излучаемого источником света.

Размещение на пути светового пучка образца приведет к поглощению части излучения и образованию провалов в спектральном распределении источника. После фурье-преобразования получается обычный спектр поглощения.

К достоинствам описанной методики следует отнести прежде всего быстрое действие — полный спектр содержится в интерферограмме, которая записывается в запоминающее устройство вычислительной машины в течение времени сканирования ( $\approx 1$  с).

В фурье-спектрометре используют параллельные пучки, нет необходимости в фокусировке света и не требуются щели, так как вся энергия источника проходит через прибор; в результате не нужны большие коэффициенты усиления, разрешающая способность (постоянная на протяжении всего спектра) определяется длиной хода зеркала и емкостью памяти вычислительной системы. Использование ЭВМ позволяет автоматизировать многие операции, а с целью улучшения отношения сигнал : шум — многократно суммировать интерферограммы и обработку получаемых результатов проводить по заданным программам.

Существуют различные способы введения образца в ИК-спектрометр. Растворы веществ наиболее удобны для получения спектров, так как здесь можно реализовать ситуации практического отсутствия межмолекулярного взаимодействия. В связи с тем, что в ИК-области поглощают все растворители, для этих целей (если нужно получить спектр в широком интервале частот) используют соединения простейшей структуры, в спектре которых минимальное число ли-

ний ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ). Для разных областей спектра можно подобрать соответствующие растворители, а затем составить весь ИК-спектр.

Для растворов наиболее распространены цилиндрические наливные кюветы толщиной 0,1—1 мм с окнами из солевых пластин. Необходимый объем раствора — 0,1—1 мл при концентрации 0,05—10 %. Тонкие пленки (<0,01 мм) жидкого вещества создают, помещая его между солевыми пластинами (удерживание происходит за счет капиллярных сил). Твердые порошкообразные образцы исследовать трудно, поскольку отражение и рассеяние падающего света мелкими частицами велико, а пропускание, естественно, — мало. Поэтому тщательным растиранием твердого вещества в вазелиновом масле (или парафиновом — нигроле) получают пасту (тонкую взвесь), которую затем также помещают между солевыми пластинами. Если показатели преломления масла и твердой фазы различаются незначительно, рассеяние будет слабым. Часто твердые вещества в виде тонкого порошка (0,5—1 мг) тщательно перемешивают с порошком КВг (100 мг) и затем спрессовывают в специальном устройстве под давлением ( $\leq 4,5 \cdot 10^8$  Па) в тонкую таблетку. В качестве среды подбирают, с учетом специфики исследуемых образцов, и другие вещества.

В трудных для исследования случаях — качественный и количественный анализ состава жидкостей (особенно водных растворов), пластмасс, твердых тел, порошков, анализ микроколичеств ( $\approx 10^{-9}$  г), изучение физических свойств сверхтонких пленок (0,6—2 нм), поверхностных образований (адсорбция, химия поверхности, в том числе полупроводников), изучение процессов в клетках и тканях (биохимия, биофизика, биология) — используют метод, известный как спектроскопия многократно нарушенного полного внутреннего отражения. Суть его состоит в следующем. При падении света на границу раздела двух сред (рис. 32.7) под углом больше критического луч проникает во вторую сферу, оптически менее плотную. Если эта среда прозрачна ( $A = 0$ ), происходит полное внутреннее отражение ( $R = 100\%$ ). При наличии поглощения ( $A \neq 0$ ) происходит ослабление падающего света вследствие его взаимодействия с поглощающей

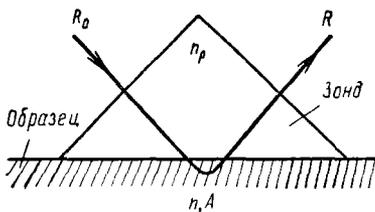


Рис. 32.7. Схема полного внутреннего отражения средой ( $R < 100\%$ ). Ослабление зависит от глубины проникновения ( $10^{-4}$ — $10^{-3}$  см) и поглощения второй среды.

Таким образом, если исследуемый материал (даже ткани функционирующего органа биообъекта) плотно прижать к отражающим поверхностям зонда (для растворов это достигается при смачивании), то при каждом отражении пучок света будет проходить небольшое расстояние в исследуемом образце и, появившись на дальнем конце зонда, будет нести информацию о спектре поглощения образца.

Использование волоконной оптики, лазерной техники в сочетании с возможностями вычислительных систем при фурье-преобразовании открывает больше перспективы для этого метода в постановке аналитического контроля.

### § 3. ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ

С помощью ИК-спектроскопии можно решить следующие задачи.

1. Определение вещественного состава продуктов синтеза в различных фазовых состояниях.
2. Изучение фазово-структурных изменений в продуктах при поддержании в заданном интервале определенных технологических показателей.
3. Оценка состояния равновесия, скорости протекания процесса.
4. Оценка показателей технологической схемы в целом при варьировании условий проведения процесса.
5. Исследование функциональной принадлежности и расходования активных компонентов.

Количественные измерения, как и в других видах абсорбционной спектроскопии, основаны на законе Бугера.

Аналитические возможности ИК-спектроскопии можно продемонстрировать, указав на некоторые практические результаты.

Углеводороды из пролитой нефти или других источников являются распространенными загрязняющими веществами. Из водных систем они легко могут быть экстрагированы тетраглюридм углерода, предварительно тщательно очищенным. Зная молярные коэффициенты поглощения в соответствующих областях спектра насыщенных (2900, 2800 и 1360 см<sup>-1</sup>) и ненасыщенных (3100 см<sup>-1</sup>) углеводородов, можно, используя соответствующие калибровочные зависимости, оценить их содержание в экстрактах, а затем рассчитать и концентрацию в окружающей среде. Чувствительность метода может достигать  $\approx 10^{-4}$  %.

Интенсивность полосы с частотой 966 см<sup>-1</sup>, относящейся к несимметричным колебаниям связи С—Н группы —СН=СН<sup>-</sup> с *транс*-расположением заместителей, является критерием оценки пригодности искусственных жиров для употребления в кулинарии, так как обнаружена корреляция содержания веществ, включающих *транс*-фрагменты, в продуктах питания и распространенности ряда серьезных заболеваний. Быстрая оценка содержания ненасыщенных *транс*-кислот может быть осуществлена путем сравнения поглощения в областях 966 и 934 см<sup>-1</sup> (характеристично для всех соединений смеси). Полученное отношение величин подставляют в уравнение для образцов известного состава. Причем, несмотря на отсутствие операции взвешивания образца или определения его объема, такая методика отличается высокой точностью.

Используя характеристические полосы поглощения на 780 и 800 см<sup>-1</sup>, попадающие в область прозрачности материала фильтра и угольной пыли, и соответствующие калибровочные графики, можно определять содержание кварца (менее 10 мкг) в угольной пыли, осевшей на контрольных фильтрах за определенное время. Аналогичные результаты могут быть получены при определении асбеста в воздухе.

Приведенные примеры показывают возможности оптических систем современных спектрометров. Однако качество информации может быть улучшено при объединении спектрометра и специализированной ЭВМ. Намечились две основные области применения ЭВМ при обнаружении следов соединений: улучшение качества спектров с пропуском менее 5 % и усиление слабых полос поглощения при малом содержа-

нии образца в матрице. Определенные физические причины приводят к сильному ограничению диапазона обычной растяжки ординаты в спектрометре. Метод растяжки при помощи ЭВМ обладает большей гибкостью, так как в этом случае растяжка может меняться непрерывно до 200 и более раз, ее можно точно задавать, что важно при количественных измерениях.

Дополнительный выигрыш получается при растяжке шкалы поглощения и представлении спектра на диаграмме с использованием линейной по пропусканию шкалы. Ценность такой техники состоит в том, что можно непосредственно сравнивать спектр при определенной растяжке с эталонными спектрами. Изменение относительных интенсивностей полос поглощения фенацетина при 1250 и 1270  $\text{см}^{-1}$  показывает (табл. 32.2), как искажается спектр в случае применения разных приемов.

Основная помеха при сильной растяжке ординаты спектра — наличие наклонной (неровной) нулевой линии и большого фона, что может быть обусловлено такими факторами: рассеяние света, наличие интерференционных полос, поглощение растворителя матрицы или примесей, край поглощения кюветы. Большинство искажений можно исключить, производя при помощи ЭВМ вычитание спектров. Одним из преимуществ метода получения разностных спектров при помощи ЭВМ по сравнению с обычной дифференциальной ИК-спектроскопией является возможность применять его при любом способе приготовления образца.

Таблица 32.2. Соотношение интенсивностей полос поглощения 50 мкг фенацетина в KBr (100 мг) в зависимости от способов растяжки спектра

Растяжка	Отношение интенсивностей поглощения при 1250 и 1270 $\text{см}^{-1}$
В 5 раз: обычная — линейное пропускание	1 : 6,25
В 10 раз: ЭВМ — линейное поглощение	1 : 2,56
В 10 раз: увеличение концентрации образца	1 : 2,50

В тех случаях, когда вычитание спектров неэффективно, требуется внимательное оперативное вмешательство с использованием селективных смещений нулевой линии или устранения ее наклона спрямлением по нескольким точкам.

При изучении следов соединений, адсорбированных на твердых подложках, информативность спектров повышается их накоплением (сложением).

Таким образом, имеются два основных пути улучшения качества ИК-спектров и уменьшения предельно обнаруживаемых концентраций веществ: совершенствование стандартной техники приготовления образцов и расширение программного обеспечения ЭВМ с целью охвата все более сложных процедур. Главное ограничение в этой работе — наличие примесей, присутствующих в гораздо больших количествах, чем определяемый компонент. Это не относится к примесям в матрице; от их влияния, как было сказано, можно избавиться. Серьезное беспокойство вызывают примеси, захватываемые матрицей в процессе приготовления образца. Это могут быть пары из атмосферы, масло насосов, остатки растворителей и другие всевозможные загрязнения, даже отпечатки пальцев.

Совершенствование экспериментальной техники, как показывают оценки, может привести в итоге к повышению чувствительности на несколько порядков.

#### § 4. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

При прохождении луча света через прозрачную (не содержащую взвешенных частиц и микропузырьков газа) среду небольшая часть излучения рассеивается. Для монохроматического луча с  $\nu_0$  в спектре рассеянного света содержатся кроме излучения той же частоты  $\nu_0$  (рэлеевское рассеяние) дискретные линии с большей и меньшей частотой (комбинационное рассеяние) (рис. 32.8).

Эффект комбинационного рассеяния света был открыт в 1928 г. независимо индийским ученым Раманом, который совместно с Кришнаном обнаружил изменение длины волны для части рассеянного в жидкости света, и советскими физиками Ландсбергом и Мандельштамом, исследовавшими рассеяние света в кристаллах.

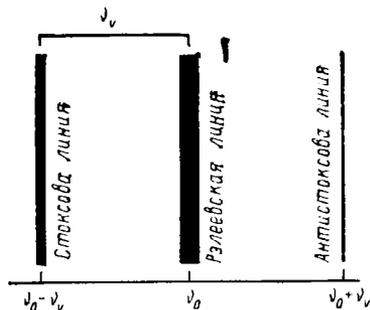


Рис. 32.8. Линии, наблюдаемые в спектре комбинационного рассеяния

Происхождение комбинационного рассеяния можно понять, используя представления квантовой теории рассеяния. При столкновении с молекулами кванты света  $h\nu_0$  рас-

сеиваются. Если столкновение полностью упругое, они отклоняются от первоначального направления своего движения (от источника), не изменяя энергии. Если же столкновение неупругое, т. е. происходит обмен энергией между квантом и молекулой, молекула может потерять или приобрести дополнительно энергию  $\Delta E$  в соответствии с правилами отбора. Причем  $\Delta E$  должна быть равна изменению колебательной и (или) вращательной энергии и соответствовать разности энергий двух разрешенных ее состояний. Излучение, рассеянное с частотой, меньшей, чем у падающего света, называют стоксовым, а с частотой большей — антистоксовым. Стоксово излучение сопровождается увеличением энергии молекул (такой процесс может произойти всегда), и линия его более интенсивна (на несколько порядков), чем антистоксова, так как в этом случае молекула уже должна находиться в одном из возбужденных состояний (рис. 32.9).

При помещении молекулы в постоянное электрическое поле положительно заряженные ядра и электроны будут притягиваться к соответствующим противоположным по знаку полюсам, а в целом молекула деформируется. Для этого процесса введен термин — поляризация, т. е. разделение центров зарядов в пространстве, приводящее к образованию наведенного дипольного момента. Наведенный диполь  $\mu$  зависит не только от напряженности приложенного поля  $E$ , но и определяется способностью молекулы к деформации:

$$\mu = \alpha E,$$

где  $\alpha$  — поляризуемость, определяемая симметрией молекулы.

Поляризуемость двухатомной молекулы (например,  $\text{N}_2$ ) анизотропна: электроны, образующие связь, легче смещаются в поле, направленном вдоль молекулы, чем в поперечном. Молекулы, попадая в поле излучения частоты  $\nu$ , оказываются в переменном электрическом поле, и, следовательно, наведенный дипольный момент осциллирует с частотой  $\nu$ . Осциллирующий диполь излучает с частотой падающего излучения, что объясняет природу рэлеевского рассеяния. Если в молекуле одновременно реализуются внутренние движения, оказывающие периодическое влияние на поляризуемость, то диполь будет испытывать дополнительные осцилляции с периодичностью этих движений ( $\nu_{\text{кол}}$ ), а это значит, что наряду с возбуждающей частотой  $\nu$  должны появиться компоненты с частотой  $\nu \pm \nu_{\text{кол}}$ . Однако следует отметить, что для проявления комбинационного рассеяния молекулярное вращение или колебание должно вызывать изменение какой-либо составляющей поляризуемости молекулы. Поэтому, если молекула имеет низкую симметрию или совсем ее не имеет, не приходится задумываться, какие типы ее колебаний будут активны в комбинационном рассеянии: обычно колебаний считаются все колебания. Все типы колебаний в тетраэдрической молекуле приводят к изменениям и дипольного момента, и поляризуемости; следовательно, все они активны как в ИК-, так и в КР-спектрах, что

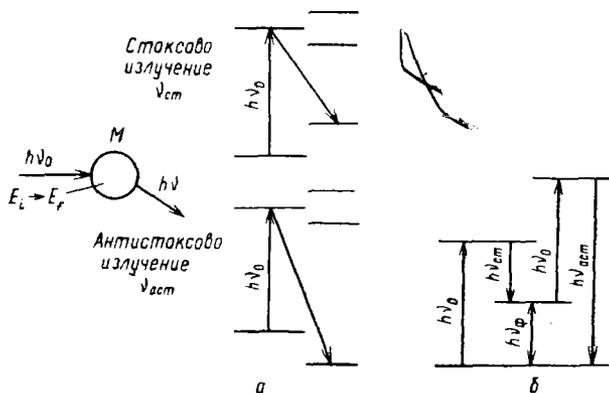


Рис. 32.9. Схема для иллюстрации спонтанного рассеяния (а) и когерентного антистоксового комбинационного рассеяния (б)

дает возможность получить максимум информации о строении молекулы, используя совокупность данных этих методов.

Полная интенсивность рассеяния с  $\nu \neq \nu_0$  чрезвычайно мала ( $\approx 10^{-7}$  от общей интенсивности рассеянного света), и для регистрации ее требуется высокочувствительная аппаратура.

Повышения интенсивности рассеянного света можно добиться с помощью достаточно интенсивных световых потоков или мощных лазеров. Качество регистрации рассеянных квантов можно повысить, имея совершенное оптическое и электронное оборудование. Применение лазеров стимулировало развитие этой, уже ставшей классической, области спектроскопии. Лазеры не только повысили чувствительность спектроскопии обычного (спонтанного) комбинационного рассеяния, но и стимулировали развитие новых методов, основанных на вынужденном, например на антистоксовом, комбинационном рассеянии, носящем название когерентного антистоксового рассеяния света (КАРС) или, в частности, резонансного комбинационного рассеяния (РКР). При возрастании интенсивности падающего лазерного излучения становится значительной интенсивность рассеянного стоксового излучения. В этих условиях происходит взаимодействие молекул одновременно с двумя электромагнитными волнами: лазерной  $\nu_L$  и стоксовой  $\nu_{ст} = \nu_L - \nu_0$ , связанных между собой через молекулярные колебания с  $\nu_0$ . Такая связь (энергетическая) между излучением накачки и стоксовой (или антистоксовой) волной может привести к интенсивному поляризованному излучению на комбинационных частотах, другими словами — к вынужденному комбинационному рассеянию. Причем в этих условиях оказывается заметной доля молекул, находящихся в возбужденном колебательном состоянии, и в результате на частотах  $\nu_L + \nu_0$  возникает интенсивное антистоксово излучение.

Несмотря на огромные интенсивности вынужденного рассеяния, этот вариант метода оказался мало пригодным для молекулярной спектроскопии из-за некоторых трудно выполнимых требований. Однако разработанная недавно техника соединяет в себе преимущества интенсивного сигнала вынужденного рассеяния с широкой областью применимости спектроскопии

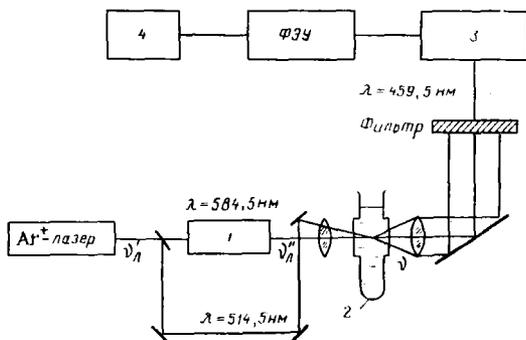


Рис. 32.10. Схема установки для наблюдения непрерывного КАРС в жидкостях:

1 — лазер на красителе; 2 — кювета с жидким азотом; 3 — монохроматор; 4 — самописец

спонтанного рассеяния. В новой методике частоты стоксового и антистоксового излучения, генерируемые с помощью двух лучей накачки  $\nu'_л$  и  $\nu''_л$  (рис. 32.10), равны  $\nu_{аст} = 2\nu'_л - \nu''_л$  и  $\nu_{ст} = 2\nu''_л - \nu'_л$ .

Необходимо отметить различие спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния. Интенсивность линий спонтанного КР на несколько порядков меньше интенсивности линий накачки, в то время как интенсивность вынужденного стоксового (или антистоксового) излучения сравнима с интенсивностью луча накачки. Вынужденное комбинационное рассеяние наблюдается только при интенсивности накачки выше «пороговой», которая определяется коэффициентом поглощения среды и изменением поляризуемости изучаемых молекул.

Ширина линий спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния зависит от ширины линии накачки. В случае лазерной накачки ширина линии вынужденного комбинационного рассеяния меньше, чем спонтанного.

Интенсивность сигнала в спектре КАРС выше в  $10^4$ — $10^5$  раз, чем в спектре спонтанного КР. Тот факт, что частота  $\nu_{аст}$  является наибольшей, позволяет с помощью поглощающих фильтров отсекайть излучение накачки и возможную флуоресценцию ( $h\nu_f$ ). Четкому пространственному отделению от фона способствует малая расходимость луча лазера.

Благодаря тому, что генерация КАРС происходит в малом объеме (микролитры) вблизи фокуса двух падающих пучков, можно изучать распределение молекул на определенных колебательно-вращательных уровнях с высоким пространственным разрешением. Легко достигаемое спектральное разрешение составляет  $0,3\text{--}0,03\text{ см}^{-1}$ , но можно получить спектр с шириной линии до  $0,001\text{ см}^{-1}$ .

Эффект резонансного комбинационного рассеяния (РКР) возникает в том случае, когда длина волны возбуждающего лазера попадает в область интенсивной полосы поглощения в электронном спектре хромофора. В этих условиях происходит значительное увеличение интенсивности отдельных линий в спектре КР.

К преимуществам рассматриваемого вида спектроскопии следует отнести то, что она: 1) может быть использована применительно к водным растворам, так как интенсивность спектра КР воды незначительна; 2) в равной степени пригодна для исследования газов, растворов, жидкостей, пленок, волокон, твердых порошков, монокристаллов; 3) позволяет широко варьировать условия эксперимента; 4) дает возможность за одно сканирование получить весь колебательный спектр от 10 до  $>4000\text{ см}^{-1}$ ; 5) имеет практически мгновенную временную шкалу, влияние релаксационных эффектов не проявляется.

Известны и ограничения метода: 1) высокая плотность излучения лазера может вызывать побочные фотохимические реакции; 2) КР и КАРС относят к числу маловероятных физических процессов, поэтому необходимо принимать специальные меры для устранения мешающего действия флуоресценции; 3) обычно для регистрации спектров необходимы концентрации  $0,1\text{--}0,01\text{ М}$ , что приемлемо для исследовательских целей, но в большинстве случаев не для анализа; 4) требование высокой оптической однородности образцов.

Явление резонансного комбинационного рассеяния, открытое и изученное в середине 50-х годов советским ученым Шорыгиным, свободно от некоторых из указанных недостатков и имеет ряд принципиальных преимуществ. Так, при использовании водных растворов концентрация хромофора может составлять

$10^{-4}$ — $10^{-6}$  М, а требования к оптической однородности менее строги. Значительное увеличение интенсивности обеспечивает селективность по отношению к отдельным компонентам сложных смесей. Положение линии в спектрах КР и РКР зависит исключительно от основного электронного состояния, однако интенсивность в спектрах РКР несет информацию о возбужденном электронном состоянии, что важно для фотохимических исследований.

Эффективные сечения спонтанного КР очень малы ( $\approx 10^{-30}$  см<sup>2</sup>) и приемлемое соотношение сигнал/шум зависит от интенсивности накачки и чувствительности приемника. Интенсивность рассеянного света можно увеличить, используя многоходовые кюветы. Усилители изображения и оптические многоканальные анализаторы допускают одновременную регистрацию спектра в широком диапазоне частот с высокой чувствительностью. Применение вычислительных систем для поддержания заданных экспериментальных условий, сбора и анализа результатов измерений значительно сокращает время проведения работ и интерпретации данных. Очень большое повышение чувствительности КР в жидкостях достигнуто с помощью оптических волноводов, выполненных из материала, имеющего  $n < n_{\text{жидк}}$ . Если свет лазера фокусировать на вход волновода (рис. 32.11), то ввиду полного внутреннего отражения свет распространяется внутри капилляра по жидкой сердцевине. При достаточно длинных капиллярах (10—30 м) могут быть

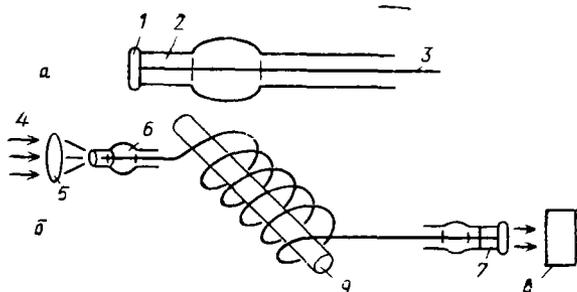


Рис. 32.11. Схемы входного и выходного устройства световода (а) и спектрометра КР с оптическим волноводом (б):

1—входное окно; 2—иммерсионная жидкость; 3—капилляр, заполненный исследуемым раствором; 4—свет лазера; 5—фокусирующая система; 6, 7—входное и выходное устройство световода; 8—регистрирующее устройство; 9—держатель световода

достигнуты значительные усиления линий ( $\approx 10^3$  раз) по сравнению с обычными методами. Чувствительность можно увеличить также, используя дифференциальную схему.

Спектроскопию комбинационного рассеяния широко используют в биологии, биофизике и медицине для исследования строения молекул и изучения временного хода химических реакций в биологических объектах, поскольку в сложных молекулах колебательные частоты чувствительны к их геометрической структуре и системе связей локализованных групп атомов, изменение которых может происходить в процессе химической перестройки и межмолекулярных взаимодействий. Причем такого рода исследования часто невозможно провести с помощью ИК-спектроскопии, так как большинство представляющих интерес колебательных частот попадает в область спектрального поглощения воды.

Спектроскопию КР можно использовать как для качественного, так и для количественного анализа. Существует много различных методик количественного анализа. Основные трудности при измерениях спектров заключаются в необходимости предотвращения термического разложения образца, введения поправок на поглощение, которое наблюдается одновременно с рассеянием, уменьшения вероятности флуоресценции и фотолиза.

Первая из них легко преодолевается путем использования вращения ( $\approx 2000$  об/мин) образца или быстрого сканирования лазерным лучом по поверхности образца. Вторую трудность преодолеть нелегко, если не уменьшить путь рассеивающего пучка в среде до минимума. Другая более тонкая процедура состоит в использовании дифференциальной спектроскопии КР с вращающейся кюветой, разделенной на две половины, вместе с совершенной электронной системой сравнения. Наличие отсеков для исследуемого образца и образца сравнения исключает необходимость внутреннего стандарта. Вероятность фотолиза при вращении образца также уменьшается. Влияние флуоресценции эффективно исключается лишь дискриминацией сигнала во времени. Методика основана на возбуждении комбинационного рассеяния импульсным лазером с длительностью импульсов порядка нано-

и пикосекунд и применении соответствующей электронной схемы регистрации с регулируемым апробированием, позволяющим отделить во времени спектр резонансного комбинационного рассеяния от спектра флуоресценции. В этом случае интенсивность флуоресценции может быть уменьшена по сравнению с сигналом КР на три порядка.

Количественные результаты получают, измеряя интенсивности полос поглощения объектов исследования и вводимых стандартов. Часто выбирают для сопоставления полосы, интенсивность которых не зависит от состава. Хорошие результаты дает также метод отношений интенсивностей полос поглощения различных компонентов в объектах окружающей среды, реакционных смесях. Калибровку спектров проводят по эталонам, стандартизованным по данным других методов (ЯМР, элементный анализ, хроматография и т. д.). Последующий анализ образцов выполняют очень быстро. Причем для контроля технологических процессов необходимо только заполнение капилляров, а затрачиваемое на съемки спектров время может составлять  $\sim 20$  мин в день.

Без каких-либо специальных кювет и методик можно легко обнаружить бензол в  $\text{CCl}_4$  в концентрациях до 0,1 мг/мл.

Использование КР для оценки чистоты воды показало, что нитраты, фосфаты, сульфаты, ацетаты, карбонаты, а также молекулярные примеси обнаруживаются до концентраций 5—50 мкг/мл. Определение красителей в газированных водах и соках можно вести до содержания 5 мкг/мл. Разработаны методики определения красителей для тканей в речной воде с пределом обнаружения менее 0,1 мкг/мл.

Представляют интерес возможности определения с помощью спектров КР загрязнений атмосферы на расстояниях (100 мкг NO и SO<sub>2</sub> обычно обнаруживаются на расстоянии 300 м). Имеются сообщения о возможности понижения предела обнаружения примесей до  $< 1$  мкг/мл. Многообещающим для решения практических задач является использование КР-микронзондов с сечением луча  $\approx 1$  мкм<sup>2</sup>. Возможны два режима его работы. При точечном исследовании интересующую область поверхности выбирают с помощью микроскопа, лазерный луч направляется

в выбранную точку и снимается спектр. При глобальном обследовании выбирают определенную рабочую частоту спектрометра, которая характеризует изучаемые включения, и сканируют всю поверхность.

Микрозонд можно использовать для разнообразных образцов, включая органические и неорганические вещества, полимеры, биообъекты. Например, изучались неоднородности, образующиеся при затвердевании цемента, и другие твердофазные реакции; проводился анализ крови на холестерин и состава функционирующих клеток, а также пятен на пластинках тонкослойной хроматографии. Метод позволяет определять следы вредных для здоровья ароматических углеводородов в пикограммовых количествах. К преимуществам микрозондового КР-анализа следует отнести резкое уменьшение рассеяния света и флуоресценции по сравнению с обычным КР-экспериментом.

## ГЛАВА 33

### **РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ И ДРУГИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

#### **§ 1. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА**

Рентгеноспектральный метод основан на анализе характера и интенсивности рентгеновского излучения. Существуют две разновидности метода.

1. Собственно рентгеноспектральный анализ. В этом методе пробу помещают в рентгеновскую трубку в качестве антикатада. Нагреваемый катод испускает поток электронов, бомбардирующих антикатод. Энергия этих электронов зависит от температуры катода, напряжения, налагаемого на электроды, и от других факторов. Под влиянием энергии электронов в антикатоде трубки возбуждается рентгеновское излучение, длина волны которого зависит от материала антикатада, а интенсивность излучения — от количества данного элемента в пробе.

Посредством специальных устройств можно сфокусировать электронный пучок на очень небольшой площади поверхности мишени — антикатада. Это дает

Рис. 33.1. Модель атома Бора

возможность определить качественный и количественный состав в локальной области исследуемого материала. Такой метод микрозонда используют, например, при необходимости определить характер мельчайших включений в минералах или на поверхности зерен металла и др.

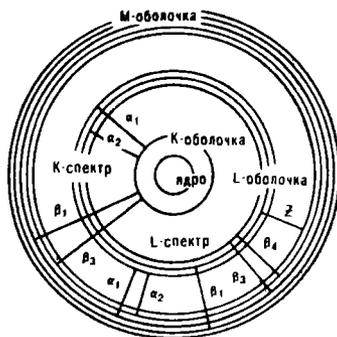
Более широкое распространение получила другая разновидность метода, а именно рентгенофлуоресцентный анализ.

2. Рентгенофлуоресцентный анализ. В этом методе пробу подвергают действию первичного рентгеновского излучения трубки. В результате возникает вторичное рентгеновское излучение пробы, характер которого зависит от качественного и количественного состава образца.

Рассмотрим механизм возбуждения рентгеновской флуоресценции. Для наглядности воспользуемся моделью атома Бора, изображенной на рис. 33.1.

Рентгеновские фотоны первичного излучения трубки выбивают из атома электроны, находящиеся на *K*-оболочке, т. е. на орбитали, расположенной в непосредственной близости от ядра атома. На вакантные места переходят электроны с более отдаленных от ядра *L*, *M* и других оболочек. Переход электронов сопровождается возникновением вторичного рентгеновского излучения.

Схема возможных электронных переходов показана на рис. 33.1. Все переходы, оканчивающиеся на *K*-уровне, приводят к образованию *K*-линий; в зависимости от того, с какого энергетического уровня происходит переход (с *L*- или *M*-оболочки), их обозначают  $K_{\alpha}$  или  $K_{\beta}$ . Переходы с более высоких энергетических уровней на *L*-оболочку образуют *L*-линии, обозначаемые символами  $L_{\alpha}$  (переход с *M*-оболочки) или  $L_{\beta}$  (переход с *N*-оболочки).



Разность энергий рентгеновского излучения при переходе электронов с более отдаленных на более близкие к ядру энергетические уровни выражается известным уравнением:

$$\Delta E = h\nu = \frac{2\pi^2 m_e e_0^4 F^2}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (33.1)$$

где  $m$  — масса покоя электрона;  $e_0$  — элементарный заряд;  $F$  — эффективный заряд ядра, действующий на один электрон ( $F \approx Z$ ,  $Z$  — атомный номер элемента),  $n_1$  и  $n_2$  — главные квантовые числа ( $n_1 < n_2$ ).

Частота и длина волны рентгеновского излучения связаны следующей зависимостью:

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}, \quad (33.2)$$

где  $c$  — скорость света.

Известно, что выражение

$$\frac{me^4 2\pi^2}{h^3 c} = R \quad (33.3)$$

представляет постоянную Ридберга.

Принимая во внимание уравнения (33.2) и (33.3), уравнение (33.1) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (33.4)$$

Величина, обратная длине волны наблюдаемой рентгеновской линии (т. е.  $\nu/c$ ), пропорциональна для данного типа перехода квадрату атомного номера элемента. Эта зависимость представляет известный из курса неорганической химии закон Мозли.

Из уравнения (33.4) следует, что, определив длину волны рентгеновского излучения, соответствующего некоторому электронному переходу (например  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  и т. д.), легко найти атомные номера элементов, входящих в состав пробы, т. е. провести ее качественный анализ.

Так, зафиксировав в спектре линии  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  с длинами волн 0,2102 и 0,2106 нм соответственно, можно по имеющимся таблицам длин волн установить, что они принадлежат элементу с атомным номером 25, т. е. марганцу

Таблица 33.1. Аналитические линии элементов, применяемые в рентгенофлуоресцентном методе, нм

Атомный номер	Элемент	$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$
13	Алюминий	0,8339	0,8340
14	Кремний	0,7125	0,7128
15	Фосфор	0,6154	0,6157
16	Сера	0,5372	0,5375
17	Хлор	0,4727	0,4730
18	Аргон	0,4191	0,4194
19	Калий	0,3741	0,3744
20	Кальций	0,3358	0,3361
21	Скандий	0,3031	0,3034
22	Титан	0,2748	0,2752
23	Ванадий	0,2503	0,2507
24	Хром	0,2289	0,2293
25	Марганец	0,2102	0,2106
26	Железо	0,1936	0,1940
27	Кобальт	0,1789	0,1793
28	Никель	0,1658	0,1662

Аналитические линии некоторых элементов в рентгенофлуоресцентном методе анализа приведены в табл. 33.1.

Для качественного рентгенофлуоресцентного анализа важно, чтобы энергия полихроматического излучения (излучения различных длин волн) рентгеновской трубки была равна или превышала энергию, необходимую для выбивания  $K$ -электронов элементов, входящих в состав анализируемой пробы. В этом случае спектр вторичного рентгеновского излучения содержит характеристические рентгеновские линии, длина волны которых соответствует приведенным в таблице данным. Избыточная энергия первичного излучения трубки (сверх необходимой для удаления  $K$ -электронов) высвобождается в виде кинетической энергии фотоэлектрона.

Для количественного рентгенофлуоресцентного анализа имеет значение измерение интенсивности характеристических линий излучения. Рассмотрим процессы, происходящие при взаимодействии монохроматического излучения рентгеновской трубки с анализируемым веществом. Они соответствуют схеме, приведенной на рис. 33.2. Из рисунка видно, что только некоторая часть энергии первичного излучения

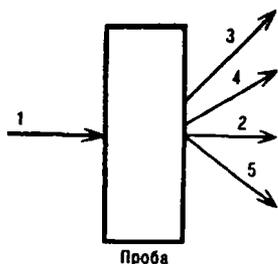


Рис. 33.2. Схема процессов, происходящих при взаимодействии монохроматического рентгеновского излучения с анализируемым веществом:  
 1 — падающий луч; 2 — прошедший луч; 3 — фотоэлектроны; 4 — характеристические рентгеновские лучи; 5 — рассеянные рентгеновские лучи

расходуется на выбивание из атома  $K$ -электронов. Другая часть либо затрачивается на придание кинетической энергии выбиваемому фотоэлектрону, либо проходит через пробу и рассеивается.

Существенно, что рентгеновские кванты излучаются не при каждом переходе электронов с более высоких энергетических уровней на вакантные места основного уровня. Встречаются переходы, не сопровождающиеся излучением, в частности такие, при которых высвобождающаяся энергия затрачивается на возбуждение и эмиссию внешних валентных электронов. Отношение количества переходов  $n_i$ , сопровождающихся характеристическим излучением, к общему количеству переходов называют выходом флуоресценции ( $W$ ). Он возрастает с увеличением атомного номера элемента в соответствии со следующим полуэмпирическим уравнением:

$$W = \frac{Z^4}{Z^4 + 32,2^4}. \quad (33.5)$$

Так, выход флуоресценции  $K$ -линий кислорода составляет всего 0,08 %, в то время как для меди он равен 0,40 %. Из-за невысокой чувствительности рентгенофлуоресцентный метод обычно не применяют для определения легких элементов ( $Z \leq 13$ ).

Интенсивность характеристического рентгенофлуоресцентного излучения пробы, по которой делают вывод о количественном составе анализируемого материала, зависит от следующих факторов.

1. От интенсивности первичного излучения рентгеновской трубки и от его распределения по длинам волн.

2. От концентрации данного элемента в пробе, т. е. от общего количества его атомов.

3. От толщины пробы. Если толщина пленки пробы невелика, с ее увеличением интенсивность излучения

также возрастает, вследствие того что возбуждается большое количество атомов пробы; в некоторых пределах интенсивность пропорциональна толщине пробы. Однако при некоторой критической толщине пробы с дальнейшим ее увеличением интенсивность излучения остается постоянной. Это объясняется поглощением части первичного излучения сопутствующими элементами.

4. От характера основы пробы, т. е. от природы и содержания сопутствующих элементов — так называемый матричный эффект. Причина заключается в поглощении части первичного излучения сопутствующими элементами.

Принципиальная схема установки для рентгенофлуоресцентного анализа показана на рис. 33.3. Первичное излучение рентгеновской трубки 1 попадает на пробу 2, в которой возбуждается характеристическое вторичное рентгеновское излучение атомов элементов, входящих в состав пробы. Отражающиеся от поверхности пробы рентгеновские лучи самых разнообразных длин волн проходят через коллиматор 3 — систему из параллельных молибденовых пластин, предназначенную для пропускания параллельных идущих только в одном направлении лучей. Расходящиеся лучи других направлений поглощаются внутренней поверхностью трубок. Идущие от пробы лучи разлагаются в спектр, т. е. распределяются по длинам волн посредством кристалла-анализатора 4. Угол отражения лучей  $\theta$  от кристалла равен углу падения; однако

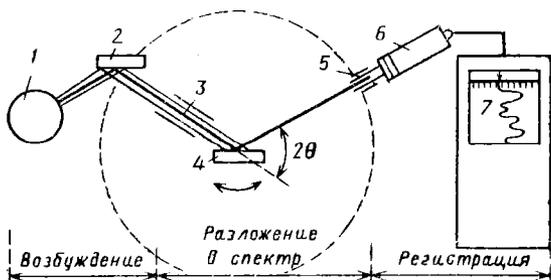


Рис. 33.3. Принципиальная схема установки для рентгенофлуоресцентного анализа

1 — рентгеновская трубка; 2 — проба; 3, 5 — коллиматоры; 4 — кристалл; 6 — приемник; 7 — самописец

Таблица 33.2. Кристаллы-анализаторы  
в рентгенофлуоресцентном анализе

Кристалл	$2d$ , нм	Кристалл	$2d$ , нм
Кварц	0,1624	Этилендиаминдигидрат	0,8803
Топаз	0,2712	Однозамещенный фосфат аммония	1,064
Фторид лития	0,4026	Гидрофталат калия	2,640

под этим углом отражаются только лучи с такой длиной волны, которая связана с  $\theta$  уравнением Брэгга:

$$\lambda = 2d \sin \theta. \quad (33.6)$$

где  $d$  — расстояние между плоскостями атомов решетки кристалла-анализатора.

Вращая последний, можно изменять угол  $\theta$  и, следовательно, длину волны отраженных лучей.

В качестве кристаллов применяют разнообразные вещества. Некоторые из них с указанием межплоскостных расстояний приведены в табл. 33.2.

По уравнению (33.6) легко подсчитать, что если, например, пользоваться кристаллом из фторида лития ( $2d = 0,4026$  нм) и изменять посредством поворота кристалла угол  $\theta$  в пределах от  $10^\circ$  до  $80^\circ$ , то длины волн отраженных лучей будут находиться в пределах  $0,068$ — $0,394$  нм. В соответствии с этим по  $K$ -линиям можно идентифицировать и определить количественно элементы с атомными номерами от 19 (см. табл. 33.1) до 42, т. е. от калия до молибдена ( $K_{\alpha_1} = 0,0709$  нм). С кристаллом из этилендиаминдигидрата поддаются определению элементы с более низкими атомными номерами, например алюминий (13), а с гидрофталатом калия также магний и натрий и т. д. Наиболее надежно определяются элементы с атомными номерами от 13 и выше.

Отраженные от кристалла-анализатора монохроматические лучи проходят через коллиматор и фиксируются приемником  $b$ , который вращается синхронно с кристаллом-анализатором с вдвое большей скоростью. В качестве приемников используют счетчик Гейгера, пропорциональный или сцинтилляционный счетчики. Последний состоит из кристаллофосфора —

иодида калия, активированного таллием, — преобразующего рентгеновское излучение в видимое. Свет в свою очередь преобразуется в электрические импульсы, которые затем усиливаются и фиксируются регистрирующим прибором-самописцем 7. На бумажной ленте самописца вычерчиваются кривые, высота которых характеризует интенсивность излучения, а положение по отношению к оси абсцисс — длинам волн — дает возможность идентифицировать качественный состав пробы.

В настоящее время существуют полностью автоматизированные приборы для рентгенофлуоресцентного анализа, которые в сочетании с ЭВМ, выдающей статистически обработанные результаты, делают выполнение анализа экспрессным и достаточно точным.

Рентгенофлуоресцентный метод позволяет анализировать пробы с содержанием отдельных элементов (начиная от элемента с атомной массой 13) от десяти-тысячных долей процента до десятков процентов. Как и другие физические методы, этот метод является относительным, т. е. анализ выполняется посредством эталонов известного химического состава. Можно анализировать пробы различного агрегатного состояния — твердые, жидкие и газообразные. При анализе твердых материалов из них готовят таблетки, которые затем подвергают действию излучения рентгеновской трубки.

Некоторым недостатком метода является требование полной однородности поверхностей эталонной и анализируемой таблеток, что нередко достигается с большим трудом.

## § 2. РАДИОАКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Радиоактивационный анализ — физический метод анализа, который возник и развился после открытия атомной энергии и создания атомных реакторов. Он основан на измерении радиоактивного излучения элементов. Анализ по радиоактивности был известен и ранее. Так, измеряя естественную радиоактивность урановых руд, определяли содержание в них урана. Аналогичный метод известен для определения калия по радиоактивному изотопу этого элемента. Активационный анализ отличается от этих методов тем, что

Таблица 33.3. Пределы обнаружения элементов активационным анализом на тепловых нейтронах

Элементы	Масса — lg $\tau$
Eu, Dy	Более 12
Mn, Co, Rh, Ag, In, Sm, Ho, Lu, Re, Ir, Au, Na, Se, V, Cu, Ga, As, Br, Kr, Pd, Sb, I, La	11—12
Pr, Tb, Tm, Yb, W, Hg, Th, Zn, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Cd, Cs, Gd, Er, Hf, Ta, Os, U	10—11
Al, Cl, Ar, K, Cr, P, Ni, Mo, Ru, Sn, Fe, Xe, Ba, Ce, Nd, Pt, Te	9—10
Mg, Si, Ca, Ti, Bi	8—9
S, Fe, Zr	7—8
Pb	6—7
	6

в нем измеряют интенсивность излучения радиоизотопов элементов, образовавшихся вследствие бомбардировки анализируемой пробы потоком элементарных частиц. При такой бомбардировке происходят ядерные реакции и образуются радиоактивные изотопы элементов, входящих в состав анализируемой пробы.

Активационный метод анализа характеризуется низким пределом обнаружения (табл. 33.3), и в этом заключается его основное преимущество по сравнению с другими методами анализа.

Из таблицы видно, что более чем для 50 элементов предел обнаружения ниже  $10^{-9}$  г.

Периоды полураспада и энергии излучения образовавшихся радиоактивных изотопов различны для отдельных элементов, в связи с чем можно достигнуть значительной специфичности определения. В одной навеске анализируемого материала можно определить большое число примесных элементов. Наконец, достоинством метода является то, что нет необходимости в количественном выделении следов элементов — применение эталонов позволяет получить правильный результат даже в случае потери некоторой части определяемого элемента.

К недостаткам метода следует отнести необходимость применения сложной и дорогой аппаратуры; кроме того, должна быть обеспечена защита исполнителей анализа от радиоактивных излучений.

В активационном анализе можно использовать для облучения пробы разнообразные элементарные частицы — нейтроны, протоны,  $\alpha$ -частицы, а также  $\gamma$ -излучение. Чаще всего применяют облучение нейтронами. Этот раздел активационного анализа называют нейтронным анализом. Обычно используют поток медленных тепловых нейтронов.

Источниками нейтронов могут служить ядерные реакторы, в которых происходит управляемая цепная реакция деления ядер урана. Известны нейтронные генераторы, в которых для получения нейтронов используют реакции взаимодействия дейтерия с тритием, а также другие устройства.

Образовавшиеся в результате облучения пробы потоком нейтронов радиоактивные изотопы элементов претерпевают радиоактивный распад. Главными типами такого распада являются следующие.

1.  $\alpha$ -Распад характерен для наиболее тяжелых элементов. Вследствие такого распада заряд ядра уменьшается на две единицы, а масса — на четыре единицы.

2.  $\beta$ -Распад, при котором массовое число элемента сохраняется, но заряд ядра изменяется на единицу — в большую сторону при испускании ядром электронов и в меньшую — при излучении позитронов. Излучение имеет непрерывный энергетический спектр.

После  $\alpha$ - или  $\beta$ -распада образовавшееся в результате распада ядро нередко находится в возбужденном состоянии. Переход таких ядер из возбужденного состояния в основное обычно сопровождается  $\gamma$ -излучением.  $\gamma$ -Излучение ядер имеет дискретный характер с очень узкой шириной линий. Такое излучение в принципе может служить для однозначной идентификации радиоизотопов.

Рассмотрим процесс накопления ядер изотопа, происходящий при облучении пробы потоком элементарных частиц. Предположим, что производится облучение потоком нейтронов ядер моноизотопного элемента.

Введем следующие обозначения:

$n$  — общее число ядер элемента до начала облучения;

$N$  — число образовавшихся радиоактивных ядер этого же элемента после облучения в момент времени  $t$ ;

$F$  — интенсивность потока нейтронов, т. е. число нейтронов, проходящих через единицу поверхности пробы за одну секунду, нейтрон/(см<sup>2</sup>·с);

$\lambda$  — константа радиоактивного распада, т. е. доля числа ядер, распадающихся на единицу времени, с<sup>-1</sup>;

$\sigma$  — сечение захвата нейтронов (10<sup>-24</sup> см<sup>2</sup>/атом) — константа, характеризующая способность ядер данного элемента к захвату нейтронов.

Скорость накопления ядер радиоактивного изотопа  $dN/dt$  будет определяться двумя процессами:

1) скоростью образования ядер в результате ядерных взаимодействий с нейтронами, пропорциональной  $F\sigma n$ ;

2) скоростью исчезновения ядер образовавшегося радиоактивного изотопа вследствие происходящего радиоактивного распада, т. е.  $\lambda N = A$  ( $A$  — активность). Поэтому

$$\frac{dN}{dt} = F\sigma n - \lambda N. \quad (33.7)$$

Интегрирование этого дифференциального уравнения дает возможность определить число ядер радиоактивного изотопа в момент времени  $t$ , прошедшего после начала облучения. Для этого уравнение (33.7) преобразуем и запишем следующим образом:

$$\int_0^N \frac{dN}{F\sigma n - \lambda N} = \int_0^t dt. \quad (33.8)$$

Введем такие обозначения:  $x = F\sigma n - \lambda N$ , тогда  $dx = -\lambda dN$ , откуда  $dN = -dx/\lambda$ . Подставляя в левую часть уравнения (33.8) полученные значения, имеем:

$$\int_{x=F\sigma n}^{x=F\sigma n - \lambda N} \frac{dx}{x} = -\lambda \int_0^t dt. \quad (33.9)$$

Откуда

$$\ln \frac{F\sigma n - \lambda N}{F\sigma n} = -\lambda t \quad (33.10)$$

или

$$\frac{F\sigma n - \lambda N}{F\sigma n} = e^{-\lambda t}. \quad (33.11)$$

Из уравнения (33.11) после элементарных преобразований получаем:

$$\lambda N = F\sigma n (1 - e^{-\lambda t}). \quad (33.12)$$

Обозначим атомную массу данного элемента  $M$ , а количество этого же элемента в пробе, подлежащее определению,  $m$ . Тогда можно составить следующую пропорцию:

$$\frac{M - 6,02 \cdot 10^{23}}{m - n}$$

где  $6,02 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро, т. е. число атомов в одном моле элемента.

Следовательно,

$$n = \frac{6,02 \cdot 10^{23} m}{M}. \quad (33.13)$$

Подставляя вместо  $n$  в уравнение (33.12) его значение из уравнения (33.13), получаем

$$A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{F\sigma m}{M} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (33.14)$$

Это уравнение, в принципе, может быть использовано для определения количества данного элемента  $m$ , содержащегося в анализируемой пробе.

Из уравнения (33.14) следует:

$$m = \frac{AM}{6,02 \cdot 10^{23} F\sigma (1 - e^{-\lambda t})}. \quad (33.15)$$

По этому уравнению можно вычислить количество данного элемента в пробе. Однако такой безэталонный способ анализа на практике не применяют. Одна из причин состоит в том, что трудно в процессе облучения поддерживать постоянной интенсивность потока нейтронов  $F$ .

Обычно применяют следующий способ. Одновременно с анализируемым образцом подвергают облучению в тех же самых условиях эталонный образец, в котором содержание данного элемента известно. После облучения измеряют активность эталона  $A_{эт}$  и пробы  $A_{пр}$  и находят искомую массу  $m_{пр}$  из соотношения

$$\frac{m_{пр}}{m_{эт}} = \frac{A_{пр}}{A_{эт}}. \quad (33.16)$$

Откуда

$$m_{\text{пр}} = m_{\text{эт}} \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{эт}}}, \quad (33.17)$$

где  $m_{\text{эт}}$  — содержание данного элемента в эталонном образце.

Нейтронный активационный анализ применяют обычно для определения микроколичеств элементов в каких-либо чистых веществах. Примером может служить определение примесей в металлическом германии, применяющемся в полупроводниковой промышленности. Такими примесями могут быть мышьяк, сурьма, медь, молибден, цинк, галлий, натрий, редкоземельные и другие элементы, причем суммарное их содержание не превышает  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  %.

Облучение потоком нейтронов, длительность которого может составлять от нескольких часов до нескольких суток, приводит к превращению всех элементов пробы в радиоактивные изотопы. Поэтому непосредственное измерение активности облученного образца не дает возможности определить содержание примеси каждого элемента в отдельности. Необходимо предварительная химическая обработка материала. Полный нейтронный активационный анализ включает в себя следующие этапы.

1. Облучение эталонного и анализируемого образца в ядерном реакторе или посредством нейтронного генератора.

2. Химическая обработка:

а) переведение образцов в раствор и отделение примесей от основного компонента; так, в случае металлического германия это может быть осуществлено отгонкой тетрахлорида германия из раствора хлороводородной кислоты;

б) прибавление носителей — неактивных солей определяемых элементов — около 10 мг каждого, необходимое для устранения возможных потерь определяемых элементов при дальнейшем химическом разделении;

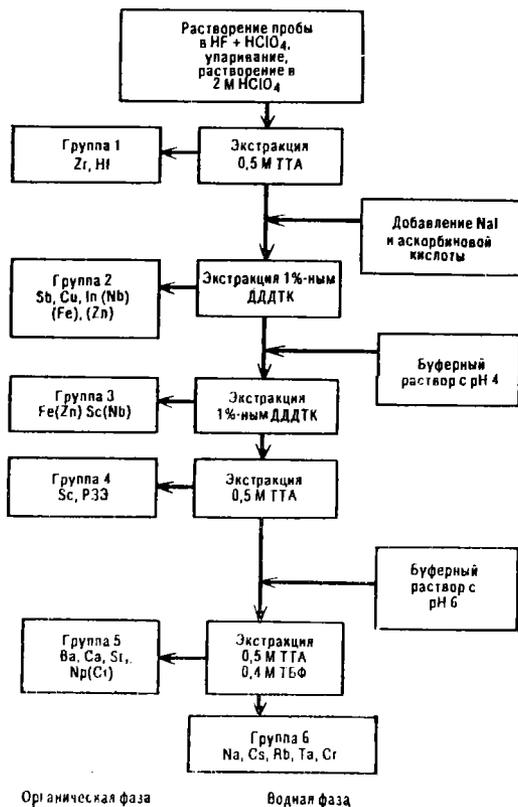
в) химическое разделение определяемых элементов-примесей сначала на отдельные группы, а затем и на отдельные элементы методами ионного обмена, экстракции, дистилляции, осаждения органическими реагентами и др.

3. Измерение активности выделенных фракций элементов пробы и эталонного образца.

Нейтронный активационный анализ является трудоемким методом анализа. Кроме того, он требует наличия дорогостоящих приборов — источников нейтронов, измерительной аппаратуры — и должен проводиться только в специально оборудованных лабораториях, оснащенных средствами защиты от радиоактивных излучений. Тем не менее преимуществом метода, как уже отмечалось, является чрезвычайно низкий предел обнаружения элементов.

Приведем в качестве примера схему группового экстракционного химического разделения элементов при активационном анализе стекол.

Схема группового экстракционного разделения элементов при активационном анализе стекол



(ДДТК—диэтилдитиокарбамат диэтиламония; ТТА—теноил—трифторацетон; ТБФ—трибутилфосфат)

В приведенном примере экстракционного разделения обычно добиваются полного выделения определяемого элемента в отдельную фракцию, применяя для этого избыток экстракционного реагента.

Существует и другой способ анализа, когда из анализируемого раствора облученной пробы выделяют только некоторую часть данного элемента  $M$  посредством введения такого количества реагента, которое недостаточно для полного связывания  $M$  в комплекс. Это так называемый субстехиометрический активационный анализ. При этом пробу и эталон после их облучения переводят в растворы и прибавляют к каждому из них одинаковые количества носителей—нерadioактивных солей определяемых элементов. Количество носителей должно значительно превышать количество определяемых радиоактивных изотопов. Далее вводят реагент (в недостатке), образующий соединение  $MR$ , которое можно отделить от всего анализируемого раствора каким-либо методом, например экстракцией. Затем измеряют активности выделенных экстрактов.

Обозначим количества введенных в анализируемый и эталонный растворы носителей  $W_{o,x}$  и  $W_{o,z}$ , количества выделенных в экстракт носителей (вместе с определяемыми радиоактивными изотопами  $m_x$  и  $m_z$ )  $W_{в,x}$  и  $W_{в,z}$ , активности выделенных экстрактов  $a_x$  и  $a_z$  и полные активности пробы и эталона  $A_x$  и  $A_z$  соответственно. Тогда можно записать для полных активностей уравнения:

$$A_x = a_x \frac{W_{o,x}}{W_{в,x}}, \quad (33.18)$$

$$A_z = a_z \frac{W_{o,z}}{W_{в,z}}. \quad (33.19)$$

Учитывая, что  $W_{o,x} \gg m_x$  и  $W_{o,z} \gg m_z$  и что количества введенных и выделенных экстракций носителей в анализируемом и эталонном растворах одинаковы, имеем:

$$\frac{W_{o,x}}{W_{в,x}} = \frac{W_{o,z}}{W_{в,z}}, \quad (33.20)$$

откуда

$$\frac{A_x}{A_3} = \frac{a_x}{a_3}. \quad (33.21)$$

Количество определяемого элемента  $m_x$  связано с общей активностью всей пробы уравнением:

$$m_x = m_3 \frac{A_x}{A_3}, \quad (33.22)$$

или, принимая во внимание уравнение (33.21), получаем:

$$m_x = m_3 \frac{a_x}{a_3}. \quad (33.23)$$

Субстехиометрический активационный анализ не требует полного отделения определяемого элемента, что является основным достоинством метода.

При выделении соединения  $MR$  экстракцией необходимо, чтобы весь введенный реагент был полностью связан в экстрагирующийся комплекс, т. е. чтобы прочность последнего была достаточно высока.

Рассмотренный радиохимический способ активационного анализа, когда пробу после облучения подвергают химической обработке, является одним из вариантов метода.

Существует и другой вариант, а именно инструментальный активационный анализ, в котором избирательность определения отдельных элементов достигается на основе ядерно-физических свойств элементов и образующихся радиоизотопов. Преимущество этого варианта заключается в том, что анализ можно провести без разрушения пробы, что имеет, например, значение при исследовании археологических материалов и в ряде других случаев. Такой анализ отличается от радиохимического метода большой экспрессностью. В этом методе измеряют посредством специальной аппаратуры излучение данного элемента на фоне излучения других радиоизотопов, присутствующих в пробе. С этой целью варьируют условия облучения — тип и энергию излучения — и используют особенности схем распада определяемых изотопов — вид и энергию излучения, период полураспада и др. Достоинством метода является возможность полной

автоматизации определения в сочетании с применением ЭВМ.

Инструментальный активационный анализ в данной книге не рассматривается.

### § 3. ФОТОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Фотоактивационный анализ основан на использовании в качестве источника излучения жесткого  $\gamma$ -излучения. При взаимодействии с  $\gamma$ -излучением ядер атомов возможно протекание ядерных реакций различных типов — с выделением нейтронов ( $\gamma, n$ ), протонов ( $\gamma, p$ ),  $\alpha$ -частиц ( $\gamma, \alpha$ ). Особенностью фотоядерных реакций является их пороговый характер — они происходят только при вполне определенной для ядра каждого элемента энергии  $\gamma$ -излучения. Так, порог реакций с выделением нейтронов составляет для бериллия 1,67 МэВ, для кислорода  $^{17}\text{O}$  — 4,14 МэВ, для углерода —  $^{13}\text{C}$  — 4,95 МэВ и т. д.

Разновидность фотоактивационного анализа — фотонейтронный метод, в котором измеряют интенсивность потока нейтронов, выделяющихся при облучении анализируемого материала жестким  $\gamma$ -излучением. Источниками такого излучения могут служить радиоизотопы сурьмы  $^{124}\text{Sb}$ , кобальта  $^{60}\text{Co}$  и др. Изотоп  $^{124}\text{Sb}$  получают путем облучения в ядерном реакторе цилиндрического стержня металлической сурьмы высокой чистоты. Существуют и другие источники  $\gamma$ -излучения, например электростатические ускорители электронов, бетатроны и другие устройства.

Нейтронное излучение регистрируют различными способами. Один из них — использование детекторов нейтронов (веществ, которые взаимодействуют с нейтронами, причем ядра атомов расщепляются, а образующиеся при расщеплении заряженные частицы, например  $\alpha$ -частицы, имеют энергию, достаточную для ионизации газа). Наиболее распространенные детекторы нейтронов — бор и литий. Природный бор представляет смесь двух изотопов:  $^{10}\text{B}$  (18 %) и  $^{11}\text{B}$  (82 %). Захват нейтрона ядром  $^{10}\text{B}$  сопровождается следующей ядерной реакцией:

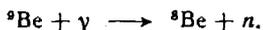


Борный счетчик представляет собой металлический цилиндр, заполненный фторидом бора. По оси цилиндра

дра натянут проволочный анод, катодом служит сам металлический цилиндр. Выделяющиеся  $\alpha$ -частицы ионизируют фторид бора и вызывают протекание тока между катодом и анодом, сила которого пропорциональна при определенных условиях интенсивности потока  $\alpha$ -частиц. Интенсивность излучения последних в свою очередь пропорциональна потоку нейтронов, бомбардирующих ядра атомов бора.

Фотонейтронный метод применяют обычно для анализа проб сравнительно простого состава, например сплавов, включающих два или три компонента. Перспективно его применение для определения некоторых легких элементов — кислорода, углерода, азота. Метод пригоден для определения как микро-, так и макроконцентраций.

Важный частный случай — определение бериллия в пробах минерального сырья, в горных породах и минералах. Метод основан на взаимодействии ядер атомов бериллия с  $\gamma$ -излучением:



Ядро бериллия по сравнению с ядрами всех известных элементов обладает наименьшей энергией связи нейтрона. Для большинства элементов эта энергия составляет не менее 8 МэВ, в то время как для бериллия она равна 1,66 МэВ. Энергия  $\gamma$ -лучей, испускаемых  ${}^{124}\text{Sb}$ , составляет 1,7—2,1 МэВ, поэтому при использовании  ${}^{124}\text{Sb}$  в качестве источника излучения достигается высокая избирательность фотонейтронной реакции на бериллий.

#### § 4. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрия — метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении показателя преломления  $N$  или разницы показателей преломления веществ. Показатель преломления — постоянная величина для каждого вещества (подобно температуре плавления, удельному весу, молярному коэффициенту поглощения и др.) и таким образом характеризует данное вещество. Различают абсолютный  $N$  и относительный  $n$  показатели преломления. Свет как электромагнитное излучение при прохождении через какую-либо среду взаимодействует с частицами вещества

(молекулами, атомами, ионами, радикалами и др.), изменяя свою скорость. Наибольшая скорость световых волн в вакууме ( $c_0 = 3 \cdot 10^{10}$  см/с), в воздухе скорость света уменьшается и значение абсолютного показателя преломления воздуха составляет

$$N_{\text{в}} = \frac{c_0}{c_{\text{в}}} = 1,00027.$$

Показатели преломления других веществ измерены относительно воздуха, и их значения приведены в справочниках.

Относительный показатель преломления  $n$  — это отношение скорости света в воздухе к скорости света в данной среде:

$$n = \frac{c_{\text{в}}}{c_{\text{с}}}.$$

Таким образом, абсолютный (по отношению к вакууму) показатель преломления воздуха  $N$  и относительный  $n$  связаны между собой зависимостью

$$n = \frac{N}{1,00027}.$$

Показатель преломления можно представить как отношение синусов угла падения света на поверхность раздела двух сред (рис. 33.4) и угла преломления света:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Показатель преломления не зависит от угла падения света, но зависит от длины волны света и от температуры. В связи с этим показатель преломления вещества измеряют при монохроматическом свете и постоянной температуре, которые приводятся в качестве индексов при показателе преломления, например  $n_D^{20}$  означает, что измерение проводили при длине волны 589,3 нм (желтый цвет линии натрия) и 20 °С.

Показатель преломления измеряют на рефрактометрах. Один из первых рефрактометров был сконструирован М. В. Ломоносовым в 1756 г. Наиболее распространенными являются рефрактометры типа Аббе и типа Пульфриха, работающие на принципе измерения предельного угла преломления.

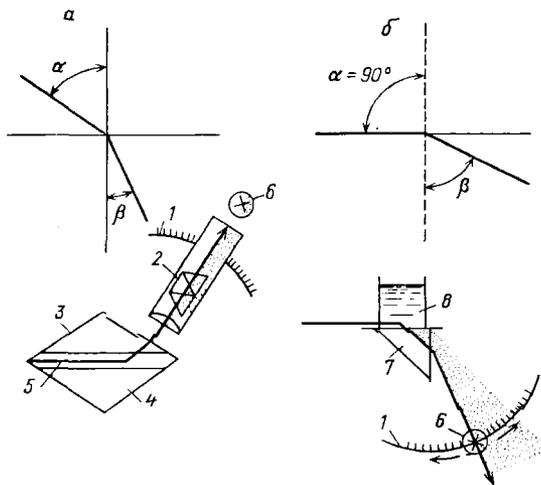


Рис. 33.4. Принцип рефрактометрических измерений и схемы рефрактометров Аббе (а) и Пульфриха (б):

1 — шкала рефрактометра; 2 — призма Амичи; 3, 4 — призмы; 5 — исследуемая жидкость; 6 — линза окуляра; 7 — измерительная призма; 8 — стаканчик

В рефрактометрах типа Пульфриха (рис. 33.4, б) преломляющий блок представляет собой измерительную призму 7 с наклеенным на грань цилиндрическим стаканчиком 8. Луч света от осветителя (натриевая лампа) направляется вдоль поверхности раздела жидкости и призмы и преломляется. Вокруг оси призмы вращается зрительная трубка с визиром б, и по совмещенной границе света и тени определяют предельный угол. Рефрактометры Пульфриха снабжены сменными призмами, имеющими разный показатель преломления. С помощью прилагаемых к прибору специальных таблиц пересчитывают показания рефрактометра на угол преломления.

К рефрактометрам типа Аббе относятся РЛУ, ИРФ-22РЛ. Первые два дают возможность проводить измерения с наибольшей точностью —  $2 \cdot 10^{-4}$ . Пределы измерений при работе с водными растворами  $n_D = 1,3—1,7$ . В рефрактометрах типа Аббе (рис. 33.4, а) призмный блок является главным узлом. Он состоит из двух призм 3 и 4, между которыми помещают исследуемую жидкость 5. Поверхность нижней

осветительной призмы, на которую наносится исследуемый раствор, сделана матовой для рассеивания света. Пройдя через нижнюю призму, свет попадает в исследуемый раствор и на границе между раствором и гранью верхней измерительной призмы преломляется. Затем преломленный луч попадает в зрительную трубку, где находится система линз и компенсатор дисперсии — призма Амичи 2, склеенная из трех призм из разных сортов стекла. Эта призма уничтожает дисперсию луча света. На линзу окуляра *b* нанесено перекрестье, соответствующее оси зрительной трубки. Поворотом призмы или зрительной трубки вокруг оси призмы совмещают оптическую ось с предельным лучом. С поворачиваемым блоком связана шкала рефрактометра *l*.

При работе с растворами измеряют показатель преломления раствора, а затем показатель преломления растворителя, который вычитают из показателя преломления раствора.

Концентрацию вещества (в %) рассчитывают по калибровочному графику, по таблицам значений показателей преломления для различных концентраций данного вещества или по рефрактометрическому фактору. В последнем случае пользуются формулой:

$$C = \frac{n_p - n_0}{F},$$

где  $n_p$  — показатель преломления раствора;  $n_0$  — показатель преломления растворителя;  $F$  — аналитический рефрактометрический фактор, который определяется экспериментально, равен увеличению показателя при увеличении концентрации на 1 %.

Для исключения влияния температуры при рефрактометрических измерениях используют термостатирование. Рефрактометрический анализ применяют для определений концентрации спирта, содержания многих лекарственных препаратов и других веществ. Недостатком метода является высокий предел обнаружения и недостаточная точность, несмотря на сравнительно большую точность измерения показателя преломления.

## § 5. ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ

Метод анализа, основанный на измерении сдвига интерференционной картины световых лучей, проходящих через кюветы с раствором вещества и раствори-

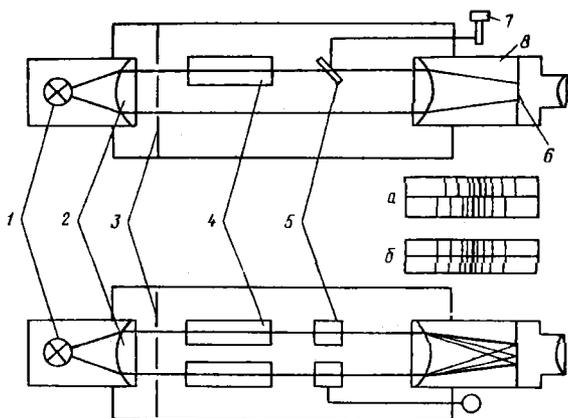


Рис. 33.5. Схема интерферометра Релея:

1 — лампы; 2 — линзы; 3 — щели; 4 — кюветы; 5 — экран; 6 — компенсаторы; 7 — микрометрический винт; 8 — зрительная труба

телем и через щели коллиматора, называют интерферометрическим методом. При этом возникает разность хода лучей, в результате чего на матовом экране окуляра прибора образуются интерференционные полосы, которые смещены относительно оптической оси интерферометра. Смещение полос связано с показателем преломления анализируемого раствора

$$n_p - n_0 = \frac{N\lambda}{l},$$

где  $n_p$  — показатель преломления раствора;  $n_0$  — показатель преломления растворителя;  $N$  — смещение интерференционных полос;  $\lambda$  — длина световой волны;  $l$  — длина кювет с раствором и растворителем.

Для измерения смещения интерференционных полос используют интерферометры. Ход лучей в интерферометре Релея представлен на рис. 33.5. Свет от лампы накаливания 1 проходит через конденсорную линзу 2, щели коллиматора 3 и попадает на кюветы 4 с растворителем и раствором вещества. Причем через кюветы проходит верхняя половина пучка света, а нижняя часть света минует кюветы и поступает в зрительную трубку, где на матовом экране 5 образует нижнюю неподвижную систему интерференционных полос. Разные среды (раствор и растворитель) изменяют

скорости проходящих световых лучей, поэтому в верхней части света, проходящего через кюветы, наблюдается разность их хода. Затем лучи проходят через пластины компенсатора 6, одна из которых вращается и связана с микрометрическим винтом 7 и отсчетной шкалой. После компенсатора луч поступает в зрительную трубу 8 и образует верхнюю подвижную систему интерференционных полос (а). Микрометрическим винтом вращают подвижную пластину компенсатора до совмещения подвижной системы интерференционных полос (б) с неподвижной и по шкале прибора измеряют смещение полос.

Производимые в нашей стране интерферометры ИТР-1 и ИТР-2 характеризуются высокой точностью измерений —  $n_D^*$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  и дают возможность измерять показатели преломления 0,01—0,02 %-ных растворов. Для проведения интерферометрического измерения сначала кюветы заполняют растворителем и устанавливают нулевую точку прибора, совмещая неподвижную и подвижную систему интерференционных полос. Когда нуль установлен, из одной кюветы воду выливают, ополаскивают ее измеряемым раствором, наливают исследуемый раствор и снимают показания прибора. Измерения проводят при постоянной температуре. Концентрацию растворов  $P$  (в %) определяют по калибровочным графикам или по формулам:

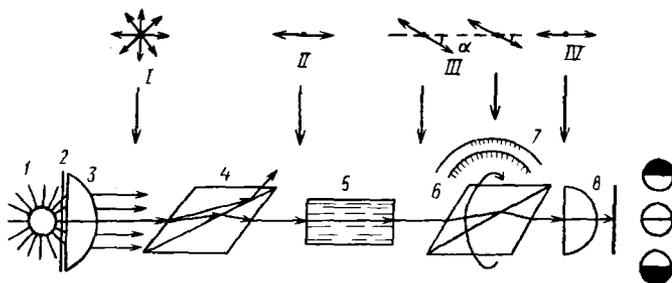
$$C = \frac{(D - b) a \cdot 10}{K}; \quad K = \frac{D_k - D_p}{C_k - C_p}; \quad b = \frac{D_k - D_p C_p}{K},$$

где  $D$  — показания интерферометра;  $b$  — поправка;  $a$  — разбавление;  $K$  — коэффициент пересчета.

Величины  $b$  и  $K$  находят, проводя серию опытов с растворами вещества известной концентрации, и рассчитывают по приведенным формулам, в которых  $D_k$  и  $D_p$  — показания интерферометра для наиболее концентрированного и разбавленного растворов и  $C_k$  и  $C_p$  — концентрации наиболее концентрированного и разбавленного растворов.

## § 6. ПОЛЯРИМЕТРИЯ

Метод, основанный на определении содержания вещества по вращению плоскости поляризации, называют поляриметрическим методом. Этим методом можно



*Рис. 33.6.* Схема кругового поляриметра: неполяризованный (I), поляризованный (II) свет; вращение плоскости поляризации (III); приведение плоскости поляризации к оптической оси анализатора (IV); 1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — конденсор; 4 — поляризатор (призма Николя); 5 — кювета; 6 — анализатор; 7 — шкала; 8 — окуляр

определять только оптически активные вещества, т. е. вещества, вращающие плоскость поляризации света. Поляризованный свет отличается от неполяризованного тем, что колебания световых волн в нем происходят только в одной плоскости, а в неполяризованном — во всех плоскостях (рис. 33.6). Плоскость поляризации называют плоскостью, в которой происходит колебание волн поляризованного света.

Если через кристаллы, обладающие оптической неоднородностью, пропускать поляризованный свет, то при рассматривании через них (турмалин, исландский шпат и др.) наблюдается двойное изображение. Это связано с тем, что преломление световых волн в таких кристаллах происходит по-разному. Меньше преломляются волны, плоскость которых лучше совпадает с оптическими характеристиками кристалла. В связи с этим в кристалле наблюдается раздвоение луча света, причем оба луча поляризованы, однако их плоскости поляризации взаимно перпендикулярны. Поэтому один луч преломляется в большей мере, другой в меньшей. На этом и основано действие поляризатора — призмы Николя, которая состоит из двух призм из исландского шпата, склеенных вместе. Таким образом, в призме Николя (рис. 33.6) один луч подвергается внутреннему отражению, а другой проходит через призму. Последний, пройдя через призму Николя, полностью поляризован, а его плоскость поляризации вращается в растворах оптически активных веществ, которые могут быть право- или

левовращающими, т. е. вращать плоскость поляризации в правую или левую стороны. Оптическая активность свойственна особенно органическим веществам, содержащим атом углерода, связанный с четырьмя различными функциональными группами, т. е. асимметрический атом углерода. Под действием асимметричности структуры в таких веществах поляризованный свет отклоняет плоскость поляризации по сравнению с первоначальным положением.

Отклонение плоскости поляризации выражают в угловых градусах и называют углом вращения плоскости поляризации. Значение последнего зависит от природы вещества, его концентрации, толщины слоя, длины волны света и температуры. Таким образом, при постоянстве всех параметров (толщины слоя, длины волны, температуры) для данного вещества угол вращения зависит только от концентрации.

Вращение плоскости поляризации в правую или левую сторону, происходящее при прохождении через слой раствора в 1 дм, с концентрацией 1 г/см<sup>3</sup> (кг/дм<sup>3</sup>) называют удельным вращением, которое обозначают  $[\alpha]_D^t$  ( $D$  — длина волны света линии  $D$  в спектре натриевой лампы, а  $t^\circ$  — температура раствора).

Удельное вращение определяют по формуле:  
для жидкостей

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{\alpha}{l\rho}.$$

для растворов

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{\alpha \cdot 100}{lC}.$$

где  $\alpha$  — угол вращения в градусах;  $l$  — толщина слоя жидкости, дм;  $\rho$  — плотность жидкости;  $C$  — концентрация раствора, %.

Правое удельное вращение обозначают знаком «+», левое — знаком «-».

Выпускают несколько модификаций поляриметров для измерения угла вращения. На рис. 33.6 представлен круговой поляриметр. Луч света от источника 1 проходит светофильтр 2 и конденсор 3; затем попадает на поляризатор 4, проходит кювету 5 с раствором и анализатор 6. В качестве поляризатора исполь-

зуют призму Николя или вращаемую поляроидную пленку, которая связана со шкалой 7. Вращением анализатора добиваются в окуляре 8 прибора одинаковой освещенности полей (это указывает на совпадение его оптической оси с плоскостью поляризации) и по шкале замеряют угол поворота анализатора. Кювету, представляющую собой трубку со съёмными торцевыми стеклами, перед измерением промывают дистиллированной водой, ополаскивают измеряемым раствором и заполняют этим раствором, следя за тем, чтобы при наложении торцевого стекла в кювете не оставались пузырьки воздуха. Рабочая длина кюветы равна 1 дм.

Применяют также клиновые поляриметры, в которых анализатор укреплен неподвижно и представляет собой плоскопараллельную пластину из правовращающего кварца и два клина из левовращающего кварца. Один из клиньев неподвижен, второй передвигается относительно первого с помощью микрометрического винта, связанного со шкалой, уравнивая при этом освещенность полей в окуляре прибора.

Применяют поляриметрию для определения концентрации растворов оптически активных веществ, в основном углеводов — сахара, глюкозы. Для идентификации веществ используют удельное вращение, которое является постоянной (константой) для данного вещества. По удельному вращению рассчитывают концентрацию вещества  $c$ :

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20^\circ} l}$$

Значения удельного вращения  $[\alpha]_D^{20^\circ}$  некоторых веществ в водных растворах приведены в табл. 33.4.

Таблица 33.4. Удельное вращение  $[\alpha]_D^{20^\circ}$  некоторых веществ в воде

Вещество	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	Вещество	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
Аскорбиновая кислота	+23,0	Сахароза	+66,4
Глюкоза	+53,1	Фруктоза	-93,0
Сахар молочный	+53,5		

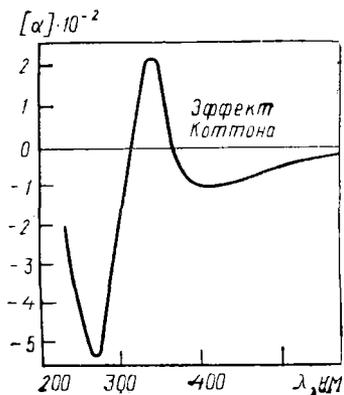


Рис. 33.7. Кривая дисперсии оптического вращения

Если применяют другой растворитель или удельное вращение неизвестно, концентрацию вещества находят по калибровочному графику, который строят, используя серию растворов с известной концентрацией.

Взаимодействие квантов света с атомами и функциональными группами вещества зависит от энергии квантов, поэтому при разных длинах волн  $\lambda$  светового излучения меняется угол вращения плоскости поляризации раствором вещества. Это явление называют дисперсией оптического вращения  $\alpha$  и изображают в виде кривых дисперсии оптического вращения (рис. 33.7). Если в соединении содержатся оптически активные группы, то на кривых оптического вращения возникают максимум и минимум, которые называют эффектом Коттона. Вид эффекта Коттона характеризует структуру вещества. Для измерения дисперсии оптического вращения используют спектрополяриметры, представляющие собой поляриметры, к которым подключен спектрофотометр или другой источник монохроматического излучения. Метод анализа с применением спектрополяриметров называют спектрополяриметрическим.

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ И ФАЗОВЫЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### ГЛАВА 34

### АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### § 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Идентификация и количественное определение компонентов органических веществ имеет свою специфику по сравнению с анализом неорганических веществ. В то же время в методах анализа органических и неорганических веществ много общего.

В качественном анализе органических веществ применяют реактивы, которые дают возможность идентифицировать определенные функциональные группы или получать производные изучаемых веществ с хорошо изученными свойствами. Особый интерес представляют цветные реакции, дающие возможность достаточно быстро идентифицировать вещество, а измерив оптическую плотность раствора продукта реакции, и определить его количество. Для идентификации и особенно проверки чистоты органического вещества обязательно определение физических констант — температуры плавления (или разложения, если вещество неустойчиво при нагревании) или при идентификации жидких веществ — плотности, температур кипения и замерзания, показателя преломления. При исследовании органических веществ особое значение приобрели хроматографические методы.

Для анализа органических веществ используют многие методы, которые описаны в предыдущих главах. В этой главе описаны методы, которые свойственны только анализу органических веществ.

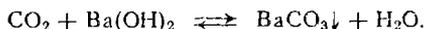
В количественном анализе органических веществ широко применяют элементный анализ, т. е. определяют процентное содержание каждого из содержащихся в исследуемом веществе элемента. Чаще других определяют углерод, водород, серу, галогены, азот, реже — фосфор, мышьяк, еще реже — кислород, селен,

металлы (в случае металлоорганических соединений) и некоторые другие. Кроме того, в анализе органических веществ проводят качественное и количественное определение по функциональным группам. В связи с этим химический анализ органических соединений делят на элементный анализ и функциональный анализы. Обычно эти виды анализа органических веществ дополняют друг друга, а в сочетании с физическими методами дают правильное представление о количественном и качественном составе исследуемого органического вещества.

## § 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Анализ начинают с предварительного исследования состава вещества. Для этого 30—50 мг вещества сжигают в платиновом или фарфоровом тигле или на платине. Если вещество после обугливания сгорает без остатка, то это указывает на то, что неорганические составляющие отсутствуют. Если же после сгорания остается зола, это свидетельствует о присутствии неорганических составляющих.

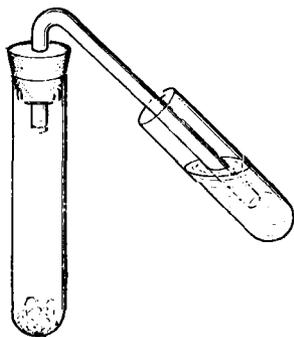
**Обнаружение углерода и водорода.** Пробу смешивают с превосходящим количеством прокаленного оксида меди, служащего окислителем, и помещают в пробирку (рис. 34.1), сверху также насыпают небольшой слой оксида меди. Пробирку закрывают пробкой с отводной трубкой, которую погружают в другую пробирку с раствором гидроксида бария. Затем пробирку с исследуемым веществом сильно нагревают. Появление капель воды в верхней части пробирки указывает на наличие в пробе водорода. Помутнение раствора гидроксида бария свидетельствует о присутствии в пробе углерода. При этом происходит реакция:



Водород можно обнаружить по выделению сероводорода, если нагревать пробу вещества с сульфитом или тиосульфатом натрия.

**Обнаружение галогенов.** Медную проволоку, загнутую на конце в петлю, нагревают в бесцветной части пламени горелки до прекращения окрашивания

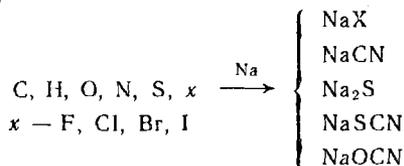
Рис. 34.1. Прибор для качественной пробы на водород и углерод



пламени. Затем в ушко проволоки помещают пробу вещества и нагревают в бесцветной части пламени горелки. В присутствии галогенов пламя окрашивается в зеленый цвет (проба Бейльштейна). Чистый зеленый цвет характерен для иода, голубовато-зеленый — для хлора и брома.

**Обнаружение серы, азота и галогенов.** Обычно при обнаружении серы и азота (и других элементов) сначала пробу сплавляют с металлическим натрием. При этом обязательно необходимо работать в защитных очках под тягой, заботиться о безопасности соседей по рабочему месту. Перед тем как приступить к сплавлению с натрием, необходимо проверить горючесть: если обнаружены малейшие признаки наличия взрывчатых веществ, то пробу нельзя сплавлять с натрием. Такие вещества реагируют с расплавленным натрием со взрывом, и их анализируют другими специальными методами. К веществам этого типа относят органические азиды, нитроалканы, диазоэфиры, соли диазония и некоторые органические полигалогидные соединения.

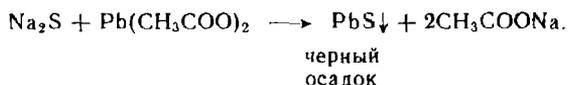
В процессе сплавления органических веществ с натрием элементы пробы образуют определенные соединения:



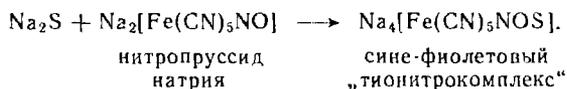
**Сплавление (проба Лассеня).** Пробу образца 20—50 мг помещают в пробирку из тугоплавкого стекла и вносят очищенный до блеска кусочек (с горошину) металлического натрия. Стеклой палочкой перемешивают натрий с пробой и нагревают пробирку сначала на слабом пламени, передвигая ее

над пламенем от верхней к нижней ее части. (Работать обязательно в защитных очках!) Постепенно натрий расплавляется и взаимодействует с исследуемым веществом. Затем пробирку нагревают до темно-красного каления. Дают пробирке остыть и трижды добавляют по 15 мг порошкообразной сахарозы, каждый раз нагревая до темно-красного каления. Пробирке дают остыть и добавляют 1 мл этанола для растворения непрореагировавшего натрия. Еще раз нагревают пробирку до темно-красного каления и горячую опускают в небольшой стакан, содержащий 20 мл дистиллированной воды (осторожно!). При последнем нагревании могут вспыхнуть пары этанола — на результаты анализа это не влияет. Пробирку в стакане с водой разбивают стеклянной палочкой, раствор нагревают до кипения и фильтруют. Фильтрат должен быть бесцветным; его используют для обнаружения отдельных ионов.

Определение серы. 1. Фильтрат (1—2 мл), полученный после разложения исследуемого органического вещества, подкисляют уксусной кислотой и добавляют несколько капель раствора ацетата свинца. Образование черного осадка сульфида свинца свидетельствует о присутствии серы:

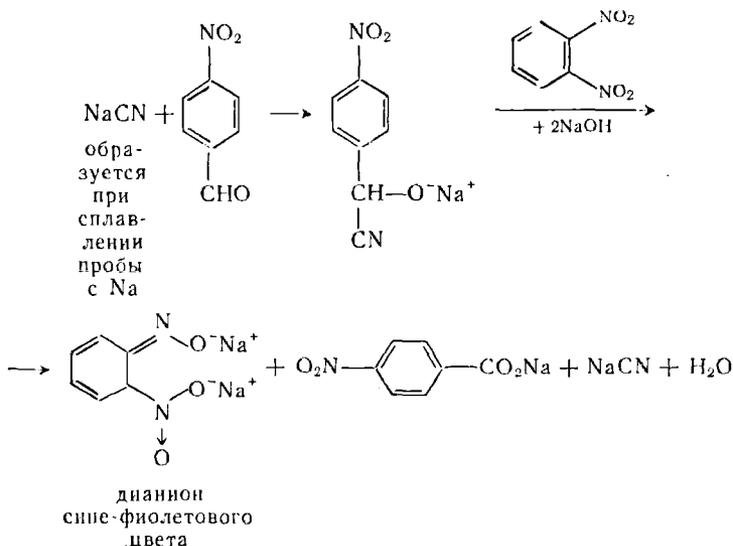


2. К 1 мл раствора пробы, полученного после разложения исследуемого вещества, прибавляют 2 капли разбавленного раствора нитропруссид натрия. Если присутствует сульфид, то появляется глубокая сине-фиолетовая окраска «тионитрокомплекса»:

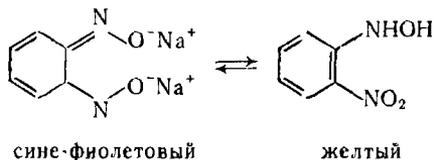


Определение азота. 1. В маленькую пробирку помещают 1 мл 1,5 %-ного раствора *n*-нитробензальдегида в 2-метоксиэтаноле (метилцеллозольве), прибавляют 1 мл 1,7 %-ного раствора *o*-динитробензола в метилцеллозольве и 2 капли 2 %-ного раствора гидроксида натрия в дистиллированной воде. Прибавляют 2 капли фильтрата после разложения

пробы с натрием. Цианид-ионы, образовавшиеся из азотсодержащих функциональных групп пробы вещества, образуют соединение, окрашенное в интенсивный пурпурно-синий цвет. Если раствор окрасится в желтый или коричневый цвет, то это указывает на отсутствие азота. Эта реакция более чувствительна, чем реакция образования турнбулевой сини или берлинской лазури.



Этой реакции не мешают сульфид и галогенид-ионы, которые образуются при сплавлении вещества, содержащего серу и галогены, с натрием. Если на раствор такого дианиона действовать кислотой, образуется *o*-нитрофенилгидроксиламин, и сине-фиолетовый цвет раствора переходит в желтый.



***o*-Нитрофенилгидроксиламин** является кислотно-основным индикатором.

2. Азот можно обнаружить также по образованию роданида. Для этого 2 мл фильтрата, полученного после разложения исследуемой пробы, помещают в тигель или чашку, добавляют 2 капли полисульфида аммония и смесь выпаривают на водяной бане до суха. К остатку прибавляют 5 мл разбавленной хлороводородной кислоты, раствор подогревают и фильтруют.



К фильтрату прибавляют несколько капель хлорида железа (III). Образование роданида железа (III) красного цвета указывает на присутствие ионов роданида.



Для проверки правильности качественного определения серы, азота и брома можно провести контрольный опыт с *n*-бромбензолсульфонамидами (т. пл. 166 °С). Пробу его сплавляют с натрием и определяют указанные элементы.

Определение хлора, брома и иода. Подкисляют 10 %-ной серной кислотой 10 мл фильтрата после разложения натрием и кипятят несколько минут. После охлаждения отбирают 1 мл раствора, прибавляют 0,5 мл тетрахлорида углерода и несколько капель раствора нитрита натрия. Если присутствует иодид, то слой тетрахлорида углерода окрашивается в пурпурный цвет. В этом случае в другой пробе оставшегося раствора определяют наличие бромидов и хлоридов. Для этого 5 мл раствора обрабатывают нитритом натрия и экстрагируют иод тетрахлоридом углерода. Затем раствор кипятят 1 мин и охлаждают. Отбирают 1 мл холодного раствора, прибавляют 0,5 мл тетрахлорида углерода и 2 капли хлорной воды. Коричневая окраска слоя тетрахлорида углерода указывает на наличие брома. Раствор, оставшийся после определения иода и брома (после экстракции иода и брома), разбавляют до 30 мл, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и 0,3 г персульфата калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Смесь нагревают, кипятят 5 мин и охлаждают. К холодному раствору прибавляют раствор нитрата серебра. Появление белого творожистого осадка указывает на наличие хлорида.

Имеются и другие варианты идентификации иодида, бромида и хлорида.

**Качественное определение соединений, содержащих кратные углеродные связи.** Реакция с хлоридом сурьмы (III). Если на исследуемое вещество подействовать 30 %-ным хлороформным раствором хлорида сурьмы (III), то при содержании в веществе кратных (двойной или тройной) связей появляется желтая, красная или коричневая окраска.

Присоединение брома. Раствор 1 г (0,3 мл) брома в 100 мл тетраоксида углерода прибавляют по каплям к раствору 50 мг вещества в 2 мл тетраоксида углерода. Раствор брома тотчас же обесцвечивается. Сравнивают с контрольным опытом.

### **§ 3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Определение углерода и водорода сжиганием в токе кислорода.** Определение углерода и водорода в органических веществах основано на сжигании этих веществ в токе кислорода в присутствии или отсутствии твердых катализаторов или окислителей. Навеску, как правило, сжигают в кварцевой трубке, а указанные элементы определяют в виде образовавшихся диоксида углерода и воды. Из катализаторов лучшим является металлическая платина. Применяют и другие катализаторы: алюминий, олово, серебро.

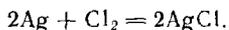
Советскими химиками предложены методы скоростного сжигания органического вещества в быстром токе кислорода в ненаполненной трубке, т. е. без катализаторов и окислителей. Такой подход позволяет исключить источники многих ошибок и, кроме того, позволяет из одной навески определять в некоторых случаях и другие элементы, например серу, галогены.

Неполное окисление является главным источником ошибок при сжигании в ненаполненной трубке. Как правило, это обусловлено или недостатком кислорода, или физико-химическими свойствами сжигаемого вещества: повышенная летучесть, повышенная термическая стойкость, наличие галогенов, которые в свободном состоянии ингибируют дальнейший процесс окисления и др.

Полнота сгорания вещества зависит в значительной степени от способа сожжения, а также от скорости подачи кислорода. Если проводить сожжение с пиролизом, или сожжение со вспышкой, то можно количественно окислить вещество. В этом случае вещество сжигается в ненаполненной трубке в полужамкнутой зоне в быстром токе кислорода. Пары вещества и продукты его разложения взаимодействуют с горячим кислородом. В этих условиях водород количественно сгорает, образовавшаяся вода поглощается безводным перхлоратом магния (ангидроном), а диоксид углерода поглощается щелочным поглотителем (аскаритом). Другие элементы не мешают определению, так как продукты их окисления улавливаются соответствующими поглотителями. Элементы определяют по привесу поглотительных трубок.

Определение нескольких элементов в одной навеске особенно целесообразно проводить при анализе легко разлагающихся, гигроскопических, неустойчивых соединений, когда взятие навески представляет определенную трудность. Кроме углерода и водорода в одной навеске можно определять галогены, фосфор, серу, а также те элементы, которые не образуют летучих соединений при сожжении.

**Определение углерода, водорода и галогенов (Cl, Br и I или их суммы) или C, H и S.** Необходимым условием является улавливание галогенов до попадания продуктов сожжения в зону окисления. Галогены, как правило, поглощают мелкодисперсным серебром при температуре 400 °С. Серебро поглощает галогены согласно уравнению:



Зная навеску  $a$  и привес поглотителя  $b$ , содержание галогена  $x$  (в %) определяют по формуле:

$$x = \frac{b}{a} \cdot 100.$$

Определение серы основано на реакции:



В этом случае привес поглотителя обусловлен образованием  $\text{SO}_4^{2-}$ . Содержание серы  $x$  (в %) вычисляют

по формуле:

$$x = K_{\text{SO}_4^2-} \frac{b}{a},$$
$$K_{\text{SO}_4^2-} = \frac{32,064}{96,064} = 0,3338.$$

Для определения углерода и водорода навеску вещества сжигают, а образовавшийся воду и диоксид углерода поглощают соответственно ангидридом и аскаритом. По привеске поглотителей находят содержание водорода и углерода.

**Определение углерода, водорода, галогенов, фосфора и серы.** Если органические соединения содержат фосфор, который не связан с галогенами, то последний при окислении переходит в  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Этот оксид можно задержать в пробирке для сжигания с помощью кварцевой крошки.

Если галоген связан с фосфором, то образуется некоторое количество галогеноксида фосфора или тригалогенида фосфора, которые не удерживаются кварцевой крошкой. Кроме того, эти соединения гигроскопичны. Тогда определение проводят следующим образом. На последнем этапе на кварцевую крошку наносят каплю воды. При высокой температуре происходит гидролиз галогенидов фосфора. Анализ при этом оказывается правильным. Содержание фосфора в процентах определяют аналогично определению серы. При определении содержания водорода необходимо учитывать количество прибавленной воды.

В одной навеске кроме углерода, водорода и фосфора можно также определить и серу. Для этого в трубку для сжигания помещают лодочки, заполненные элементарным или электролитически осажденным серебром. По привесу этих лодочек количественно определяют содержание серы.

**Определение азота.** При разложении органических соединений, содержащих азот, последний может выделяться в виде свободного азота, оксидов азота, дициана или аммиака. Это зависит как от структуры молекулы, так и от способа разложения. Как правило, наряду с соединениями азота образуется и свободный азот, который из-за его инертности практически невозможно количественно окислить или

восстановить. Проще перевести весь азот, содержащийся в органическом соединении, в свободное состояние и определять его газометрически. Газометрический микрометод Дюма определения азота — наиболее универсальный. Кроме того, азот определяют и в виде аммиака (метод Кьельдаля). Существует много модификаций этих методов.

**Газометрическое определение азота.** Несмотря на кажущуюся простоту, в этом методе может встретиться много трудностей, так как разложение исследуемого вещества сопровождается многочисленными побочными процессами, учитывать которые довольно сложно. Навеску сжигают в атмосфере диоксида углерода за счет кислорода твердых окислителей. Ток диоксида углерода используют для вытеснения продуктов сжигания. Продукты сжигания обычно пропускают через слой нагретой металлической меди, которая восстанавливает оксиды азота до свободного азота. В азотомер со щелочью должна поступать лишь смесь двух газов — азота и диоксида углерода. При этом в азотомере собирается только азот, так как  $\text{CO}_2$  поглощается раствором щелочи. По объему выделившегося азота определяют его содержание в веществе.

Разложение с помощью твердых окислителей не всегда проходит количественно, и поэтому в азотомер могут попасть оксид углерода, летучие углеводороды и другие газы, что завышает результаты анализа. Заниженные результаты могут получиться при образовании CN-группы, которые, взаимодействуя с медью, превращаются в труднорастворимый цианид меди.

Содержание азота (в %) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a(V - n) \cdot 100}{g}$$

где  $a$  — масса 1 мл азота при данной температуре и исправленном давлении с учетом атмосферного давления, поправки на расширение ртутного столба и поправки на давление насыщенных паров воды над раствором щелочи;  $V$  — объем азота, мл;  $n$  — поправка, полученная для данного объема при калибровании азотомера, мл;  $g$  — навеска, мг.

**Определение азота в виде аммиака (метод Кьельдаля).** При разрушении азотсодержащего органического вещества горячей концентрированной серной

кислотой образуется сульфат аммония. Обработка последнего щелочью дает аммиак, который отгоняют с паром в титрованный раствор кислоты.

Несмотря на простоту, метод имеет ограничения. Этот метод применим для анализа аминов, амидов, нитрилов. В тех случаях, когда азот находится в окисленной форме или входит в состав гетероциклических соединений, количественное образование аммиака наблюдается не всегда.

#### **§ 4. АВТОМАТИЧЕСКИЕ АНАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА**

Долгое время в основе количественного элементного анализа органических веществ был гравиметрический метод. Однако этот метод имеет ряд существенных недостатков, основным из которых является длительность выполнения анализа. Кроме того, при анализе веществ, синтез которых является трудоемким и многостадийным, требовалось вести большую работу по наработке пробы для анализа, что также сильно увеличивало продолжительность анализа. В связи с этим был разработан органический микроанализ. Однако взятие микронавески и особенно взвешивание небольшой массы продуктов сгорания микронавески на фоне большой массы поглотительных сосудов с поглотительными веществами приводили к большим погрешностям.

В конце 1950 — начале 1960 годов начали интенсивно развиваться электрохимические и физические методы определения углерода и водорода в продуктах сгорания органических соединений: кондуктометрия, термокондуктометрия, кулонометрия, ИК-спектроскопия и другие методы. Однако наиболее жизнеспособным оказалось сочетание газовой хроматографии с термокондуктометрией, потому что это позволило проводить одновременное определение водорода, углерода и азота, которые входят в состав большого количества органических соединений.

Разработка новых высокоселективных сорбентов, а также высокочувствительных детекторов, создание быстродействующих электронных весов, вычислительной техники и автоматических систем управления позволили создать автоматические анализаторы.

Последние дают вполне удовлетворительные результаты анализа микроколичеств вещества. При этом анализ не очень продолжителен.

Принцип работы CHN-анализаторов состоит в том, что проба органического вещества подвергается окислительному разложению в реакторе. Это разложение начинается в месте расположения пробы и заканчивается в специальной зоне доокисления. Затем газообразные продукты разложения проходят через восстановительную зону, где поглощается избыток кислорода, введенного в реактор или выделенного реагентами, а также осуществляется восстановление оксидов азота до элементного азота. С целью разделения смеси газов используют обычно газовую хроматографию, селективную адсорбцию или их сочетание. Содержание продуктов окисления измеряют, применяя термокондуктометрический детектор катарометр. Во многих приборах (особенно последних выпусков) предусмотрено также применение современной вычислительной и регулирующей процесс техники (интегратор, микропроцессор, компьютер).

Калибровку приборов проводят ежедневно по навескам стандартных веществ. Естественно, что стандарты необходимо подбирать с учетом содержания элемента в анализируемой пробе в пределах, требуемых при работе с данным прибором.

Навеска пробы составляет 0,3—1 мг.

Принцип действия электронных весов состоит в том, что разбаланс коромысла компенсируется изменением силы тока, протекающего через индукционную катушку, находящуюся в постоянном магнитном поле. Таким образом, массу вещества определяют по цифровому отсчету изменения частоты.

Наиболее распространенными и рекомендованными к применению с элементными анализаторами являются следующие марки электронных весов: «Cahn», модель G-2, модель 4100 и модель 25 (полностью автоматическая); «Sartorius», модель 4431, «Mettler»; модель ME-22, «Perkin Elmer», модели АД-2Х и АМ-2Х.

Для изготовления контейнеров применяют фольгу из металлов, катализирующих окисление пробы. Необходимо, чтобы металлическая фольга плавилась ниже зоны окисления (ниже 1000 °С). Предпочтение

отдают алюминию, олову и серебру. Плавление контейнеров, предшествующее окислению, обеспечивает более тесный контакт с частицами или расплавом пробы и более полное сгорание пробы.

В автоматических приборах пробу быстро вводят в накалившую зону прибора, и в этот момент должно происходить практически полное разложение пробы. Доокисление газообразных продуктов разложения происходит в зоне доокисления. Поэтому в реакторе всегда находятся дополнительные реагенты, обеспечивающие доокисление продуктов разложения пробы, а в восстановительной зоне происходит восстановление оксидов азота до свободного азота.

Реагенты, присутствующие в реакторе, должны характеризоваться высокой окислительной активностью в кислороде и в инертной атмосфере, не должны сорбировать определяемые компоненты, обладать малым сопротивлением газовому потоку, быть инертными к материалу реактора.

Наиболее часто в качестве реагентов, добавляемых к пробе, используют: оксид марганца (IV), продукт термического разложения перманганата серебра (ПРПС), оксиды кобальта (II) и (III), меди (II), вольфрама (VI), хрома (III). Последний играет роль катализатора поверхностного горения, а оксид вольфрама (VI) образует термостойкие соли и гетерополикислоты с мешающими элементами. При смешивании нескольких реагентов обычно стремятся совместить в одном препарате окислительную способность, каталитическое действие, поглощение мешающих элементов, а также получить смесь, активную в широком диапазоне температур.

Реагенты, добавляемые к навеске, рассчитаны на одноразовое действие. Затем они или продукты их превращения накапливаются в реакционной зоне и удаляются перед каждым внесением следующей пробы.

В зону доокисления помещают окислители, которые обеспечивают долговременное окислительное действие и имеют постоянное давление кислорода в инертной атмосфере; поглотители мешающих элементов, имеющие значительную поглотительную емкость, например препараты серебра, обладающие большой поверхностью, или соли серебра, осажденные

на носители которые имеют значительно большую сорбционную способность, чем металлическое серебро.

Реагенты, находящиеся в зоне доокисления, не должны удерживать определяемые газы. Поэтому применяют гранулированные или структурированные реагенты, не загрязняющие газовые коммуникации пылевидными частицами и не оказывающие существенного сопротивления току газа. Основным реагентом является оксид меди в виде проволоки. Часто используют смесь  $\text{CuO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , которая обладает высокой окисляющей способностью. Находят применение также оксид никеля, оксид хрома (III), платина или ее препараты. Использование платины имеет смысл только в том случае, если окисление идет в присутствии газообразного кислорода. Температуру слоя наполнения выбирают в соответствии со свойствами выбранных окислителей. Все CHN-анализаторы имеют зону восстановления, где происходит восстановление оксидного азота до элементарного состояния. В качестве реактивов в зону восстановления вводят медь в виде проволоки, посеребренную медь или оксид меди (I).

Схема одного из широко применяемых анализаторов представлена на рис. 34.2. Прибор дает возможность определять C, H и N из одной навески 1—3 мг

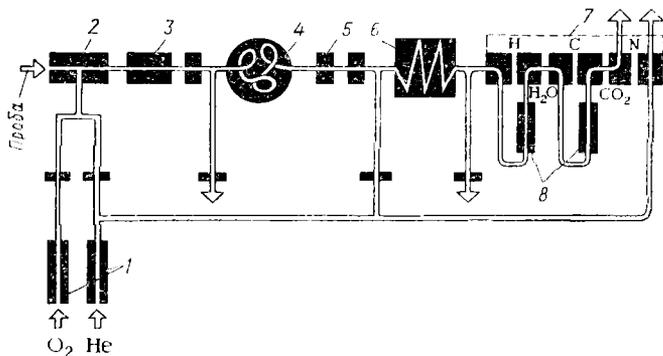


Рис. 34.2. Схема элементарного анализатора, модель 240. Прибор позволяет определять содержание C, H и N из одной навески массой 1—3 мг или менее:

1—осушитель; 2—зона сжигания; 3—зона восстановления; 4—смеситель; 5—переключающие клапаны; 6—пробопоборный объем; 7—детектор; 8—ловушки

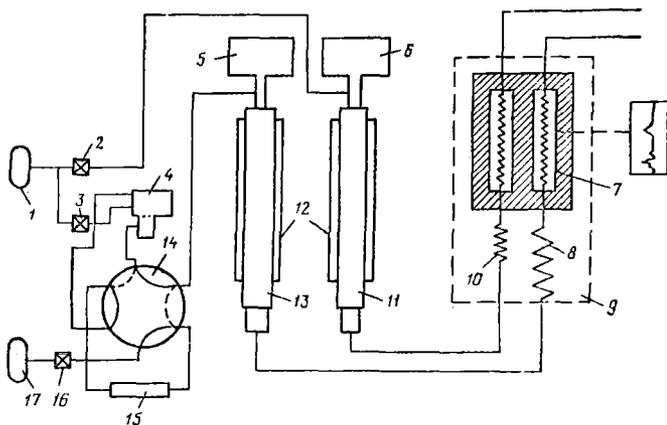


Рис. 34.3. Газовая схема элементного анализатора CHN-3:

1 — баллон с He; 2, 3, 16 — керамические фильтры; 4 — шнекоповторитель; 5, 6 — дозаторы; 7 — детектор; 8 — колонка длиной 5 м; 9 — термостат; 10 — колонка длиной 1,5 м; 11 — реактор для определения кислорода; 12 — нагреватель печи; 13 — реактор для определения C, H, N, S; 14 — шестиходный кран; 15 — грубка-доза (кислорода); 17 — баллон с O<sub>2</sub>

и менее. На рис. 34.3 приведена газовая схема элементного анализатора Дзержинского ОКБА (модель CHN-3).

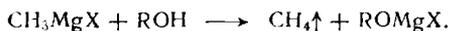
В связи с тем, что в инструментальных методах исследования данные анализа неизвестного состава приводятся в зависимости от данных, полученных при анализе стандартного вещества известного состава, то состав вещества (формулу вещества) можно установить и безнавесочным способом. Для более подробного знакомства с безнавесочным способом анализа можно рекомендовать специальную литературу.

## § 5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ

Функциональной группой называют структурный фрагмент молекулы, характерный для данного класса органических соединений и определяющий его химические свойства. Например, свойства аминов определяются наличием аминогруппы, спиртов — гидроксильной группы, карбоновых кислот — карбоксильной группы и т. д. Соединения, в состав которых входит несколько функциональных групп, называют полифункциональными.

**Определение активного водорода.** Водород, содержащийся в органических соединениях, называют активным, если он реагирует с реактивом Гриньяра, щелочными металлами или гидридами металлов с выделением газа, т. е. если он может замещаться металлом.

Реактив Гриньяра взаимодействует с органическими соединениями, содержащими активный водород, с выделением метана, например:



По объему образовавшегося метана находят содержание активного водорода.

Щелочные металлы и гидриды металлов при взаимодействии с органическими соединениями, содержащими активный водород, выделяют элементный водород. Так, по А. П. Терентьеву, для определения активного водорода растворяют алюмогидрид лития и навеску анализируемого вещества в безводном диэтиловом эфире в замкнутой системе. Затем пары эфира поглощают водно-этанольной смесью и измеряют объем выделившегося водорода. После приведения объема водорода к нормальным условиям рассчитывают содержание активного водорода.

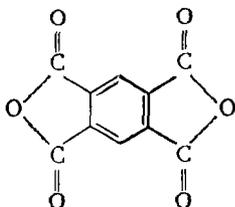
**Определение гидроксильной группы.** Свойства гидроксильной группы зависят от природы остатка, с которым она связана, т. е. это может быть спирт, енол, фенол или гликоль.

Общим методом определения гидроксильной группы является этерификация. Однако третичную гидроксильную группу в соединениях типа  $\text{R}_3\text{COH}$  определить этим методом трудно.

В некоторых случаях енольные и фенольные соединения в неводных средах можно непосредственно титровать как кислоты.

Реакция этерификации для большинства гидроксильных групп протекает специфично и быстро, поэтому реагент можно определить легко и точно. Эта реакция обратима, провести ее количественно можно лишь в отсутствие воды. Поэтому вода извлекается из реакционной смеси с помощью ангидридов карбоновых кислот, например уксусного или фталевого. В последнее время широкое применение находит ди-

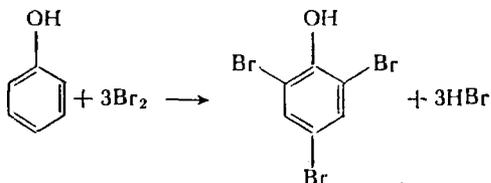
ангидрид пиромеллитовой кислоты (ПМДА):



Наличие альдегидов не мешает определению гидроксильной группы с помощью ПМДА.

Фенолы вообще не реагируют с ПМДА, в связи с чем спирты можно определять количественно с помощью этого реактива в присутствии фенолов.

Фенолы можно определять бромированием, например:



или методом ацидиметрии.

**Определение карбонильной группы.** Для определения карбонильной группы широко применяют реакцию с гидроксиламином или его солями (образование оксимов):



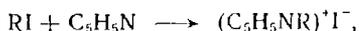
При анализе по реакции (1) результат рассчитывают по количеству израсходованного гидроксиламина, при анализе по реакции (2) титруют выделяющийся хлороводород. В реакции (1) осложнения возникают из-за того, что гидроксилламин окисляется на воздухе. Для определения карбонильной группы используют и другие реакции: образование гидразонов, образование оснований Шиффа, присоединение бисульфита, окисление (только для альдегидов).

**Определение алкоксильных групп.** Определение алкоксильных групп основано на расщеплении анали-

зируемых эфиров иодоводородной кислотой:



При этом образуются алкилиодиды, которые определяют ацидиметрически. Алкилиодид взаимодействует с пиридином следующим образом:



Образовавшийся пиридинийиодид можно определить с помощью потенциометрического титрования. Иод и сульфиды не мешают определению этим методом.

Алкилиодиды можно также определять иодометрически.

**Определение аминогруппы.** Амины относят к основаниям, поэтому их можно титровать в водной среде или в органических растворителях. Алифатические амины представляют собой достаточно сильные основания, поэтому их можно титровать в водной среде кислотами. Ароматические амины являются более слабыми основаниями и плохо титруются в неводных растворах (например, в уксусной кислоте, диоксане, спиртах, нитрилах, эфирах и др.). Амины хорошо растворимы в этих растворителях, но не взаимодействуют с ними. Основность аминогруппы при этом не понижается. Количественное определение первичной аминогруппы можно также проводить, используя азотистую кислоту, согласно реакции

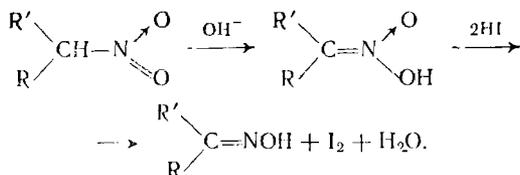


По объему выделившегося азота определяют содержание первичного амина. Для определения ароматических аминов пользуются реакциями бромирования, азосочетания и диазотирования.

**Определение азо-, нитро-, нитрозо-, гидразо- и диазогрупп.** Определение этих групп основано на их восстановлении до соответствующих аминов. В качестве восстановителей применяют соли  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ . Недостатком метода является то, что восстановление нужно проводить в бескислородной атмосфере, так как реагенты легко окисляются. Воспроизводимость результатов хорошая (расхождения не превышают 1 %).

Нитро- и нитрозосоединения можно восстанавливать селективно с помощью солей железа (II). Восстановление солями железа (II) имеет еще и то преимущество, что реакция проходит не только в кислой [как солями хрома (II), так и титана (III)], но и в щелочной среде.

Определение нитрогруппы в предельных алифатических и алициклических нитросоединениях может быть осуществлено путем восстановления аци-формы нитросоединения, которая образуется в щелочной среде при давлении водородной кислоты:



Для увеличения скорости реакции и повышения растворимости нитросоединений рекомендуется пользоваться спиртовым раствором гидроксида калия, взятого в избытке.

Иод, который выделяется при образовании оксима, титруют раствором тиосульфата натрия и таким образом количественно определяют нитрогруппу.

Содержание нитрогруппы  $x$  (в %) находят по формуле:

$$x = \frac{23,604NK(a-b) \cdot 100}{g},$$

где  $N$  — нормальность раствора тиосульфата натрия;  $K$  — поправка к титру тиосульфата натрия;  $a$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование навески, мл;  $b$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;  $g$  — навеска, мг.

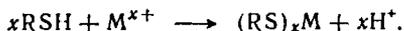
При нагревании ароматических нитросоединений с иодидом калия и ортофосфорной кислотой образуются амины и выделяется иод:



Титруя выделившийся иод тиосульфатом натрия, определяют содержание нитрогруппы.

**Определение тиолов.** Тиолы образуются при замещении алкильной группой одного атома водорода

у сероводорода. Металлы способны замещать водород в тиольной группе:



Количественное определение тиолов можно проводить argentометрически. Хорошей воспроизводимостью и точностью обладает прямое потенциометрическое титрование тиолов раствором нитрата серебра:



Добавление щелочных агентов, нейтрализующих выделяющуюся азотную кислоту, способствует доведению реакции до конца. Определению тиолов мешают сероводород и сера.

## ГЛАВА 35

### ФАЗОВЫЙ И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

**Фазовый анализ.** В отличие от элементного анализа цель фазового анализа — разделение и анализ отдельных фаз гетерогенной системы, например железной или марганцевой руды, сплава, шлака и др. Основной областью применения фазового анализа является изучение распределения легирующих элементов в многофазных сплавах, определение зависимости количества, дисперсности и состава фаз от термической и механической обработки, вариаций химического состава, влияния различных добавок на свойства вещества. С помощью фазового анализа определяют также количество и состав неметаллических включений в металлах (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов), выделяют фазы в свободном состоянии.

Химический или электрохимический фазовый анализ целесообразно применять совместно с другими методами фазового анализа — рентгеноструктурным, металлографическим и методами изучения физических свойств сплавов, например магнитных, электропроводности, внутреннего трения и др. Все нехимические методы фазового анализа позволяют установить

природу фаз в сплаве, степень дисперсности, их приблизительное количество, а иногда и состав.

Фазовый анализ дает сведения о составе и количестве отдельных фаз; при этом можно определить фазу в таких количествах, которые нельзя определить другими методами. Поэтому часто применяют выделение некоторых фаз из сплавов методами химического фазового анализа для их последующей рентгенографической идентификации.

В фазовом анализе руд и других неметаллических материалов часто после измельчения исследуемой пробы используют различные физические методы разделения, например по плотности, на основе различия магнитных и электрических свойств. Главным же образом при фазовом анализе руд и в особенности металлов и сплавов химические методы применяют для избирательного растворения, а в металлургическом фазовом анализе применяют прежде всего электрохимические методы, основанные на селективном анодном растворении фаз сплава.

Избирательное химическое или электрохимическое растворение отдельных фаз системы может основываться либо на термодинамике, либо на кинетике селективного растворения. Термодинамика селективности обусловлена резко различной термодинамической устойчивостью разделяемых фаз в условиях анализа. В водных растворах электролитов часто резко различаются по своей термодинамической устойчивости матрица из неблагородного металла и включенные в нее частицы неметаллических фаз. На термодинамической селективности основаны, например, методы определения оксида алюминия в алюминии, а также диоксида титана в титане с помощью кислоты или хлора.

Более распространены методы, основанные на кинетической селективности, т. е. на различии в скоростях реакций различных фаз сплава при взаимодействии с различными компонентами. Кинетическую селективность чисто химического процесса используют, например, при определении цементита в чугунах или стали путем растворения их в разбавленных кислотах; при разделении карбидных фаз, например цементита и карбида ванадия под воздействием смеси пергидроля и этанола. Необходимо отметить, что методы,

основанные на чисто химической кинетике, никогда не дают вполне надежных результатов, т. е. при этом либо теряется часть медленно растворяющейся фазы, либо остается часть быстро растворяющейся фазы. Наиболее широкие возможности для разделения фаз в сплавах дает метод анодного растворения, основанный на особенностях электрохимической кинетики (поляризации, пассивации, транспассивации).

Основной задачей теории электрохимического фазового анализа является установление условий, при которых разница между потенциалами растворения разделяемых фаз становится наибольшей. Для разделения близких по термодинамическим свойствам фаз необходима максимально возможная степень поляризации. Это достигается применением повышенной плотности тока и правильным подбором анионного состава электролита. При выборе последнего необходимо иметь в виду, что степень анодной поляризации понижается в ряду  $Ap^- > Ap^{2-} > Ap^{3-}$  (где  $Ap^-$  — анион). Внутри подгруппы анионов одной зарядности большую поляризацию вызывают анионы, деформирующиеся легче (например,  $I^- > Cl^-$ ).

Часто в многофазных системах после выделения анодного осадка проводят дальнейшие разделения с помощью различных химических реагентов (так называемый дифференциальный фазовый анализ). Заканчивается процедура химического фазового анализа элементарным анализом отдельных фаз, который проводят большей частью микрохимическими методами. К числу нерешенных задач фазового анализа относят задачи электрохимического разделения многофазных систем, анализ полупроводниковых материалов, расширение номенклатуры применяемых электролитов.

**Вещественный анализ.** В отличие от элементарного (общего, валового) анализа методы качественного и количественного определения форм нахождения элементов (простых и сложных веществ) в анализируемых материалах относят к вещественному анализу. Иногда вещественный анализ смешивают с фазовым анализом и считают их синонимами. Это неверно. Для определения вещественного состава анализируемого материала применяют химические, физико-химические и физические методы, например избирательное растворение, минералого-петрографический, маг-

нитный, гравитационный и другие методы. Задача вещественного анализа состоит в определении конкретных соединений определяемого элемента, например оксида или сульфида меди в медной руде, независимо от их распределения в отдельных фазах (минералах).

## СПИСОК ОСНОВНОЙ ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабко А. К.* Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: И-во АН УССР, 1955. 328 с.
2. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. 388 с.
3. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360 с.
4. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В., Рябушко О. П.* Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1968. 386 с.
5. *Баличева Т. Г., Лобанева О. А.* Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: Изд. Ленинградск. ун-та, 1983. 120 с.
6. *Барковский В. Ф., Городенцева Т. Б., Топорова Н. Б.* Основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1983. 248 с.
7. *Бок Р.* Методы разложения в аналитической химии/Пер. с англ. под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. М.: Химия, 1984. 430 с.
8. *Бонд А. М.* Полярнографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983.
9. *Бончев П. Р.* Введение в аналитическую химию/Пер. с болгарского О. П. Таирова, под ред. Б. И. Лобова. М.: Химия, 1978. 496 с.
10. *Бриц М. Э.* Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 224 с.
11. *Булатов М. И., Каличкин И. П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
12. *Буслав Ю. А., Кокунов Ю. В.* Ядерный магнитный резонанс. М.: Знание, 1985. 32 с.
13. *Васильев В. П.* Теоретические основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1979. 184 с.
14. *Гассели Дж., Сидвилли М., Балкин Б.* Применение спектроскопии КР в химии/Пер. с англ. под ред. Ю. А. Понтика. М.: Мир, 1984. 216 с.
15. *Грибов Л. А.* Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.
16. *Давыдов А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 248 с.
17. *Драго Р.* Физические методы в химии/Перев. с англ. А. А. Соловьянова, под ред. акад. О. А. Реутова. М.: Мир, 1981, т. 1, 424 с., т. 2, 456 с.
18. *Другов Ю. С., Березкин В. Г.* Газохроматографический метод загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981. 256 с.

19. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов/Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 504 с.
20. Зайдель А. Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Л.: Химия, 1983. 128 с.
21. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 314 с.
22. Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 240 с.
23. Ильясов А. В., Каргин Ю. М., Морозова И. Д. Спектры ЭПР органических нон-радикалов, М.: Наука, 1980. 168 с.
24. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений, М.: Химия, 1966. 632 с.
25. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов/Пер. с англ. под ред. А. Н. Ермакова. М.: Мир, 1970. 392 с.
26. Киреев П. С., Загорянская Е. В. Молекулярный спектральный анализ. М.: Высшая школа, 1961. 144 с.
27. Количественный электронно-зондовый микроанализ/Под ред. В. Скотта, Г. Лава. Перев. с англ. под ред. А. И. Козленкова. М.: Мир, 1986. с. 352.
28. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов/Пер. с англ. под ред. А. И. Бусева. Из-во иностр. литературы. М.: 1963, 468 с.
29. Коляда В. М., Зайченко А. К., Дмитренко Р. В. Рентгено-спектральный анализ с ионным возбуждением. М.: Атомиздат, 1978. 248 с.
30. Конингстайн И. А. Введение в теорию комбинационного рассеяния света/Пер. с англ. под ред. В. Т. Алекса Юрова. М.: Мир, 1975. 192 с.
31. Константинова-Шлезингер М. А. Люминесцентный анализ. Л.: Из-во АН СССР, 1948. 288 с.
32. Каплан Б. Я., Пац Р. Г., Салихджанова Р. М.-Ф. Вольтамперометрия переменного тока. М.: Химия, 1985. 264 с.
33. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. М.: Химия, 1980. 448 с.
34. Король А. Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. Справочник. М.: Химия, 1985. 240 с.
35. Карякин А. В. Электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции. М.: Наука, 1987. 136 с.
36. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 208 с.
37. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. 456 с.
38. Лазерная аналитическая спектроскопия/Отв. ред. В. С. Летохов. М.: Наука, 1986. 320 с.
39. Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ/Пер. с англ. Л. З. Захаренок, под ред. проф. Ю. А. Клячко. М.: Химия, 1979. 624 с.
40. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии/Пер. с англ. под ред. Л. Г. Кузьмина. М.: Мир, 1986. 496 с.
41. Логанов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодков И. С. Аналитическая химия. М.: Просвещение, 1979. 480 с.
42. Посев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.

43. Люминесцентный анализ/Под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер. М.: Гос. Из-во физико-мат. литературы, 1961. 400 с.
44. Ляшко Ю. С., Клячко Ю. А. Теоретические основы современного качественного анализа. М.: Химия, 1978. 312 с.
45. Мазор Л. Методы органического анализа/Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 584 с.
46. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики/Пер. с англ. Е. Н. Дороховой и Г. В. Прохоровой. М.: Мир, 1984, 480 с.
47. Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ/Пер. с немецкого В. В. Рюхли и Л. П. Раутиона, под ред. Н. В. Королева и Н. И. Полякова. М.: Мир, 1968. 252 с.
48. Методы количественного органического элементного микроанализа. Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М., Кипаренко Л. М., Резл В. М.: Химия, 1987. 296 с.
49. Методы обнаружения и разделения элементов (практическое руководство)/Под ред. И. П. Аллимарина. М.: Из-во МГУ, 1984. 208 с.
50. Мионов В. А., Янковский С. А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач. М.: Химия, 1985. 232 с.
51. Мискиджян С. П., Гарновский А. Д. Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев: Вища школа, 1979. 152 с.
52. Мусакин А. П., Рачинский Ф. Ю., Суглобова К. Д. Оборудование химических лабораторий. Справочник. Л.: Химия, 1978. 480 с.
53. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, с. 412.
54. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия. М.: Знание, 1983. с. 64.
55. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтве Г. Химическое разделение и измерение/Пер. с англ. Н. Б. Зорова, под ред. П. К. Агасяна. М.: Химия, 1978, кн. I, кн. II. 816 с.
56. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия/Пер. с англ. Б. Я. Спивакова, Г. И. Рамендика. М.: Химия, 1977. 560 с.
57. Пламбек Дж. Электроаналитические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985. с.
58. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: ТОНТИХЛ, 1959. 232 с.
59. Полуэктов Н. С., Ефрюшина Н. П., Гава С. А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Киев: Наукова думка, 1976. 216 с.
60. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. С. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных РЗЭ. Киев: Наукова думка, 1968. 172 с.
61. Полуэток-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ/Пер. с нем. Л.: Химия, 1981. 622 с.
62. Пономарева А. Д. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1982. Ч. I, 334 с., ч. II, 286 с.
63. Попель А. А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. М.: Химия, 1978. 220 с.

64. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия/Пер. с англ. под ред. Львова Б. В.. М.: Мир, 1976. 358 с.
65. Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 248 с.
66. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе/Пер. с чешск. под ред. Ю. Ю. Лурье. Из-во иностр. литературы. М., 1960. 580 с.
67. Пятницкий И. В. Теоретические основы аналитической химии. Киев, Вища школа, 1978, 272 с.
68. Рао Ч. Н. Р. Электронные спектры в химии. М.: Мир, 1964. 264 с.
69. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах/Пер. с англ. под ред. Рябчикова. М.: Мир, 1965. 562 с.
70. Руководство по аналитической химии/Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. М.: Мир, 1975, 464 с.
71. Сverdлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1985. 248 с.
72. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия/Под ред. Д. Клойджера Пер. с англ. А. А. Макарова и Н. П. Фурзикова, под ред. В. С. Латохова. М.: Мир, 1986. 520 с.
73. Сигга С., Ханка Дж. Количественный органический анализ по функциональным группам/Пер. с англ. М.: Химия, 1983, 672 с.
74. Скопенко В. В. Хімія комплексних сполук. Киев: Радянська школа, 1967. 160 с.
75. Скуг Д., Узст Д. Основы аналитической химии/Пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой, под ред. чл.-корр. АН СССР Ю. А. Золотова. М.: Мир, 1979. Т. 1, 480 с., Т. 2, 440 с.
76. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия/Пер. с англ. М.: Химия, 1971. 296 с.
77. Современные проблемы химии растворов/Под ред. Б. Д. Березина (Г. А. Крестов, В. И. Виноградов, Ю. М. Кесслер и др.). М.: Наука, 1986. 264 с.
78. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов/Пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. М.: Мир, 1986. 232 с.
79. Спектроскопические методы определения следов элементов/Под ред. Дж. Вайнфорднера. Пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина и В. В. Недлера. М.: Мир, 1979. 496 с.
80. Столярва И. А., Филатова М. П. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья. Л.: Недра, 1981. 152 с.
81. Стыскин Е. Л., Идыксон Б. Л., Брауде. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 288 с.
82. Теория и практика экстракционных методов/Под ред. акад. И. В. Алимарина и В. В. Багреева. М.: Наука, 1985. 272 с.
83. Теория обратимых ступенчатых реакций/Пер. с англ. под ред. И. В. Тананаева. М.: Изд-во Иностран. лит., 1961. 308 с.
84. Терек П., Мика Я., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ/Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Т. 1, 288 с.; Т. 2, 464 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аbbe* рефрактометр 797 сл.  
Абсорбиционный анализ молекулярный 294  
Абсорбция 580  
    атомная, метод 31  
Автопротолиз, константы 128 сл.  
Адсорбент 580  
Адсорбция 580  
    внутренняя 196  
    изотерма 192, 588  
    на осадках 190  
    — аморфных 192  
Азогруппа, определение 822  
Азоиндикаторы 145  
Азот  
    обнаружение 807 сл.  
    определение 813 сл.  
Акридин, рН перехода 144  
Акридиновый оранжевый, рН перехода 144  
Активаторы 360  
Активационный анализ 785 сл.  
    нейтронный 790 сл.  
    субстехиометрический 792 сл.  
Активность  
    коэффициент 42  
    произведение 164 сл.  
    частиц 38  
Актор 387  
Акцептор 387  
Ализарин 308 сл.  
Ализаринкомплексон 300  
Алкоксильные группы, определение 821 сл.  
Алюминий оксид, как сорбент 597  
Амальгаматор 439  
Амальгамы 439  
Аминогруппа, определение 822  
Аммиак, водный раствор, как групповой реагент 549 сл.  
Аммиакаты 265, 297  
Аммоний  
    карбонат, как групповой реагент 551  
    пурпуреат 287  
    сульфид, как групповой реагент 557 сл.  
    тиоацетат, как осадитель 211  
Амперометрическое титрование 201  
    с применением купферона 207  
Амперометрия с двумя индикаторными электродами 521  
Амфолиты 89  
    растворы 104 сл.  
Амфотерность 89  
Анализ  
    вещественный 824, 826 сл.  
    выбор метода 34 сл.  
    — — и схемы 640  
    качественный 628 сл.  
    методы классические 29  
    — классификация 18 сл.  
    — физико-химические 29  
    — физические 645 сл.  
    — химические 18 сл., 29  
    мультипликационный 527  
    правильность 51, 57 сл.  
    проведение 631  
    систематический 561 сл.  
    статистическая обработка результатов 51 сл., 60 сл.  
Анализаторы  
    автоматические 815 сл.  
    СН-элементов 818 сл.  
Антикатод 778 сл.  
Антипирин 578  
Антиферромагнетизм 709  
Антиферромагнетики 707  
Апротонные теории растворов 87  
*Аррениуса*  
    теория 85 сл.  
    уравнение 442  
Арсенazo III 300  
Ассоциаты ионные 297, 309 сл., 577  
Атомизаторы электротермические 701 сл.  
Атомно-абсорбиционный анализ (ААА) 294, 647 сл., 697 сл.  
Атомно-флуоресцентный анализ 648  
Атомно-эмиссионный спектральный анализ 30, 646 сл.  
    качественный 665 сл.  
    количественный 671 сл.  
    — визуальный 675 сл.

- Атомно-эмиссионный спектральный анализ  
 — фотографический 676 сл.  
 — фотоэлектрический 680 сл.  
 Ацетилацетон 575  
 Бария хлорид, как титрант 458  
 Бензилдинимин 311  
 N'-Бензол-N-фенилгидроксиамин 576  
 Бера закон 319  
 Бренстеда теория 85, 87 сл.  
 Броматометрия 391, 429 сл.  
 Бромкрезоловый пурпурный, рК 149  
 Бромфеноловый синий 310, 579 рК 149  
 Бугера закон 315, 325 сл.  
 Бугера — Ламберта закон 319  
 Бумага хроматографическая 615  
 Буферная емкость 111 сл.  
 Буферные растворы 107 сл.  
 Вавилова закон 356  
 Вариаминовый голубой 396 сл.  
 Вероятность доверительная 64 сл., 71  
 Весовая форма см. Гравиметрическая форма  
 Весовой анализ см. Гравиметрический анализ  
 Вещественный анализ 824, 826 сл.  
 Внутрикомплексные соединения см. Хелатные соединения и Комплексы  
 Вода  
 адсорбированная 635  
 в виде твердого раствора 636  
 диссоциация 95  
 жесткость см. Жесткость воды  
 ионное произведение 94 сл., 98  
 кристаллизационная 635  
 нестехиометрическая 635  
 окклюдирующая 635  
 определение, методы 636  
 в пробе 634 сл.  
 — формы 635  
 сорбированная 635  
 стехиометрическая 635  
 Водород  
 активный, определение 820  
 обнаружение 806  
 Водород  
 определение количественное 811 сл.  
 пероксид 268  
 — комплексы 268, 297  
 Водородные ионы воды, концентрация 94 сл.  
 Возгонка 562 сл.  
 Волна полярографическая 483, 486  
 уравнение 487  
 Вольтамперометрия 481, 498 сл. с быстрой (линейной) разверткой 500  
 инверсионная 498 сл.  
 Восприимчивость магнитная 711 сл.  
 молекулярная 710 сл.  
 статическая, метод 707 сл.  
 удельная 705 сл.  
 Воспроизводимость 65  
 Восстановители 369  
 газообразные 436  
 растворы 436 сл.  
 твердые 437 сл.  
 Восстановление 434 сл.  
 Вращение удельное 802  
 Выборка малая 65  
 Вымораживание 562  
 Вычисления в количественном анализе 74 сл.  
 Газ-носитель в ГХ 620  
 Газоанализаторы термокондуктометрические 33  
 Газы, отбор проб 632 сл.  
 Галогены  
 обнаружение 806 сл.  
 определение 812  
 Гана закон 192  
 Гартмана диаграмма 667 сл.  
 Гаусса кривая 62 сл.  
 Гейзенберга неопределенность 303  
 Гели, как сорбент в ГПХ 610  
 Гель-проникающая хроматография 609 сл.  
 Генри изотерма 588  
 Гетерополикислоты 237, 297  
 молибдофосфорные 268  
 Гиббса энергия 39  
 Гидразогруппа, определение 822  
 Гидроксиды малорастворимые 545 сл.  
 Гидроксила-ноны 95

- Гидроксильная группа, определение 820 сл.
- 8-Гидроксихинолин 206  
как реагент 431
- Горелка  
плазменная 663  
для фотометрии пламени 695 сл.
- Гравиметрическая (весовая) форма 83  
требования 207 сл.
- Гравиметрический анализ 18, 24, 29 сл., 201 сл.  
вычисления 82 сл.
- Грамм-эквивалент 76
- Границы достоверные 69 сл.
- Гуанидин 236
- Гунда правило 253 сл.
- Демаскирование 533 сл.
- Денситометрия 34
- Денситометры 676
- Дентатность лигандов 239
- Десублимация 563
- Детекторы 596  
в ГХ 618 сл.  
по ионизации пламени 619  
по теплопроводности 618 сл.  
по электронному захвату 618 сл.
- Диазогруппа, определение 822
- Диамагнетизм  
Ландау 709  
ланжезеновский 708
- Диамагнетики 707
- 2,4-Диамино-6-(пиридил-2)-1,3,5-триазин 311
- 2,4-Диамино-6-(4-фенилпиридил-2)-1,3,5-триазин 311
- Диантинпирилметан 578
- Дибензо-18-краун-6 578
- 2,3-Димеркаптопропансульфонат натрия 273
- N,N'-Диметилбикакрилдипитрат 367
- Диметилглюкоксим 205, 236
- Ди-(N-метилгетмин)бутандиол-2,3 311
- Диметилсульфат, как возникающий реагент 212
- Диметилфосфат, как возникающий реагент 212
- 2,2'-Дипиридил 311
- Диполь магнитный 704 сл.
- Дисперсия 63  
вращения оптического 804  
— — кривая 804  
линейная 652  
магнитной проницаемости 713 сл.  
угловая 652
- Диссоциация электролитическая ступенчатая 101  
теория 85 сл.
- Дистилляция 562
- Дитизон 576 сл.
- Дифениламин 396 сл.
- Дифениламиносульфокислота 396 сл.
- Дифенилбензидин фиолетовый 396
- Дифенилкарбазон 268
- Дифенилтиокарбазон 576 сл.
- 4,7-Дифенил-1,10-фенантролин 311
- Диффузия  
ионов восстанавливающихся 487  
коэффициент 488 сл.  
при растворении 161
- Дихлорфлуоресцеин, pH перепада 144
- Дициан 230
- Диэтилентриамин 260
- Добавок метод 58 сл.
- Допплера эффект 746
- Дробление 634
- Дуга  
переменного тока 662 сл.  
постоянного тока 661 сл.
- Железо(II) сульфат, как титрант 458
- Железоаммонийсульфат 401
- Жесткость воды  
определение 288  
отбор проб 632
- Закомплексованности функция 245 сл.
- Закон действия масс 37 сл.
- Идентификация  
ионов 371  
методы 25, 537 сл.
- Избирательность реакции 534 сл.
- Извлечения фактор 569 сл.

Излучение  
  антистоксово комбинационное 770  
  стоксово комбинационное 770  
  электромагнитное, поглощение 315 сл.  
*Измайлова Н. А.* теория 91  
Изоморфизм 194  
Изотермия 213  
ИК-спектроскопия 294, 756 сл.  
ИК-спектры, применение 766 сл.  
*Ильковича* уравнение 488, 490  
Иммобилизация 450  
Индиготетрасульфат 396  
Индикаторы 116 сл., 138 сл.  
  внешние 142  
  внутренние 142, 344  
  выбор при титровании 131 сл., 154 сл.  
  двухцветные 144  
  интервал рН изменения окраски 149 сл.  
  классификация 142 сл.  
  люминесцентные 144  
  металлохромные 287 сл.  
  необратимые 143, 391  
  обратимые 143 сл.  
  окислительно-восстановительные 390 сл., 396 сл.  
  показатель титрования 131 сл., 140, 152  
  хемилюминесцентные 144  
Индуктор 387  
Интервал доверительный 70  
Интеграторы электрошные 521  
Интерферометрия 798 сл.  
Интерферометры 799 сл.  
Иод  
  раствор 415  
  как реагент 414  
Иодометрия 390, 411  
  рабочие растворы 415 сл.  
Иониты 604  
«Ионная атмосфера» 41  
Ионная сила растворов 42  
Ионообменники  
  ряды селективности ионов 607  
  синтетические 604  
Ионы  
  «буферные» 228, 229  
  гидратированные, диаметр 43  
*Ирвинга—Вильямса* ряд устойчивости 250 сл.

Искра, генерирование высоковольтной конденсированной 658 сл.  
Испарение 562 сл.  
Испускание, интенсивность 305  
Истирание 634  
Калья  
  бихромат, как групповой реагент 433, 459, 556  
  бромат, рабочие растворы 429 сл.  
  — как реагент 429 сл.  
  гексацаноферрат, как титрант 459  
  гидроксид, как групповой реагент 545 сл.  
  карбонат, как групповой реагент 551  
  роданид, как титрант 458  
  феррицианид, как титрант 458  
Калания руги период 489  
Капельный метод анализа 540 сл.  
Капилляра константа 490  
Карбометры термоэлектрические 34  
Карбонильная группа, определение 821  
Катализаторы, определение концентрации 452 сл.  
Каталиметрический метод анализа 26  
Каталитические методы анализа 29, 372, 444 сл.  
  ферментативные 450 сл.  
Катарометр 618 сл.  
Катод ртутный 233  
Квантовый выход 355 сл.  
Квантометры 650, 654, 680 сл.  
Кинетические методы 29, 445 сл.  
Кислотно-основное титрование 113 сл.  
Кислотно-основные методы анализа 29  
Кислотность 95 сл.  
  константа 98  
Кислотный хром синий К 288  
Кислотный хром темно-синий 288  
Кислоты 85  
  по Бренстеду 88  
  диссоциация 47

## Кислоты

- многоосновные, кривые титрования 275
- определение иодометрическое 424
- сила, действия растворителя 91
- сильные, растворы 96 сл.
- титрование, выбор индикатора 155
- — сильными основаниями 22, 119 сл.
- слабые, определение 22
- растворы 97 сл.
- титрование, выбор индикатора 155 сл.
- — сильными основаниями 121 сл.

Ковача индексы 621

Коллекторы 29, 199 сл., 528 сл.

Коллиматор 657

Колонки хроматографические 595, 618

Колориметрия 292, 294

Колориметры фотоэлектрические 324, 336

Комплексные соединения 235 сл. (см. также Комплексы)

Комплексометрические (комплексиметрические) методы 269

Комплексометрия 273 сл.

Комплексон III 270

Комплексометрические методы 269 сл.  
селективность 270

Комплексометрическое титрование 269 сл.

по методу вытеснения 285 сл.  
обратное 284 сл.

прямое 274 сл.

Комплексоны 237

Комплексообразование  
в анализе металлов 503 сл.

влияние концентрации компонентов 261 сл.

— рН, ионной силы и температуры 261 сл.

Комплексы 235 сл.

аммиачные 258 сл., 265

в анализе титриметрическом 269 сл.

внешнесферные 309

внутрисферные 307

галогенидные 265, 297

## Комплексы

диссоциация в растворах 239 сл.

с неокрашенными лигандами 310

с неорганическими лигандами 237

однороднолигандные 296 сл.  
с переносом заряда 307, 311 сл.

пероксидные 268, 297

разнолигандные 237, 298 сл.

разнометалльные 298 сл.

роданидные 241 сл., 265, 297

содержащие анионы сильных кислот 262 сл.

— — слабых кислот 263 сл.  
устойчивость 239 сл., 247 сл., 255 сл.

фосфатные 268

фторидные 265 сл.

функция образования 245 сл.

цианидные 242

энергия стабилизации кристаллическим полем 253

этилендиаминные 258

Кондуктометрический метод 33

Кондуктометрическое титрование 201

Константа (ы)

автопротолиза 128 сл.

диссоциации кислот и оснований 47

— ступенчатые, соотношения 101 сл.

кислотности 98

концентрационные 242

Мак-Рейнольдса 622 сл.

нестойкости 241, 243 сл.

— ступенчатые 245

основности 98

равновесия 47 сл., 89

— условные 49

термодинамические, связь с концентрационными 242 сл.

устойчивости 47, 239 сл., 243 сл., 278

— истинные 49

— ступенчатые 245

— условная 50

экстракции 568, 570

Контрастность (и)

фактор 687

- Контрастность(и) фотометрических реактивов 312 сл.
- Концентрация 38, 74 сл.  
влияние на потенциал электрода 221  
измерение 627 сл.  
молярная 76
- Концентрирования метод 29  
предварительное 528 сл.  
экстракционное 565
- Координационные соединения 238 (см. также Комплексы)
- Корольки металлические, получение 537 сл.
- Коттона эффект 804
- Краун-эфиры 578
- Крахмал, как реагент 416 сл., 420
- Кремниймолибденовая кислота 398
- Кривые  
вольт-амперные 486  
Гаусса 62 сл.  
дисперсии оптического вращения 804  
дифференциальные 493  
изобарные 213  
нормального распределения погрешности 62 сл.  
обускривания 673  
полярнографические 495 сл.  
распределения 62 сл.  
роста 673  
тензиметрические 213  
термогравиметрические 213 сл.  
титрования 119 сл., 272, 275, 345  
характеристическая эмульсия 677
- Кристаллизация 163, 562, 564  
теория 185 сл.
- Кристаллический фиолетовый 201, 310, 578
- Кристаллического поля теория 250
- Кристаллофосфоры 360
- Кристаллы-анализаторы в рентгенофлуоресцентном анализе 784
- Кристаллы смешанные 195
- F-Критерий 66
- Q-Критерий 67
- Ксенололовый оранжевый 289
- Кулонометрические методы анализа 26, 372, 481, 511 сл.
- Кулонометрическое титрование 517 сл.  
установление точки эквивалентности 520 сл.
- Кулонометрия 29  
косвенная 517 сл.  
при постоянном потенциале 513 сл.  
при постоянной силе тока 516 сл.  
прямая 512 сл.  
способы измерения количества электричества 521 сл.
- Кулонометры 521 сл.
- Кумаровая кислота, pH перехода 144
- Купферон 206
- Кьельдаля метод 814 сл.
- Лакмус 153
- Ламберта закон 319
- Лампы  
полого катода 700 сл.  
шариковые безэлектродные 701
- Ландау диамагнетизм 709
- Лассеня проба 807
- Левшина правило 355
- Ленца закон 707 сл.
- Лиганды 235 сл.  
денатность 239  
неорганические 237, 265 сл.  
размеры 256 сл.  
способность образовывать ковалентные связи 256 сл.
- Линии  
аналитические 669 сл.  
— пары 674 сл.  
— в рентгенофлуоресцентном анализе 781  
спектральные, интенсивность 673 сл.
- Ломкина уравнение 671
- Ломеля закон 649
- Льюиса теория 87
- Люминесцентный анализ 294, 352 сл.  
качественный и количественный 359 сл.
- Люминесценция 29, 352  
выход квантовый и энергетический 355 сл.  
собственная 359

- Люминесценция  
тушение 358 сл.  
— концентрационное 359  
— температурное 358 сл.
- Люминол 145, 366
- Люмогаллон, комплексы 300
- Люцигенин 367
- Магнетизм 704 сл.  
виды 708 сл.
- Магнетометр маятниковый  
712 сл.
- Магний-8-гидроксихинолин, рН  
перехода 144
- Магнитное поле, взаимодейст-  
вие с веществом 704 сл.
- Мак-Рейнольдса константа  
622 сл.
- Макроанализ 541
- Малахитовый зеленый 310
- Маскирование 529 сл.
- Масс-спектр 751 сл.
- Масс-спектральный метод ана-  
лиза 34
- Масс-спектрометр 755
- Масс-спектрометрия 751 сл.
- Матричный эффект 783
- Мембраны нососелективные  
467 сл., 473 сл.
- Менделеева Д. И. химическая  
теория растворов 85 сл.
- Меркуриметрическое титрова-  
ние 269
- Металлфталейн 289
- Металлы  
восстановление катодное  
512 сл.  
выделение электролитическое,  
напряжение 216 сл.  
комплексы с неорганическими  
лигандами 265 сл.  
окисление 513  
осаждение на электродах  
222 сл., 226 сл.  
отбор проб 633  
полярография 501 сл.  
разделение электролитическое  
215, 233 сл.  
электроотрицательные 507 сл.
- Метиловый зеленый 310
- Метиловый красный 146, 153  
рК 149
- Метиловый оранжевый 145,  
150, 153  
рК 149
- Метиловый синий 396
- Метиловый фиолетовый 201,  
310
- Метилосалат, как возникаю-  
щий реагент 212
- Микроанализ 541
- Микрокристаллоскопический  
анализ 539 сл.
- Микрофотометр 676, 682' сл.
- Микроэлектроды 496
- Множитель пересчета (фактор)  
83
- Моль 74 сл.  
масса 75
- Монохроматоры 694
- Мочевина, как реагент 210 сл.
- Мультиплетность 305
- Мурексид 287
- Мышьяк триоксид, как устано-  
вочное вещество 401
- Надежность 70 сл.
- Намагниченность удельная 705
- Напряжений  
ряд 219  
при электролитическом выде-  
лении металлов 216 сл.
- Натрий  
арсенат, как титрант 459  
гидроксид, как групповой  
реагент 545 сл.  
карбонат, как групповой реа-  
гент 551  
— титрование раствором HCl  
116, 124 сл.  
оксалат, как установочное ве-  
щество 401  
сульфид, как титрант 464  
тиосульфат, растворы 417 сл.  
фосфат, как титрант 458  
хлорид, как титрант 458
- Натрий-цинк-уранилацетат 286
- Нафтолы 311
- Нейтрализации метод 22
- Нейтральный красный, рК 149
- Нейтронно-активационный ме-  
тод анализа 32
- Нернста уравнение 221 сл.,  
377 сл.
- Нестойкости константа 241,  
243 сл.
- Нефелометр ФЭК-56-2 334
- Нефелометрический анализ 29,  
201, 294, 346 сл.
- Нефелометрия 29

- Нитроализарин, спектры поглощения 314
- Нитрогруппа, определение 822 сл.
- Нитрозогруппа, определение 822 сл.
- $\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтол 204 сл., 236
- N-Нитрозофенилгидроксиламин, аммонийная соль 206
- Нитроиндикаторы 146
- 5-Нитро-1,10-фенантролинат железа 396
- o-Нитрофенилгидроксиламин 809
- Посители в ГЖХ 621 сл.
- Обмен ионный** 29, 603
- Обнаружение в аналитической химии 521 сл.  
методы 537 сл.
- Образцы, подготовка к анализу 631
- Окисление — восстановление 29  
реакции 25 сл., 369 сл.  
— сопряженные 387 сл.
- Окислители 369
- Окислительно-восстановительное титрование 371, 390 сл.
- Окклюзия 191, 197
- Окраска 307  
интенсивность, метод измерения 327 сл.
- Оксалаты, растворимые, как групповой реагент 556 сл.
- Оксни см. 8-Гидроксихинолин
- Оксинафтойная кислота 311
- 1-Окси-2-нафтойный альдегид 311
- Олова (II) соли, как титрант 459
- Оптические методы анализа 29
- Органические соединения  
анализ 805  
— качественный 805  
— элементный 806 сл.  
определение иодометрическое 427 сл.  
— кулонометрическое 513 сл.  
— перманганатометрическое 409 сл.  
— полярографическое 509 сл.
- Осадители органические 204 сл.
- Осадительное титрование 201
- Осадки 28  
аморфные 187  
— закономерности адсорбции 192 сл.  
в гравиметрическом анализе, требования 207 сл.  
кристаллические 197  
— сосаждение 194 сл.  
растворение 158  
растворимость в воде 158, 170 сл.  
— в кислотах 180 сл.  
— при образовании комплексов с избытком осадителя 178  
— в растворах электролитов 170 сл.  
— расчеты 170, 176  
скрытокристаллические 187
- Осаждение 29, 524 сл.  
из гомогенного раствора 209 сл.  
с коллектором 29  
реакции 158  
скорость 198  
электролитическое 214, 228 сл.
- Ослабитель ступенчатый 687 сл.
- Основания 85  
по Бренстеду 88  
диссоциация 47  
сильные, растворы 96 сл.  
— титрование, выбор индикатора 155  
— сильными кислотами 155 сл.  
слабые, растворы 97 сл.  
— определение 22  
— титрование, выбор индикатора 157
- Основность, константа 98
- Отгонка 29, 563
- Отклонения ( $\epsilon$ )  
нормированные, коэффициенты 72  
среднее квадратичное 63  
стандартное 63
- ПАН** 576
- Панета — Фаянса правило 192
- ПАР 289
- Парамагнетизм 708 сл.
- Парамагнетики 707
- Паранитрофенол 146
- Пары сопряженные кислот и оснований 98

- Перегонка 562  
 Перенапряжение на электроде 220 сл.  
 Перлы, получение 537 сл.  
 Перманганат калия  
 концентрация, установка 401 сл.  
 растворы 393 сл.  
 как титрант 398 сл.  
 Перманганатометрия 390, 398 сл.  
 неорганических веществ 402 сл.  
 определяемые ионы 399  
 органических веществ 402 сл.  
 Пинч-эффект термический 664  
 2,2'-Пиридил 299  
 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол 576  
 4-(2-Пиридилазо)резорцин 289  
 2-Пиридил-N-метилальдимин 311  
 Пирокатехин 311  
 Пироселенистая кислота, диангидрид (ПМДА) 821  
 Пирохимический метод 537  
 Плавка зонная 562, 564  
 Плазматроны 663 сл.  
 Пламена 701  
 окрашивание 537  
 температура 693 сл.  
 Плотность оптическая 315 сл.  
 Погашение раствора 317  
 Поглощение 321  
 атомное 699 сл.  
 интенсивность 305  
 коэффициент молярный 319 сл., 323  
 лолоса, полуширина 301 сл.  
 — ширина естественная 303  
 спектры 301  
 Погрешность (и)  
 анализа 53 сл.  
 индивидуальная 55 сл.  
 инструментальная 55 сл.  
 кривые нормального распределения 62 сл.  
 методические 56  
 систематические 55  
 случайные 55 сл.  
 титрование 130 сл.  
 Показатель водородный 95  
 Поле магнитное 728  
 Политермы 213  
 Полихроматоры 694  
 Полумикроанализ 541  
 Поляриметр (ы)  
 клиновые 803  
 круговой 801 сл.  
 Поляриметрия 800 сл.  
 Полярографический метод анализа 26, 372, 481 сл.  
 чувствительность 508  
 Полярография 29  
 дифференциальная 492  
 — импульсная 501  
 металлов 501 сл.  
 органических соединений 509 сл.  
 переменноточковая 500 сл.  
 Полярографы 497 сл.  
 Порошков растирания метод 537 сл.  
 Послеосаждение 191  
 Потенциал (ы)  
 выделения (или восстановления) 484  
 ионный 247  
 окислительный 369, 372 сл.  
 полувольны 484 сл., 487  
 стандартный 219, 375 сл.  
 формальный 385 сл.  
 Потенциометрический метод анализа 33, 454 сл.  
 Потенциометрическое титрование 33, 201, 455 сл.  
 титранты 457 сл.  
 Потенциометрия 29  
 Потенциостаты 515  
 Почернение фотографической пластинки 677  
 Правильность результата анализа 51, 57 сл.  
 Предел обнаружения 524 сл.  
 Преломления показатель 795 сл.  
 Проба (ы)  
 анализируемая, разложение 642 сл.  
 генеральная 631 сл.  
 лабораторная 52 сл., 633 сл.  
 отбор 18, 52 сл., 631 сл.  
 иервичная 631  
 переводение в раствор 641  
 спектральные 649 сл.  
 Прозрачность материалов для призм 651  
 Произведение (я)  
 активности 164 сл.  
 ионное воды 94 сл., 98  
 растворимости 47, 164 сл.  
 — условные 165

- Промахи 57  
 Проницаемость магнитная 706  
 дисперсия 713 сл.  
 Пропускание 321  
*Пульфриха* рефрактометр 797  
 Пурпурная кислота, аммоний-  
 ная соль 287  
 pH растворов, изменение 526
- Равновесие(я)**  
 протолитическое двойное, кон-  
 станта 89  
*между* раствором и твердой  
 фазой 158  
 фазовые 26 сл.  
 химическое 37 сл.  
 — влияние температуры  
 250 сл.
- Радикалы долгоживущие 722  
 Радиоактивационный метод  
 анализа 32, 785 сл.
- Разбавители**  
 активные 570 сл.  
 инертные 570 сл.
- Разделение**  
 в аналитической химии 524 сл.  
 коэффициент эффективности  
 564  
 методы 29, 562 сл.  
 — осаднения 23  
 — — сероводородом 557  
 — химические 542 сл.  
 — экстракционные 565 сл.
- Разложение электролитическое  
 216 сл.
- Рассеяние**  
 антистоксово когерентное 772  
 комбинационное микрозондо-  
 вое 778  
 — резонансное 772, 774  
 релеевское 769
- Раствор(ы)** 158  
 амфолитов 104 сл.  
 буферные 107 сл.  
 ионная сила 42  
 молярный 76  
 насыщенные 162  
 ненасыщенные 162  
 пересыщенные 162  
 рабочие 22 113 сл.  
 твердые 195  
 теории 85 сл.  
 — апротонные 87  
 титрованные 113
- Растворения теплота  
**Растворимость(и)**  
 влияние комплексобразова-  
 ния 175 сл.  
 в кислотах 180 сл.  
 произведение 47, 164 сл.
- Растворители**  
 автопротолиз 128 сл.  
 амфипротные 92  
 апротонные 91  
 дифференцирующие 92 сл.  
 ионные произведения 128  
 кислые 92  
 неводные 127 сл.  
 — классификация 91 сл.  
 нивелирующие 92  
 основные 92  
 протогенные 92  
 протолитические 91 сл.  
 протофильные 92  
 в хроматографии, элюотроп-  
 ный ряд 600
- Реагенты**  
 аналитические, групповые  
 544 сл.  
 возникающие 209 сл.  
 специфические 535  
 фотометрические, контраст-  
 ность 312 сл.
- Реакции(я)**  
 аналитические 537 сл.  
 избирательность 534 сл.  
 иод-крахмальная 416  
 каталитические 449 \*  
 кислотно-основные 21 сл.,  
 85 сл.  
 комплексообразования 21 сл.,  
 29, 235 сл.  
 образования твердого тела  
 158 сл.  
 окислительно-восстановитель-  
 ные 21, 25 сл., 369 сл.  
 осаднения 158  
 селективность 534 сл.  
 — повышение 529 сл.  
 скорость 440 сл.  
 специфичность 534 сл.  
 умножающие 527  
 хемилюминесцентные, кванто-  
 вый выход 363  
 химические, обратимые 37
- Редуктор 438  
**Резонанс**  
 квадрупольный ядерный  
 742 сл.

- Резонанс  
магнитный ядерный. спектроскопия 727 сл.  
электронный парамагнитный 713 сл.
- Резонансно-ионизационная спектроскопия 648 сл.
- Релаксация магнитная ядерная 738 сл.
- Редя* интерферометр 799
- Рентгеноспектральный анализ 778
- Рентгенофлуоресцентный анализ 32, 778 сл.
- Рентгеноэмиссионный анализ 32
- Рефрактометр 796 сл.
- Рефрактометрия 795 сл.
- Решетка дифракционная 653
- Резкстракция 567
- РКР см. Рассеяние комбинационное резонансное
- Родамины 201
- Салициловая кислота 311
- pH перехода 144
- Светопоглощение 315 сл.  
коэффициент молекулярный 323  
— молярный 319  
характеристика 321 сл.
- Светосила 652 сл.
- Светофильтры 694  
характеристики спектральные 337
- Связи кратные углеродные, оп-ределение 811
- Селективность  
кинетическая 825  
мембран 469  
— коэффициент 469 сл.  
определение фотометрическое 299  
реакций 534 сл.  
— повышение 529 сл.
- Сера  
диоксид, как реагент 436  
обнаружение 807 сл.  
определение 813
- Серебра нитрат, как титрант 458
- Серная кислота, как групповой реагент 554 сл.
- Сероводород, как групповой реагент 436, 557 сл.
- Сила разрешающая 652
- Силикагель, как сорбент 597 сл.
- Силоксен 367
- Сита молекулярные см. Цеолиты
- Смолы хелатные 605
- Совокупность генеральная 63
- Сокристаллизация 191
- Соли  
растворимость 160 сл.  
слабых многоосновных и од-ноосновных кислот, тит-рование сильной кисло-той 124 сл.
- Сольваты 570
- Соосадители 200
- Соосаждение 28, 189 сл., 528  
изоморфное 195 сл.  
использование в аналитиче-ской химии 199 сл.  
методы устранения 197 сл.
- Сорбат 580
- Сорбенты 580  
в газожидкостной хромото-графии 623 сл.  
в гель-проникающей хромото-графии 610  
модифицированные 598
- Сорбция 580
- Созкстракция 566
- Спектр(ы) 645  
вибронные 302  
вращательные 302  
излучения, электромагнитные 293  
инфракрасные 756  
испускания 303  
источники возбуждения 658 сл.  
колебательные 302  
линейчатые 302, 645 сл.  
линий последних 648  
— резонансных 648  
— самопоглощения 649  
молекулярные 303  
поглощения 301 сл., 307  
полосатые 646  
рассеяния комбинационного 770  
электронно-колебательные 302  
электронно-парамагнитного резонанса 720  
электронные 300  
— переноса заряда 306

- Спектр(ы)  
ядерномагнитного резонанса  
731 сл.
- Спектральный анализ 645 сл.  
количественный, вывод основ-  
ного уравнения 680  
эмиссионный 30 сл.
- Спектрограф(ы) 650, 654 сл.  
кварцево-стеклянный авто-  
коллимационный 656 сл.  
кварцевые 655 сл., 666  
со скрещенной оптикой 657 сл.  
стеклянный 656
- Спектроденситометры 614
- Спектрометрия атомно-абсорб-  
ционная 31
- Спектрометры 650  
атомно-абсорбционные 648  
дифракционные 658  
инфракрасные 759 сл.
- Спектрополяриметрический  
анализ 804
- Спектрополяриметрия магнит-  
ная 750
- Спектрополяриметры 804
- Спектроскопия  
абсорбционная 292 сл.  
колебательная 756 сл.  
мессбауэровская 745 сл.  
рассеяния комбинационного  
769 сл.  
— спонтанного 772 сл.  
ядерная γ-резонансная  
745 сл.
- Спектроскопы 650, 654
- Спектрофотометрия 29, 292, 294  
атомно-абсорбционная 703 сл.  
дифференциальная 348 сл.  
— двусторонняя 348  
производная 350 сл.
- Спектрофотометры 329, 338 сл.  
пламенные 694 сл.
- Специфичность реакций 534 сл.
- Сплавления методы 643 сл.
- Сплавы, отбор проб 633
- Стандартные образцы 58
- Статистическая обработка ре-  
зультатов анализа 51 сл.,  
60 сл.
- Стекла, получение 537 сл.
- Стилometry 654
- Стилоскопы 650, 654
- Стиrogели 610
- Ступки для измельчения проб  
634
- Стьюдента* распределение 71
- Сублимация 562 сл.
- Субмикрoанализ 541
- Субультрамикрoанализ 541
- Сульфаты растворимые, как  
групповой реагент 554 сл.
- Сульфoфталены 147
- Суперпарамагнетизм 708
- Счетчик борный 794 сл.
- Таннины 201
- Тарелка теоретическая, эквива-  
лентная, высота (ВЭТТ)  
585, 587
- Термический анализ 213
- Термогравиметрический анализ  
212 сл.  
дериватный 213
- Термокондуктометрический  
анализ 33
- Термохимический анализ 538
- Термоэлектрический анализ 34
- Тестирования метод 629
- Тимолфтален 153  
pK 149
- Тиоацетамид, как осадитель 211
- Тиолы 270, 273  
определение 823
- Тиомочевина, как реагент 236
- Тиоформамид, как осадитель  
211
- Титана(III) соли, как титрант  
459
- Титанометрия 434 сл.
- Титр 81
- Титриметрический анализ 20 сл.,  
24 сл., 29  
вычисления 76
- Титрование  
амперометрическое 201, 207  
выбор индикатора 131 сл.,  
154 сл.  
индикатора, показатель  
131 сл., 140  
кислотно-основное 113 сл.  
комплексометрическое  
269 сл.  
— косвенный метод 286  
— по методу вытеснения 285  
кондуктометрическое 201  
конечная точка 140  
кривые 119 сл., 272, 275  
кулонометрическое 517 сл.  
ртутиметрическое 269  
в неводных растворах 127 сл.

- Титрование**  
 непрямоe 80  
 окислительно-восстановитель-  
 ное 371, 390 сл.  
 осадительное 201  
 на остатку 80  
 погрешность 130 сл.  
 показатель рТ 131 сл., 140,  
 152  
 потенциометрическое 33, 201,  
 455 сл.  
 прямоe 274 сл.  
 точность 130  
 фотометрическое 343 сл.
- Ток**  
 диффузионный 490  
 емкостный 491  
 каталитический 508 сл.  
 конденсаторный 491  
 миграционный 490  
 напряжение 491  
 остаточный 490  
 полярографический 487  
 предельный 486, 490, 508  
 сила, влияние на электролиз  
 225 сл.
- Трансвлияние** 236  
**Триоксифенилфлуорон** 308  
**Триэтилфосфат**, как возникаю-  
 щий реагент 213  
**Турбидиметрический анализ** 29,  
 201, 294, 346 сл.
- Углерод**  
 обнаружение 806  
 определение количественное  
 811 сл.
- Угли активные** 620  
**Удерживание** 628  
 время 584, 587  
 индексы 621  
 объем 584
- Уксусная кислота**  
 титрование NaOH 121 сл.  
 — погрешности 133 сл.
- Ультрамикрoанализ** 541  
**Унитол** 273  
**Уротропин**, как реагент 211 сл.
- Усановича теория** 87  
**Устойчивости константа** 47,  
 239 сл., 243 сл., 278
- Фаза** 26  
 твердая, образование 185 сл.
- Фазовый анализ металлов** 216,  
 805, 824 сл.
- Фазы в хроматографии**  
 неподвижные жидкие в ГЖХ  
 621  
 — ионообменной хроматогра-  
 фии 604 сл.  
 — твердые в ГХ 620 сл.  
 — в ЖХ 596 сл.  
 подвижные в ЖХ 600 сл.  
 — в ионообменной хромато-  
 графии 608
- Фактор пересчета** 83  
**g-Фактор** 715  
**Фарадея**  
 закон 511 сл.  
 метод 711 сл.  
 число 225
- 9,10-Фенантренхинондимин**  
 311  
**1,10-Фенантролин** 299, 311  
**1,10-Фенантролилат железа**  
 396 сл.
- N-Фенилантрапиловая кислота**  
 396, 398
- Фенилфлуорон** 313  
 спектр поглощения 314  
**Феноловый красный** 147  
 рК 149
- Феноафталин** 147, 153  
 рК 149
- Ферменты** 44 8  
**Ферриманетизм** 709  
**Ферроин** 396 сл.  
**Ферромагнетики** 707 сл.
- Физико-химические методы ана-  
 лиза** 29
- Физические методы анализа**  
 29 сл., 645 сл.
- Фика закон** 488  
**Фишера критерий** 66  
**Фишера К. метод** 638 сл.
- Флотация** 528  
**Флуоресценци**  
 выход люминесценции 356  
 рП перехода 144
- Флуоресцентный анализ** 354  
**Флуориметрический анализ** 294  
**Флуориметры** 360 сл.
- Фон** 490  
**Форма гравиметрическая**  
 см. Гравиметрическая фор-  
 ма
- Фотоаквационный анализ**  
 794 сл.
- Фотографические материалы**  
 светочувствительность 678 сл.

- Фотографические материалы чувствительность спектральная 679  
 Фотокolorиметры 329  
 Фотолюминесценция 354  
 Фотометрирование 683 сл.  
 Фотометрический анализ 18 сл., 24, 295 сл.  
   абсолютный метод 341 сл.  
   аппаратура 327 сл.  
   методы 327  
   — косвенные 295 сл.  
   — прямые 295 сл.  
 Фотометрическое титрование 343 сл.  
   безиндикаторное 344  
   с внутренним цветным индикатором 344  
 Фотометрия 29  
   двусторонняя 348 сл.  
   дифференциальная (сравнительная) 348  
   пламенная 30, 647, 693 сл.  
 Фотометры 329  
 Фотонейтронный метод 794  
 Фотоэлектроcolorиметры 330 сл.  
 Фотоэлементы 328  
 Фотоэффект 328 сл.  
 Фталенинкомплексон 289  
 Фталены 147  
 Функциональный анализ 805, 819 сл.  
 Фурье-спектрометр 763  
  
 Хелатные соединения 251, 573 сл., 605 (см. также Комплексы)  
   однороднолигандные 296 сл.  
 Хелатный эффект 258  
 Хемилюминесцентный анализ 363 сл.  
 Хемилюминесценция 145, 363  
 Химические методы анализа 18 сл., 29  
 Хлорина закон 195  
 Хлороводородная кислота как групповой реагент 551 сл., 561  
   титрование NaOH 115, 120  
 Хроматограф газовый 617 сл.  
 Хроматографическая система размывание диффузионное 590  
   — кинетическое 590  
  
 Хроматографическая система — термодинамическое 588 сл.  
   селективность 593 сл.  
   эффективность 587 сл.  
 Хроматографический анализ 28 сл., 580 сл.  
 Хроматография 29, 580 сл.  
   адсорбционная 581  
   на бумаге 614 сл.  
   — виды 615 сл.  
   виды основные 581  
   вытеснительная 581  
   газоадсорбционная (ГАХ) 617  
   газовая 583, 593 сл., 617 сл.  
   — капиллярная 583, 625 сл.  
   газожидкостная (ГЖХ) 583, 617, 621 сл.  
   — температура, выбор и программирование 624  
   газотвердая 617  
   гель-проникающая (ГПХ) 609 сл.  
   жидкостная (ЖХ) 583 сл., 594  
   — высокоэффективная (ВЖХ) 595, 599, 601 сл., 606  
   — — обращенно-фазовая 599, 601 сл.  
   — колоночная (ЖКХ) 595 сл., 606  
   ионообменная 602 сл.  
   колоночная 581  
   — твердожидкостная 599 сл.  
   константа равновесия 584  
   коэффициент емкости 585  
   — равновесного распределения 584  
   молекулярно-ситовая 609 сл.  
   на неполярных сорбентах 599  
   области использования 630 сл.  
   на полярных сорбентах 599  
   распределительная 583  
   тонкослойная 581, 583, 610 сл.  
   фронтальная 581 сл.  
   эксклюзивная 609  
   элюэнтная 581  
 Хромато-масс-спектрометры 629  
 Хроматометрия 433 сл.  
 Хроматы растворимые, как групповой реагент 556  
 Хромоген черный специальный ET-00 288

- Хромометрический метод 517  
 Хромотроповая кислота 311  
 рН перехода 144
- Цементация** 25, 29, 231, 371  
**Цеолиты** 604, 620 сл.  
**Циклогексатриоксен** 367
- Частота измерений** 293  
**Число**  
 волновое 294  
 координационное 239 сл.  
 тарелок теоретических 585,  
 587  
 — — эффективных 593  
*Чугаева* реактив 205, 236
- Щавелевая кислота** 401
- ЭДТА** 270, 273  
 константа устойчивости ус-  
 ловная 278  
 как титрант 279 сл.  
 формы 277  
**Эквивалент** 75  
 молярная масса 76  
**Эквивалентности**  
 точка 113 сл.  
 фактор 75  
**Экстинкция раствора** 317  
**Экстракт** 567  
**Экстракционно-атомноабсорб-  
 ционный метод** 567  
**Экстракционно-нейтроноакти-  
 вационный метод** 567  
**Экстракционно-полярографиче-  
 ский метод** 567  
**Экстракционно-спектральный  
 метод** 567  
**Экстракционно-фотометриче-  
 ский метод** 567  
**Экстракция** 23, 29, 528, 565 сл.  
 константа 570  
 — распределение 568  
 коэффициент 568 сл., 570  
 степень 569 сл.  
 фактор извлечения 569 сл.  
**Электрический слой двойной**  
 491  
**Электрогравиметрический ана-  
 лиз** 26, 201, 214 сл., 371  
**Электрогравиметрия** 29  
**Электрод(ы)**  
 аргентитовый 464  
 водородный 218, 373 сл.
- Электрод(ы)**  
 индикаторные металлические  
 460 сл.  
 — в методах окисления—вос-  
 становления 466 сл.  
 — в потенциометрии 462 сл  
 ионселективные 467 сл.  
 каломельный 479 сл.  
 мембранные 467 сл., 473 сл.  
 — гомогенные 468  
 — жидкие 467 сл., 475 сл.  
 — твердые 467 сл.  
 металлические 218, 374  
 натрий-селективный 472  
 платиновые 496  
 — индифферентный 464  
 потенциал при электролити-  
 ческом выделении метал-  
 лов 216  
 ртутносulfатный 480  
 ртутный капающий 482 сл.,  
 497  
 сернистосеребряный 464  
 сравнения 477 сл.  
 стеклянный 468, 470 сл.  
 хлорсеребряный 464, 480 сл.
- Электродиализ** 223  
**Электролиз**  
 аммиачных растворов 230  
 внутренний 215, 231 сл.  
 напряжение 483 сл.  
 с ртутным катодом 25,  
 233 сл.  
 цианистых растворов 230 сл.  
 щелочных растворов 230  
**Электролитический ключ** 219  
**Электролиты**  
 напряжение разложения 483  
 сильные 163  
 слабые, диссоциация, влияние  
 одноименных ионов 257  
 теория Измайлова Н. А. 91  
**Электронный парамагнитный  
 резонанс** 713 сл.  
*d*-Электроны, конфигурация  
 электронных облаков 252  
**Электрохимические методы ана-  
 лиза** 29  
**Элементный анализ** 805 сл.  
**Элюент** 581  
**Элюирующая способность** 600  
**Эмульсия фотографическая**  
 контрастности фактор 678  
 кривая характеристическая  
 677

ЭПР 713 сл.  
Эриоглюцин А 396  
Эриохром черный Т 288, 290 сл.  
Этилендиаминтетрауксусная  
кислота двунатриевая соль  
см. ЭДТА  
Этилоксалат, как возникающий  
реагент 212  
Эффективность релаксационная,  
коэффициент 740 сл.  
Эшелле 653  
Эшеллеты 653

ЯГР 745 сл.  
Ядерный квадрупольный резо-  
нанс 742 сл.  
Ядерный магнитный резонанс  
727 сл.  
ЯКР 742 сл.  
ЯМР 727 сл.  
Ячейка  
интерферометрическая 763  
электролитическая 496

Учебное пособие

*ПИЛИПЕНКО Анатолий Терентьевич*  
*ПЯТНИЦКИЙ Игорь Владимирович*

**Аналитическая  
химия**

**КНИГА ВТОРАЯ**

Редактор *В. Л. Абрамова*

Художественный редактор *Л. А. Леонтьева*

Технические редакторы *Н. Ю. Белякова, В. М. Скитина*

Корректоры *Н. А. Иванова, М. А. Ивлиева*

ИБ № 2310

Сдано в набор 23.08.89. Подписано в печать 24.01.90. Формат 84×108/32.  
Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.  
Усл. печ. л. 19,32. Усл. кр.-отт. 19,32. Уч.-изд. л. 19,45. Тираж 43 000 экз.  
Заказ 500. Цена 95 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромын-  
ка, 21, корп. 2

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового  
Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга»  
им. Евгении Соколовой Государственного комитета СССР по печати,  
196052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.