

В. П. ВАСИЛЬЕВ

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
специальностей высших учебных
заведений



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1979

ББК 24.4
В19
УДК 543(075)

Рецензенты:
кафедра аналитической химии ЛТИ им. Ленсовета
(зав. кафедрой проф. В. В. Бардин)
и проф. В. Н. Толмачев (Харьковский университет)

Васильев В. П.

В19 Теоретические основы физико-химических методов анализа: Учеб. пособие для студентов вузов. — М.: Высш. школа, 1979. — 184 с., ил.
35 к.

В пособии излагаются теоретические основы наиболее важных, распространенных и перспективных физико-химических методов анализа: эмиссионного спектрального анализа, абсорбционной спектроскопии, люминесцентного анализа, спектроскопии ЯМР, нефелометрии и турбидиметрии, радиометрических методов анализа, кондуктометрии, потенциометрии, полярографии, электролиза и кулонометрии, кинетических методов анализа, хроматографии, масс-спектрального анализа, термометрического титрования.

Рассмотрены принципиальные схемы основных установок и приборов, условия и области применения методов, их достоинства и недостатки, ограничения и другие особенности и характеристики.

После каждой главы приведена литература для углубленного изучения.

В 20506—145
001(01)—79 46—79

1804060000

543

ББК 24.4

Владимир Павлович Васильев

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Редактор В. Н. Бораненкова. Технический редактор Р. С. Родичева. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Художник А. И. Шавард. Корректор С. К. Марченко.

ИБ № 1482

Изд. № Хим—592. Сдано в набор 12.07.78. Подп. в печать 11.01.79. Формат 84×108¹/₃₂. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 9,66 усл. печ. л. 9,49 уч.-изд. л. Тираж 15 000 экз. Зак. № 572. Цена 35 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14
Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

© Издательство «Высшая школа», 1979

ПРЕДИСЛОВИЕ

По физико-химическим методам анализа написано большое количество руководств, пособий и учебников. При многих бесспорных достоинствах этих изданий нельзя не отметить потребность в пособии, в котором с известной полнотой излагались бы теоретические основы наиболее важных и перспективных физико-химических методов анализа.

Существенные трудности в отборе материала для теоретического курса по физико-химическим методам анализа вызываются тем, что основные физические и химические законы и явления уже известны слушателям и есть опасность дублирования других дисциплин. В то же время нельзя говорить только об аналитических применениях какого-либо закона и ничего не сказать о содержании самого закона, о взаимосвязи с другими законами и явлениями и т. д.

Основное внимание в пособии уделяется теории физико-химических методов анализа. Описание аппаратуры, практических приемов анализа и многих лабораторных работ можно найти в рекомендованной литературе, список которой включает учебники и учебные пособия, необходимые при изучении почти каждого раздела курса. Кроме этих источников в конце каждой главы приводится небольшой список дополнительной литературы для углубленного изучения материала.

Автор благодарен рецензентам проф. В. Н. Толмачеву (Харьковский госуниверситет) и сотрудникам кафедры аналитической химии ЛТИ им. Ленсовета (зав. кафедрой проф. В. В. Бардин) за ценные замечания и советы.

С благодарностью будут приняты критические замечания читателей.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Все методы анализа основаны на изучении свойств вещества, связанных с концентрацией определенной зависимостью. В так называемых классических методах аналитической химии (гравиметрическом и титриметрическом анализе) в качестве таких свойств используются масса вещества и объем раствора. Однако вещество обладает совокупностью многих свойств — оно может поглощать и испускать свет, подвергаться радиоактивному распаду и т. п. Использование различных физических и физико-химических свойств вещества в аналитических целях лежит в основе физико-химических методов анализа. Эти методы обладают многими существенными достоинствами (высокая чувствительность, быстрое получение результатов) и по ряду показателей превосходят так называемые классические методы. Чувствительность физико-химических методов анализа позволяет легко проводить определения при содержании компонента 10^{-4} — $10^{-5}\%$ и меньше. Некоторые методы, основанные на измерении радиоактивности, настолько чувствительны, что позволяют считать чуть ли не отдельные атомы вещества. В области малых концентраций классические методы вообще неприменимы и анализ может быть выполнен только физико-химическими методами. В области средних концентраций физико-химические методы анализа успешно конкурируют с классическими методами, так как даже приближенный результат анализа, полученный в течение нескольких минут, нередко является более ценным, чем самые точные данные, полученные через несколько часов или дней.

Наконец, при массовых анализах физико-химические методы более экономичны. Высокая чувствительность и быстрота физико-химических методов анализа, их универсальность, возможность автоматизации и многие другие достоинства открывают перед физико-химическими методами самые широкие перспективы применения их в народном хозяйстве, науке и технике. Исключительное значение имеют эти методы для решения таких важных задач, как улучшение качества продукции и повышение эффективности производства. Эти методы также составляют основу новой, интенсивно развивающейся области химической науки — космической аналитической химии.

Глава I

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого газообразными атомами вещества. Возникновение спектрального анализа как метода определения химического состава вещества относится к 1860 г., когда была опубликована работа Кирхгофа и Бунзена: «Химический анализ с помощью наблюдения спектра». Теория эмиссионной спектроскопии была разработана значительно позднее.

1. Теоретические основы эмиссионной спектроскопии. Спектральные термы

Испускание света атомами происходит за счет изменения энергии атома. Атомы могут обладать только строго определенными дискретными запасами внутренней энергии E_0, E_1, E_2 и т. д. Это означает также, что атомы не могут иметь энергию, промежуточную между E_0 и E_1 или между E_1 и E_2 и т. д. В невозбужденном, т. е. нормальном, состоянии атомы обладают минимальной энергией E_0 . При подведении энергии, например при столкновении с быстролетающими электронами, энергия которых достаточна для возбуждения, атомы возбуждаются, т. е. переходят на более высокий энергетический уровень E_1, E_2 и т. д.

Через очень короткое время ($\sim 10^{-8}$ с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия ΔE излучается в виде светового кванта $h\nu$:

$$\Delta E = h\nu, \quad (1.1)$$

где h — постоянная Планка.

Частота излучения ($\nu, \text{с}^{-1}$) будет определяться соотношением

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{A^*} - E_A}{h} = \frac{E_{A^*}}{h} - \frac{E_A}{h}, \quad (1.2)$$

где E_{A^*} и E_A — энергия атома в возбужденном и нормальном состояниях. Или, характеризуя излучение волновым числом (ν' , см^{-1}),

$$\nu' = \frac{E_{A^*} - E_A}{ch} = \frac{E_{A^*}}{ch} - \frac{E_A}{ch}, \quad (1.3)$$

где c — скорость света. Совокупность излучаемых частот связана с энергетическими состояниями атома.

Энергетическое состояние простейшего одноэлектронного атома водорода определяется энергетическим состоянием его единственного электрона и может быть найдено с помощью уравнения Шредингера. При решении уравнения Шредингера получают набор трех квантовых чисел — главное квантовое число n , побочное квантовое число l и магнитное квантовое число m_l . Необходимое для полной характеристики электрона четвертое квантовое число m_s , называемое спиновым или просто спином, с уравнением Шредингера не связано.

Главное квантовое число n характеризует удаленность электрона от ядра, это номер электронной оболочки. Оболочке K соответствует $n=1$, оболочке L — $n=2$ и т. д. Орбитальное или побочное квантовое число l характеризует подоболочки, из которых состоят оболочки, и орбитальный момент количества движения электрона; оно приближенно определяет и форму электронного облака. При данном главном квантовом числе n побочное квантовое число l может принимать значения $0, 1, 2, \dots, n-1$, всего n значений. В спектроскопии побочное квантовое число принято обозначать буквой:

Численное значение l	0	1	2	3
Символ	s	p	d	f и т. д.

Магнитное квантовое число m_l является проекцией магнитного момента движущегося электрона на направление внешнего магнитного поля. В соответствии с правилами пространственного квантования проекция может принимать только целочисленные значения. При данном l оно принимает значения $0; \pm 1; \dots; \pm l$, всего $(2l+1)$ значений.

Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный момент электрона и принимает значения $1/2$ и $-1/2$.

Полный момент электрона j является геометрической суммой векторов \vec{l} и \vec{s} :

$$j = \vec{l} + \vec{s}, \quad (1.4)$$

j иногда называют внутренним квантовым числом. Например, для d электрона ($l=2$) внутреннее квантовое число равно $j=2+1/2=5/2$ ($s=1/2$) или $j=2-1/2=3/2$ ($s=-1/2$). В одноэлектронном атоме водорода энергетическое состояние электрона полностью определяется величиной главного квантового числа n . Решение уравнения Шредингера для такой системы приводит к следующему выражению для энергии электрона:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}. \quad (1.5)$$

Подставляя его в (1.2) и (1.3), получаем

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right) = R' \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right), \quad (1.6)$$

$$\nu' = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right) = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right), \quad (1.7)$$

где n_1 и n_* — главное квантовое число электрона в основном и возбужденном состояниях атома соответственно; R — константа Ридберга, объединяющая фундаментальные физические постоянные.

Уравнения (1.6) — (1.7) сыграли большую роль в развитии теории атомных спектров и теории строения вещества. Впервые соотношение типа (1.7) было получено в 1885 г. Бальмером как чисто эмпирическое. Длины волн известных тогда четырех линий в спектре водорода описывались формулой Бальмера с очень высокой точностью. Уже это наводило на мысль, что формула Бальмера является не просто эмпирическим соотношением, а скорее отражением какого-то еще неизвестного закона природы. Теоретическое значение константы Ридберга впервые было получено Бором в 1913 г. на основании предложенной им знаменитой модели атома, в которой постулировались квантовые уровни энергии электрона. В настоящее время формулы (1.6) и (1.7) получаются как следствие квантовомеханических представлений, опирающихся на уравнение Шредингера.

Волновое число спектральной линии в соответствии с (I.7) может быть представлено разностью двух величин:

$$\nu' = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_*^2}. \quad (\text{I.8})$$

Эти величины получили название спектральных термов T :

$$T_{1(n_1)} = R/n_1^2; \quad T_{*(n_*)} = R/n_*^2. \quad (\text{I.9})$$

Следовательно,

$$\nu = T_{1(n_1)} - T_{*(n_*)}. \quad (\text{I.10})$$

Термы атома водорода могут быть непосредственно вычислены по соотношениям (I.9).

Приняв в (I.9), например, $n_1=1$, получим $T_{1(n_1=1)} = R/1 = 109678,76 \text{ см}^{-1}$.

Если принять $n_1=2$, а $n_* \geq 3$, то получим частоты линий, образующих серию Бальмера; при $n_1=3$ и $n_* \geq 4$ — серию Пашена и т. д. Такими сериальными формулами полностью описывается спектр атомарного водорода, а при учете заряда ядра также спектры других одноэлектронных частиц — ионизированного гелия He^+ , дважды ионизированного лития Li^{2+} , иона Be^{3+} и др.

С учетом заряда ядра z формула (I.8) принимает вид

$$\nu' = \frac{z^2 R}{n_1^2} - \frac{z^2 R}{n_*^2}. \quad (\text{I.11})$$

Однако в атомах и ионах, содержащих более одного электрона, взаимодействие частиц имеет более сложный характер и расчеты по формуле (I.11) уже не дают вполне удовлетворительных результатов. Ридберг показал, что спектральные термы атомов щелочных металлов могут быть выражены формулой

$$T_{(n)} = Rz^2/(n + \Delta)^2. \quad (\text{I.12})$$

Поправка Δ зависит от побочного квантового числа, сумму $(n + \Delta)$ иногда называют эффективным квантовым числом. С увеличением числа внешних электронов формула усложнялась.

Взаимодействие электронов в атомах элементов с небольшим порядковым номером (30—35 и меньше) приводит к тому, что энергетическое состояние такого атома

может быть охарактеризовано суммарным орбитальным моментом и суммарным спином. Поскольку магнитные моменты пропорциональны соответствующим квантовым числам, можно говорить о суммарном орбитальном и суммарном спиновом квантовых числах атома. Для их обозначения применяются те же, но не строчные, а прописные буквы латинского алфавита, какие используются для обозначения квантовых чисел отдельных электронов. Так, при общем обозначении орбитального квантового числа атома пишут L (вместо l для отдельного электрона), при $L=0$ квантовое число обозначают буквой S , при $L=1$ — буквой P , при $L=2$ — буквой D и т. д. Суммарный спин атома обозначается прописной буквой S .

Группа энергетических состояний, характеризуемая одними и теми же величинами L и S , имеет близкую энергию и образует один терм. В этом смысле и употребляется термин *терм* в современной спектральной систематике. При записи символа термина прежде всего указывают его основную характеристику — квантовое число суммарного орбитального момента L . Слева в виде верхнего индекса у символа термина записывается его мультиплетность, показывающая число близких по энергии состояний, которые образуют данный терм. Мультиплетность M равна

$$M = 2S + 1, \quad (I.13)$$

где S — суммарный спин атома.

Очевидно, мультиплетность на единицу превышает число неспаренных электронов в атоме. Термы с $M=1$ называют одиночными или синглетными, термы с $M=2$ — двойными или дублетными и т. д. Например, терм 2D называют как дублет D . Отдельные компоненты термина $L+S$; $L+S-1$; ...; $L-S$ записываются в виде правого нижнего индекса термина. Если, например, суммарный спин какого-либо атома или иона равен 1 ($S=1$), а суммарный орбитальный момент равен 3 ($L=3$), то символ термина имеет вид ${}^3F_{3,2,1}$ (триплет F).

У замкнутых электронных оболочек векторы L , S и J равны нулю, что существенно упрощает суммирование, однако полный вывод системы термов для данной электронной конфигурации остается довольно трудоемким. Терм основного состояния обычно определяют, пользуясь правилами Хунда:

1. Основное, т. е. низшее, энергетическое состояние

имеет наибольшее значение суммарного спина (мультиплетности).

2. Среди термов с максимальной мультиплетностью низшим является тот, у которого наибольшее значение L .

3. Низшим компонентом мультиплетта будет $J=L-S$, если уровень заполнен меньше, чем наполовину, и $J=L+S$, если он заполнен больше, чем наполовину.

Вывод системы термов для заданной электронной конфигурации имеет очень большое значение в теоретической спектроскопии.

Каждая спектральная линия отражает переход электрона с одного энергетического уровня на другой и волновое число любой спектральной линии может быть представлено как разность термов. Однако не любая комбинация термов соответствует реально наблюдаемой спектральной линии. Существуют определенные *правила отбора*, указывающие, какие комбинации термов возможны и какие невозможны. Эти правила имеют квантовомеханическое обоснование. Переходы, возможные по этим правилам, называются разрешенными, а невозможные — запрещенными. Основные правила отбора:

1. Разрешены переходы, при которых терм меняется на единицу, т. е. разрешены, например, $P-S$ - или $D-P$ -переходы, но не разрешены переходы $P-P$, $D-D$ или $S-D$.

2. Внутреннее квантовое число J может меняться только на ± 1 или совсем не меняться. Запрещены переходы, при которых $\Delta J = \pm 2$.

3. Разрешены переходы без изменения мультиплетности.

Найдем разрешенные переходы, например, в атоме натрия, имеющем электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Первые две оболочки ($n=1$; $n=2$) в атоме натрия заполнены полностью, и поэтому его термы будут определяться единственным электроном, который в основном состоянии находится на уровне $3s$. Терм этой конфигурации, очевидно, будет ${}^2S_{1/2}$. Дублет здесь показывает формальную мультиплетность, в действительности же все термы S являются одиночными (синглетными). При возбуждении атома натрия электрон с уровня $3s$ будет переходить на уровни p , d и т. д. и термами атома в возбужденном состоянии, очевидно, будут ${}^2P_{1/2, 3/2}$; ${}^2D_{3/2, 5/2}$ и т. д. Энергетические уровни Na графически представлены на рис. 1, где также показаны некоторые из разрешенных перехо-

дов. Линии, соответствующие переходам $P-S$, двойные, так как при этих переходах комбинируют двойные и одиночные термы ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$; ${}^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$. В первом из этих переходов $\Delta J=1$, а во втором $\Delta J=0$. Запрет по мультиплетности не нарушается, так как формальная мультиплетность терма S в данном случае остается равной 2. Несколько сложнее переходы $D-P$ (рис. 2). Термы ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$ очень близки; в спектре появляются дублеты, соответствующие переходам ${}^2D_{3/2, 5/2} - {}^2P_{3/2}$ и ${}^2D_{3/2} - {}^2P_{1/2}$.

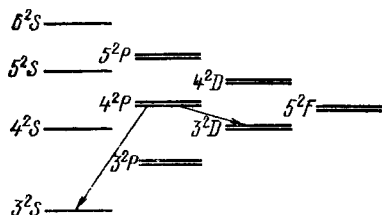


Рис. 1. Энергетические уровни (термы) атома натрия

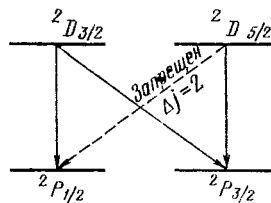


Рис. 2. Схема $D-P$ -переходов в атоме натрия

В приборах высокого разрешения можно обнаружить триплет, так как появляется линия, соответствующая переходу ${}^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}$, сливающаяся ранее с линией ${}^2D_{5/2} - {}^2P_{3/2}$. Переход ${}^2D_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ запрещен, так как $\Delta J=2$. Наиболее яркой в спектре будет линия, отвечающая переходу с первого возбужденного уровня на основной. Линию, отвечающую этому переходу, называют *резонансной*. Например, у натрия резонансными являются переходы $3^2P_{1/2} - 3^2S_{1/2}$ и $3^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$, им отвечают линии с длиной волны $5889,96\text{Å}$ и $5895,93\text{Å}$. Это излучение, в частности, окрашивает пламя горелки в желтый цвет при введении солей натрия.

С уменьшением вероятности перехода интенсивность линий уменьшается, поэтому в спектре любого элемента можно видеть линии различной интенсивности. В спектральных таблицах относительную интенсивность линий обычно характеризуют произвольными визуальными оценками в 10- или 100-балльной шкале.

Изоэлектронные атомы дают сходные спектры, поэтому можно говорить, например, о спектрах щелочных или спектрах щелочноземельных металлов. Сходство проявляется в наличии в спектрах родственных элементов оди-

наковых групп линий (например, дублетов в случае щелочных металлов).

Спектр атома любого элемента существенно отличается от спектра его иона в связи с изменением числа оптических электронов при ионизации. Поэтому в таблицах спектральных линий рядом с символом химического элемента приводят римскую цифру, по которой можно судить о кратности ионизации атома. Цифра I относится к нейтральному атому (например, NaI относится к Na), цифра II — к однократно ионизированному атому (NaII относится к Na^+) и т. д.

2. Основные узлы спектральных приборов

В настоящее время известны десятки приборов, предназначенных для получения эмиссионных спектров — различные спектрографы, стилометры, стилоскопы и т. д. В этих приборах используются различные оптические свойства светового излучения, они имеют существенно разные эксплуатационные характеристики, разное конструктивное оформление и т. д. Однако каждый из спектральных приборов имеет следующие основные узлы: источник возбуждения; диспергирующий элемент; рецептор (приемник света).

Кроме того, в любом спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей и т. д.

1. Источник возбуждения. Источники возбуждения переводят пробу из конденсированной фазы в парообразную и возбуждают вещество в парообразной фазе. В большинстве источников возбуждения эти функции совмещаются, однако в некоторых случаях применяют два устройства: одно для получения газовой фазы, другое — для возбуждения. При анализе, например, биологических объектов или некоторых изделий металлургической промышленности, когда особый интерес вызывает локальный анализ, для перевода избранного участка пробы в парообразное состояние с успехом используется лазерная техника. Возбуждение атомов происходит главным образом при столкновении с быстролетающими частицами, чаще всего электронами.

Источник возбуждения должен обеспечивать необходимую яркость спектра и быть достаточно стабильным.

Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили пламя, дуга и искра.

Пламя. Это исторически первый, известный еще со времен Бунзена и Кирхгофа источник света в спектральном анализе. В связи с появлением электрических источников возбуждения интерес к пламени упал и лишь в последние годы вновь возродился.

Пламя дает достаточно яркий и стабильный спектр. Последнее обстоятельство в сочетании с простотой регулировки и надежностью работы пламенных источников обусловило, по сути дела, второе рождение пламенно-фотометрических методов, применяемых очень широко. Возбуждение спектров в пламени имеет в основном термический характер. В пламени обычной газовой горелки температура составляет $\sim 900^{\circ}\text{C}$. Смесь водорода с кислородом дает 2800°C , ацетилена с кислородом — около 3000°C . С помощью пламенных источников определяют 20—25 элементов (Mg, Cu, Mn, Tl, щелочные элементы, щелочноземельные и т. д.). Некоторая ограниченность пламени как источника возбуждения нередко становится его достоинством, так как в пламени не возбуждаются так называемые трудновозбудимые элементы и общая картина спектра является более простой, чем при возбуждении в дуге или искре.

Дуга. Электрическая дуга — это разряд при сравнительно большой силе тока (5—7 А) и небольшом напряжении (50—80 В). Разряд пропускают между электродами из анализируемого образца или между образцом и электродом, не содержащим определяемых элементов. Температура дуги составляет $5000\text{--}6000^{\circ}\text{C}$, а в угольных электродах до 7000°C . В дуге удается получить спектр почти всех элементов. Для обеспечения непрерывности горения и стабилизации процесса разряда применяют специальные дуговые генераторы. Яркость дугового спектра достаточно велика, а иногда чрезмерна, поэтому в некоторых случаях является недостатком, так как значительно увеличивает фон. Сравнительно малая воспроизводимость условий возбуждения в дуге ограничивает применение дуговых спектров в основном качественным или полуколичественным анализом. Существенным недостатком дуги является также значительное разрушение анализируемого образца.

Искра. Для получения искры используются специальные искровые генераторы. Принципиальная схема гене-

ратора (рис. 3) включает вторичную обмотку повышающего трансформатора 1, которая присоединяется параллельно к емкости 2 и последовательно к катушке самоиндукции 3 и искровому промежутку 4. При горении искры развивается температура 7000 — 10 000°C и происходит возбуждение всех элементов. В случае необходимости температура искры может быть повышена до 12 000°C и выше.

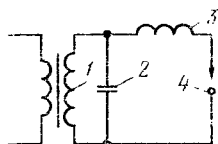


Рис. 3. Принципиальная схема искрового генератора

Яркость искрового спектра недостаточна для визуального анализа. Основное достоинство искры составляет большая стабильность условий разряда и, следовательно, стабильность условий возбуждения, столь необходимая в количественном анализе. Работа с искрой практически не вызывает разрушения образца, что выгодно отличает искру от дуги.

2. Диспергирующий элемент. Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр. Это наиболее важная часть спектрального прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности. В качестве диспергирующего элемента используют призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства. Наибольшее распространение в аналитической практике получили призмные спектральные приборы, хотя в последние годы резко возрос выпуск приборов с дифракционной решеткой.

Призмы для спектральных аппаратов изготовляют из стекла или кварца, так как эти материалы достаточно прозрачны в широкой области длин волн. Стекланные призмы дешевле кварцевых и имеют более высокую угловую дисперсию по сравнению с кварцевыми, поэтому для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра обычно применяют только стекланные призмы. Для исследования УФ области спектра применяется кварц.

Дифракционные решетки в качестве диспергирующего элемента имеют существенные достоинства. Дисперсия света в дифракционной решетке не зависит от длины волны. Разрешающая способность решетки значительно выше, чем призмы. Спектральный интервал, доступный для исследования, достаточно широк (от 200 до 1000 нм).

3. Приемники света (рецепторы). В качестве приемников света используют глаз, фотопластинки и фотоэлементы.

Человеческий глаз. Возможности глаза как измерительного прибора весьма ограничены, так как глаз чувствителен к свету в области спектра примерно от 400 до 700 нм.

Разность или отношение интенсивностей световых потоков глаз оценивает очень приближенно. С достаточной

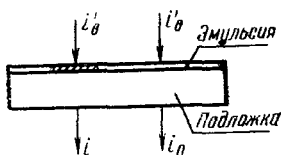


Рис. 4. Фотопластинка

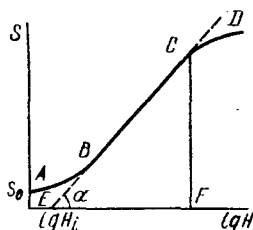


Рис. 5. Характеристическая кривая фотопластинки

точностью он устанавливает лишь равенство интенсивностей световых потоков одного цвета. На этом свойстве глаза основаны все приемы визуальной фотометрии.

Фотопластинка. Действие света на фотопластинку характеризуется экспозицией или количеством освещения H , которое приближенно определяется формулой

$$H = Et, \quad (I.14)$$

где E — освещенность, t — время освещения. Под действием света на фотопластинке образуется скрытое изображение, которое проявляют, а затем закрепляют (фиксируют). Пусть на проявленную и закрепленную фотопластинку (рис. 4) падает свет интенсивностью i'_0 . Если i и i_0 — интенсивность света, прошедшего, соответственно, через затемненный (засвеченный) участок фотопластинки и через незасвеченный, то почернение S равно:

$$S = \lg \frac{i_0}{i}. \quad (I.15)$$

Зависимость почернения от количества освещения изображается характеристической кривой фотопластинки

(рис. 5). Участок AB называют областью недодержек, участок CD — областью передержек. На участке BC , называемом областью нормальных почернений, величина почернения линейно зависит от логарифма экспозиции.

Из геометрических соображений можно записать

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{CF}{EF} = \frac{S}{\lg H - \lg H_i} = \gamma. \quad (I.16)$$

Коэффициент γ называют фактором контрастности. В эмиссионной спектроскопии используют контрастные фотопластинки, так как чем выше фактор контрастности γ , тем большее почернение будет вызвать одно и то же количество освещения.

Для прямолинейного участка характеристической кривой в соответствии с уравнением (I.16) получаем

$$S = \gamma \lg H - \gamma \lg H_i \quad (I.17)$$

или, так как γ и H_i для данной пластинки постоянны:

$$S = \gamma \lg H - i. \quad (I.18)$$

Подстановка в (I.18) значения H из (I.14) дает

$$S = \gamma \lg Et - i. \quad (I.19)$$

Это основное уравнение фотопластинки. Почернение в действительности определяется несколько более сложным выражением, чем (I.19). Однако для решения задач спектрального анализа обычно используют уравнение (I.19).

Обычные фотопластинки имеют чувствительность в спектральном интервале от 230 до 500 нм. В более широкой спектральной области (от короткого ультрафиолета до 1000 нм) применяются так называемые сенсibilизированные пластинки.

К основным достоинствам фотопластинок как приемников излучения относят их достаточно широкий спектральный интервал, документальность анализа и возможность проверить содержание различных элементов в пробе даже спустя длительное время после снятия спектров, включая и те элементы, которые ранее не определялись.

Одним из основных недостатков фотопластинок является неравномерность их эмульсии, представляющая дополнительный источник погрешности анализа.

Фотоэлементы. Фотоэлементами называют устройства, преобразующие световую энергию в электрическую.

Действие фотоэлементов основано на использовании фотоэффекта. Различают внешний и внутренний фотоэффект. При внешнем фотоэффекте поглощение света приводит к отрыву электрона с облучаемой поверхности. Внутренний фотоэффект характеризуется увеличением электрической проводимости вещества под действием света. Если внутренний фотоэффект проявляется вблизи граничного слоя между двумя полупроводниками или

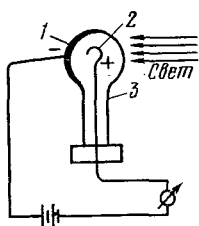


Рис. 6. Фотоэлемент с внешним фотоэффектом

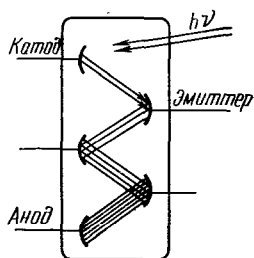


Рис. 7. Фотоумножитель

полупроводником и металлом, его иногда выделяют в особый вид фотоэффекта и называют фотогальваническим эффектом или эффектом запорного (запирающего) слоя.

Фотоэлемент с внешним фотоэффектом (рис. 6) состоит из фотокатода 1 и анода 2, помещенных в стеклянную колбу 3. При действии света на катод (обычно кислородно-цезиевый или сурьмяно-цезиевый) из него вырываются электроны, которые, попадая на анод, замыкают цепь — гальванометр показывает наличие тока. Фотоэлементы с внешним фотоэффектом чувствительны в широкой области спектра, имеют линейную световую характеристику и практически безынерционны. Чувствительность их невысока, однако большое внутреннее сопротивление позволяет включать эти фотоэлементы в усилительные схемы. Среди недостатков у элементов этого типа необходимо отметить наличие темнового тока, хрупкость конструкции.

Более чувствительными приемниками света являются фотоумножители (рис. 7), действие которых основано на

внешнем фотоэффекте и вторичной электронной эмиссии. Фотоумножители дают усиление в 10^5 — 10^6 раз. Они нашли широкое применение в измерительной технике, в телевидении, передачах из космоса, при исследовании ядерных и космических излучений и других областях науки и техники.

В фотоэлементах с запирающим слоем используются внутренний фотоэффект полупроводника и вентильный эффект запирающего (запорного) слоя, который образуется на границе между полупроводником и металлом

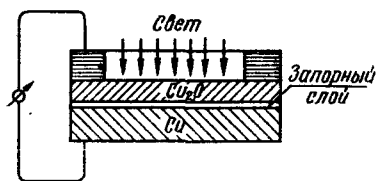


Рис. 8. Фотоэлемент с запирающим слоем

или между двумя полупроводниками. Запорный слой пропускает электроны практически лишь в одном направлении и не пропускает в другом. Например, в купроксном фотоэлементе (рис. 8) электроны, находящиеся в оксиде меди (I), под дей-

ствием света возбуждаются и через запирающий слой проходят в медь. Обратному переходу электронов запирающий слой препятствует. Это приводит к тому, что медь заряжается отрицательно, а оксид — положительно. При замыкании такой системы во внешней цепи появляется ток. Характерным свойством фотоэлементов с запирающим слоем является возникновение тока под действием света без участия постороннего источника напряжения. Достоинствами фотоэлементов с запирающим слоем являются высокая чувствительность, безынерционность, широкий спектральный интервал и простота конструкции. Основные недостатки: нелинейность световой характеристики и заметная температурная зависимость фототока.

Уже эта краткая характеристика основных узлов приборов эмиссионной спектроскопии показывает, что конструкция спектральных приборов может быть весьма разнообразной. Существующие конструкции различаются по типу диспергирующего элемента, способу регистрации спектра и т. д.

В различных стилометрах и стилоскопах (например, типа СТ-11) диспергирующим элементом являются стеклянные призмы, приемником света служит глаз наблюдателя, в полуавтоматических стилометрах ФЭС-1 применяется фотоэлектрическая регистрация спектра.

Наиболее широко распространенными приборами спектрально-аналитических лабораторий являются кварцевые спектрографы ИСП-22 и ИСП-28, позволяющие фотографировать спектры в области длин волн 200—600 нм. Модификацией ИСП-28 является спектрограф ИСП-30, имеющий реле времени и некоторые другие дополнительные устройства. В последнее время возрос выпуск приборов с дифракционной решеткой в качестве диспергирующего элемента и фотографической или фотоэлектрической регистрацией спектра (ДФС-13, ДФС-10М и др.). Существенным достоинством фотоэлектрических приборов является высокий темп получения результатов при сохранении точности. Так, с помощью квантометра ДФС-10М определяют 11 элементов в одном образце за 6—8 мин.

3. Качественный спектральный анализ

Основой качественного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линии. Однако общее число линий в спектре многих элементов очень велико и достигает нескольких сотен и тысяч (например, у тория известно свыше 2500 линий, у урана более 5000 и т. д.). Нет необходимости, конечно, определять длины волн всех спектральных линий в спектре пробы. Для целей качественного анализа необходимо установить наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических или *последних* линий.

При уменьшении содержания элемента в пробе интенсивность линий этого элемента в спектре пробы будет уменьшаться, некоторые линии исчезнут и число линий уменьшится. При какой-то очень малой концентрации останется всего несколько линий, которые исчезают последними (рис. 9). Это и есть последние линии, по которым обычно проводится качественный анализ. Последние линии хорошо изучены, их длины волн и интенсивности можно найти в специальных таблицах и спектральных атласах. Это обычно резонансные линии. В таблицах их часто отмечают индексами U_1 , U_2 и т. д., или V_1 , V_2 и т. д.

Индекс U_1 показывает, что при возбуждении спектра в дуге эта линия исчезает последней, линия с индексом U_2 исчезает предпоследней и т. д. Индексы V_1, V_2 и т. д. относятся к этой же последовательности исчезновения линий в искровом спектре. Однако в зависимости от условий возбуждения и состава пробы она может несколько изменяться.

Расшифровывают спектры и определяют длину волны спектральных линий с помощью спектров сравнения, чаще всего спектра железа, имеющего характерные группы линий в разных областях длин волн. Спектр анализируемого вещества обычно фотографируют над спектром железа. Для определения длины волны неизвестной линии измеряют расстояние от этой линии до ближайших к ней слева и справа линий спектра железа, длины

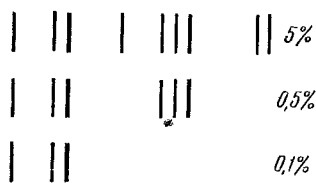


Рис. 9. Участок спектра при убывающем содержании элемента

волн которых точно известны, и рассчитывают интересующую величину по интерполяционным формулам, считая, что в узком спектральном интервале дисперсия прибора остается постоянной.

Расстояние между линиями можно измерить, например, с помощью измерительного микроскопа МИР-12 или компаратора. При проведении качественного спектрального анализа часто пользуются специальными планшетами, на которых нанесены аналитические линии. Совмещая изображение спектра пробы, полученное, например, с помощью спектропроектора ПС-18 с линиями планшета, сразу получают предварительную информацию о качественном составе образца. Однако определения длины волны или совмещения на планшете еще недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод о принадлежности данной линии какому-либо элементу, — здесь необходимо дополнительное исследование по идентификации спектральной линии.

Если отсутствие последней линии определяемого элемента в спектре гарантирует отсутствие других линий этого элемента, то наличие линии с длиной волны, характерной для последней линии какого-либо элемента, еще не означает, что линия действительно принадлежит именно этому элементу и, следовательно, элемент присут-

ствуется в пробе. Основной причиной ошибок является так называемое наложение спектральных линий, связанное с недостаточной дисперсией рядовых спектральных приборов. Таблицы спектральных линий показывают, например, что длина волны последней линии почти любого элемента в пределах $\pm 0,5 \text{ \AA}$ совпадает с длиной волны линий многих других элементов. Часть элементов почти всегда можно исключить, основываясь на данных о происхождении пробы или имея в виду интенсивность линии и условия возбуждения. Однако и после этого нередко остается несколько элементов, которым эту линию можно приписать. Окончательную идентификацию производят, проверяя последние линии всех «подозреваемых» элементов. Если, например, линия может принадлежать Си или Сг, а последней линии Сг в пробе нет, то ясно, что анализируемая линия принадлежит не Сг. Для получения надежного результата необходим контроль по нескольким линиям.

Спектральным анализом качественно можно определить более 80 элементов. Чувствительность качественного спектрального анализа колеблется для разных элементов в очень широких пределах — от 10^{-2} (Hg, Os, U и др.) до $10^{-5}\%$ (Na, B, Bi и др.). Следует отметить, что отсутствие линии какого-либо элемента в спектре означает лишь, что его концентрация в пробе меньше чувствительности данной спектральной линии или, как говорят, меньше его предела обнаружения. В связи с большой чувствительностью спектрального анализа нередко перекрывают те или иные элементы, попавшие в пробу в результате случайных загрязнений.

4. Количественный спектральный анализ

Увеличение интенсивности спектральных линий при увеличении содержания элемента в пробе было замечено уже в первых работах по эмиссионной спектроскопии. Однако попытки использовать эту зависимость в целях количественного определения долгое время оставались безуспешными. Одной из основных причин неудач была недостаточная стабильность условий возбуждения. Интенсивность спектральной линии определяется количеством возбужденных атомов в источнике возбуждения, которое зависит не только от концентрации элемента в пробе, но и от условий возбуждения. Перевод компонентов

твердой пробы в плазму связан с протеканием процессов, не всегда поддающихся достаточному контролю (плавление, испарение, возгонка и др.). На состав плазмы оказывают влияние температуры и теплоты плавления компонентов пробы, их коэффициенты диффузии, температура источника возбуждения и многие другие факторы. Недостаточная стабильность условий возбуждения вызывала изменения в составе плазмы и количестве возбужденных атомов, что в свою очередь, приводило к изменению интенсивности спектральных линий и как следствие к различным результатам анализа.

Интенсивность спектральной линии I_k приближенно определяется выражением

$$I_k = N_k A_k h \nu_k, \quad (1.20)$$

где N_k — число атомов в возбужденном состоянии k ; A_k — вероятность перехода из возбужденного состояния k в состояние r ; ν_k — частота, соответствующая этому переходу; h — постоянная Планка.

Концентрация возбужденных атомов N_k определяется совокупностью процессов возбуждения уровня k и перехода с уровня k на уровень r . Строгий расчет этих процессов практически невозможен, так как необходимы данные о концентрации электронов в плазме, их распределении по скоростям и т. д.

Расчеты упрощаются в случае термически равновесной плазмы. При этом распределение атомов по степеням возбуждения будет определяться законом Больцмана:

$$N_k = N \frac{g_k}{g_0} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right), \quad (1.21)$$

где N — число атомов в плазме; g_k и g_0 — статистические веса возбужденного и нормального состояния; E_k — энергия возбуждения k -того уровня.

При сочетании (1.20) и (1.21) получаем

$$I_k = N A_k \frac{g_k}{g_0} h \nu_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right). \quad (1.22)$$

Как видно, при $E_k \approx kT$, а это наиболее часто встречающийся случай в практике эмиссионной спектроскопии, интенсивность спектральной линии будет весьма существенно зависеть от температуры. Наличие этой за-

висимости и было одной из основных причин неудач количественной спектроскопии в начальный период развития.

При постоянстве температуры и других условий возбуждения уравнение (I.22) переходит в

$$I_k = DN, \quad (I.23)$$

где D объединяет в уравнении (I.22) все сомножители, кроме N .

Если режим работы источника возбуждения достаточно стабилен и скорость подачи вещества в плазму постоянна, наступает некоторое стационарное состояние, при котором количество атомов элемента в плазме оказывается пропорциональным концентрации этого элемента в пробе:

$$N = aC, \quad (I.24)$$

где C — концентрация в пробе; a — коэффициент пропорциональности. Учитывая (I.23) и (I.24), получаем

$$I_k = DaC. \quad (I.25)$$

Однако не все кванты, испускаемые возбужденными частицами, достигают приемника света. Квант света может быть поглощен невозбужденным атомом и таким образом может не дойти до приемника излучения. Это так называемое самопоглощение. С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает и уравнение (I.25) усложняется.

Концентрационные зависимости, наблюдаемые на опыте, хорошо описываются уравнением Ломакина:

$$I = aC^b, \quad (I.26)$$

где a зависит от режима работы источника возбуждения, его стабильности, температуры и т. д.; b — коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами.

При логарифмировании (I.26) получаем

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (I.27)$$

Коэффициент самопоглощения b зависит от концентрации, однако в некотором, иногда довольно широком интервале концентраций он остается постоянным.

Меньше всего явления самопоглощения сказываются на спектральных линиях, обусловленных переходами

между высшими уровнями. Поэтому такие линии выбираются при анализе проб с большим содержанием определяемого элемента. При определении малых содержаний, как правило, выбирают последние линии, так как с уменьшением концентрации уменьшается и самопоглощение.

В практике количественного спектрального анализа обычно используют интенсивность не отдельной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам. Такая методика позволяет снизить требования к постоянству условий возбуждения и регистрации спектров.

В начальный период развития методов количественного спектрального анализа, когда еще не было стабильных источников возбуждения, использование относительных интенсивностей практически было единственным путем получения воспроизводимых результатов.

Линию определяемого элемента обычно называют аналитической линией, и ее интенсивность обозначают как I_a или называют линией примеси $I_{пр}$. Вторую линию часто называют линией сравнения и обозначают ее интенсивность как I_c или, если линия принадлежит основному компоненту пробы (основе), называют линией основы $I_{осн}$. При анализе, например, сталей, это бывает линия спектра железа. Иногда в пробу вводят специальный элемент (внутренний стандарт), линию которого используют в качестве линии сравнения.

Запишем уравнение Ломакина для аналитической линии и линии сравнения (линии основы):

$$I_a = a' C^b, \quad I_{осн} = a'' C_{осн}^b$$

и возьмем их отношение

$$\frac{I_a}{I_{осн}} = \frac{a'}{a'' C_{осн}^b} C^b = a C^b. \quad (I.28)$$

Уравнение (I.28) показывает, что отношение интенсивностей также пропорционально концентрации элемента в пробе. При выборе этих линий руководствуются рядом требований к энергии возбуждения спектральных линий, их длинам волн и интенсивностям. Выполнение этих требований существенно уменьшает зависимость интенсивности от условий возбуждения.

Согласно уравнению (1.22) интенсивность аналитической линии равна

$$I_a = N_a A_{ia} \frac{g_i}{g_0} h\nu_a \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (1.29)$$

Аналогично выражается интенсивность линии сравнения

$$I_c = N_c A_{kc} \frac{g'_k}{g'_0} h\nu_c \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right). \quad (1.30)$$

Возьмем отношение интенсивностей этих линий:

$$\frac{I_a}{I_c} = \frac{N_a A_{ia} g_i g'_0 h\nu_a}{N_c A_{kc} g_0 g'_k h\nu_c} \exp\left(-\frac{E_i - E_k}{kT}\right). \quad (1.31)$$

Обозначим произведение множителей, не зависящих от температуры, через A и при постоянстве N получим

$$\frac{I_a}{I_c} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (1.32)$$

Уравнение (1.32) показывает, что чем меньше ΔE , тем меньше относительная интенсивность спектральной линии зависит от температуры, а следовательно, и от колебаний температуры. С увеличением ΔE требования к стабильности источника возбуждения возрастают. В практике спектрального анализа обычно подбирают линии, которым соответствуют сравнительно небольшие ΔE (до 1 эВ).

Существенно также, чтобы отношение интенсивностей выбранных линий не превышало 10, т. е. $0,1 \leq I_a/I_c \leq 10$, так как при измерении линий с очень различающимися интенсивностями точность определений уменьшается. Кроме того, обе линии должны быть в одном участке спектра в пределах примерно 100 Å ($\lambda_a - \lambda_c \leq 100$ Å), чтобы не сказывалась зависимость показаний приемника излучения от длины волны. Пара линий, удовлетворяющая этим требованиям ($\Delta E \leq 1$ эВ; $\lambda_a - \lambda_c \leq 100$ Å; $0,1 \leq I_a/I_c \leq 10$), называется гомологической парой. Относительная интенсивность линий гомологической пары обладает малой чувствительностью к условиям возбуждения и регистрации спектра.

Важной характеристикой спектральной линии является ее ширина. Как известно, спектральная линия —

это оптическое изображение щели спектрального прибора. Хотя все спектральные линии в данном спектре являются изображением одной и той же щели и, казалось бы, должны иметь одинаковую ширину, она на самом деле различна. Это кажущееся противоречие вызывается несколькими причинами. Наиболее существенны из них следующие:

1. Если светящаяся частица движется вдоль линии наблюдения, то излучаемая ею длина волны испытывает некоторое смещение, приводящее в условиях эмиссионной спектроскопии при большом количестве излучающих частиц к уширению спектральных линий. Это доплеровское уширение возрастает с уменьшением атомной массы излучающих частиц и повышением температуры. Для элементов середины периодической системы доплеровское уширение при 5000°C в видимой части спектра составляет примерно $0,01\text{--}0,02 \text{ \AA}$.

2. В электрическом или магнитном поле энергетические уровни атома расщепляются на ряд подуровней — это явление известно как эффект Штарка (расщепление в электрическом поле) или эффект Зеемана (расщепление в магнитном поле). Поле, обусловленное заряженными частицами в плазме, оказывается достаточным, чтобы вызвать уширение спектральных линий, которое доступно наблюдению на обычных приборах и может быть существенным при решении некоторых аналитических задач.

3. С увеличением концентрации элемента в пробе возрастает самопоглощение и увеличивается вероятность того, что квант света вообще не покинет плазму. Увеличение концентрации атомов приводит к уменьшению интенсивности центральной части линии и увеличению ее ширины.

4. В обычных условиях эмиссионной спектроскопии излучение не бывает строго монохроматичным — его энергия распределена в некотором интервале длин волн — и чем больше этот интервал, тем шире линия. Это так называемая естественная ширина спектральной линии, она составляет величину порядка 10^{-3} \AA . При решении большинства аналитических задач с этим уширением можно не считаться, так как оно значительно меньше уширения, вызываемого другими причинами.

Очень широкие и очень узкие спектральные линии менее пригодны для целей количественного спектраль-

ного анализа, чем линии средней ширины (особенно неудобно сравнивать интенсивности линий, ширина которых существенно различна).

В зависимости от способа оценки интенсивностей различают следующие методы количественного спектрального анализа:

1. Визуальные методы (оценка интенсивностей производится на глаз).

2. Фотографические (оценка производится по величине почернения фотопластинки).

3. Фотоэлектрические (интенсивность спектральных линий измеряется с помощью фотоэлемента или фотоэлектромножителя).

Кроме того, при классификации методов спектрального анализа в отдельную группу выделяют так называемый полуколичественный спектральный анализ.

Полуколичественный спектральный анализ. Обычная погрешность полуколичественных методов составляет десятки процентов, в некоторых случаях этим методом удается установить концентрацию с точностью в пределах порядка, однако эти методы просты и экспрессны. Оценка интенсивности спектральных линий в полуколичественном анализе производят визуально, наблюдая спектр непосредственно в окуляре стилоскопа или на фотопластинке.

Наиболее распространенным приемом полуколичественного анализа является анализ при помощи стилоскопа. Определение процентного содержания примеси производится путем визуального сравнения интенсивности линии примеси и близлежащих линий основы. Например, при определении хрома в стали сравнивают интенсивности следующих линий:

$\lambda, \text{Å}$	Оценка I	Cr, %
1. Cr 5204,5	$I_1 = I_3$	0,05
2. Fe 5202,3	$I_1 \leq I_2$	0,1
3. Fe 5198,7	$I_1 > I_2$	0,2

Если, например, интенсивность линии хрома (1) и линии железа (3) одинакова, содержание хрома составляет примерно 0,05%. Так же поступают и при определении других компонентов стали (Ni, Mn, W и т. д.). Аналитические таблицы, связывающие относительные интенсивности спектральных линий и концентрацию эле-

мента, составляются заранее и обычно прилагаются к стилоскопу. Продолжительность анализа с помощью стилоскопа на 6—7 элементов у опытного спектроскописта составляет 2—3 мин, чувствительность определения обычно 0,01—0,10%, точность около $\pm 20\%$ (относительных). Успешно применяется стилоскоп, например, при сортировке сталей, контроле плавки и выполнении других аналогичных анализов.

Более высокая точность результатов достигается с помощью стилометра. Стилومتر снабжается устройством, позволяющим плавно изменять интенсивности сравниваемых линий, добиваясь их уравнивания. Таким же устройством снабжаются последние модели стилоскопов. Совершенствование методик полуколичественного анализа делает весьма условной границу между полуколичественными и количественными методами.

Из фотографических методов полуколичественного анализа следует назвать метод сравнения и метод появления или исчезновения чувствительных линий. В методе сравнения на одной пластинке фотографируют спектры нескольких эталонов и спектр пробы, а затем сравнивают на глаз почернение линий определяемого элемента в полученных спектрах. Такое сравнение позволяет установить пределы концентраций определяемого элемента. В методе появления или исчезновения линий сначала с помощью эталонов устанавливают, при каких концентрациях появляются или исчезают те или иные чувствительные линии элементов, а затем, опираясь на полученные данные, находят ориентировочное содержание элемента в пробе.

Фотографические методы количественного анализа. При рассмотрении свойств фотопластинки было установлено, что почернение S связано с освещенностью E уравнением (I.19). Освещенность можно рассматривать как интенсивность спектральной линии, т. е. $E=I$. Подставляя это в (I.19):

$$S = \gamma \lg I + \gamma \lg t - i. \quad (I.33)$$

При постоянной выдержке последние два члена правой части этого уравнения постоянны, поэтому

$$S = \gamma \lg I + \text{const.} \quad (I.34)$$

Запишем уравнение (I.34) для почернения линии примеси и линии основы:

$$S_{\text{пр}} = \gamma \lg I_{\text{пр}} + \text{const}, \quad (\text{I.35})$$

$$S_{\text{осн}} = \gamma \lg I_{\text{осн}} + \text{const}$$

и вычтем одно из другого:

$$S_{\text{пр}} - S_{\text{осн}} = \Delta S = \gamma \lg \frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{осн}}}. \quad (\text{I.36})$$

При логарифмировании уравнения (I.28) имеем

$$\lg \frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{осн}}} = \lg a + b \lg C. \quad (\text{I.37})$$

Объединяя (I.36) и (I.37), получаем

$$\Delta S = \gamma \lg a + \gamma b \lg C. \quad (\text{I.38})$$

Это основное уравнение фотографических методов количественного спектрального анализа. Наиболее распространенным из них является *метод трех эталонов*. Сущность его заключается в следующем. На одной пластинке фотографируются спектры анализируемого образца и трех эталонов. Для анализа

массовых проб (стали, сплавы и т. д.) применяются специальные наборы эталонов, которые выпускает лаборатория стандартных образцов. По спектрам эталонов строится калибровочный график (рис. 10). Для повышения точности спектры эталонов и образца фотографируют 2—3 раза и берут средние значения ΔS . В соответствии с уравнением (I.38) калибровочный график следует ожидать линейным, и для его построения, казалось бы, будет достаточно двух эталонов. Опыт показывает, однако, что нередко зависимость ΔS от $\lg C$ оказывается нелинейной и третий эталон позволяет получать более надежный график. В некоторых случаях применяют 4 и более эталонов.

Существенным недостатком этого наиболее точного метода спектрального анализа является его длительность и необходимость получать для каждой пластинки свой график.

В *методе постоянного графика* удается согласовать измерения, сделанные на различных пластинках, и по-

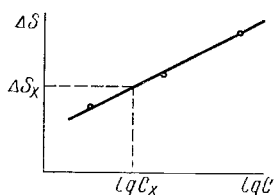


Рис. 10. Калибровочный график в методе трех эталонов

строить постоянный график, не зависящий от свойств пластинки. Идея метода заключается в следующем. На двух пластинках фотографируют спектр одного и того же образца в одинаковых условиях и находят разность почернений одних и тех же аналитических линий. Если ΔS_1 —разность почернений на одной пластинке, ΔS_2 —разность почернений на другой, то

$$\Delta S_1 = \gamma_1 (b \lg C + \lg a),$$

$$\Delta S_2 = \gamma_2 (b \lg C + \lg a)$$

и, очевидно,

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = k. \quad (1.39)$$

Отсюда

$$\Delta S_1 = k \Delta S_2, \quad (1.40)$$

где k — переводный множитель.

Для определения k необязательно измерять почернения аналитических линий. Для этого можно взять две линии основного вещества в той же области спектра, в которой находится аналитическая пара, определить разность их почернений на всех пластинках и по формуле (1.39) вычислить переводный множитель по отношению к пластинке, выбранной за стандарт. Пользуясь этим коэффициентом, можно по формуле (1.40) пересчитать почернения аналитических линий на разных пластинках на почернения стандартной пластинки и получить согласованные величины ΔS , пригодные для построения калибровочного графика и определения концентрации.

При анализе некоторых хорошо изученных систем применяют *метод одного эталона*. Пусть при какой-то концентрации C_0 почернения обеих линий аналитической пары будут одинаковыми, т. е. $\Delta S=0$. Для этой концентрации из уравнения (1.38) находим

$$\lg C_0 = - \frac{\lg a}{b}. \quad (1.41)$$

Формула показывает, что величина C_0 связана только со свойствами системы и условиями возбуждения, но не зависит от свойств фотопластинки. Поэтому фотометрирование линий образца, имеющего концентрацию C_0 , на любой пластинке даст $\Delta S=0$. Это означает, что на калибровочном графике имеется постоянная точка с координа-

тами $\Delta S_0 = 0$; $\lg C = \lg C_0$. В этой точке будут пересекаться все калибровочные графики, построенные для разных пластинок (рис. 11). Вторую точку калибровочного графика получают, фотографируя обычным методом какой-либо эталон.

В практике спектрального анализа довольно широко применяется *метод добавок*, особенно при анализе немассовых проб сложного состава и исследовании чистых и

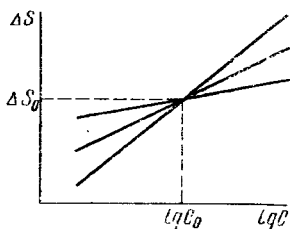


Рис. 11. Метод одного эталона

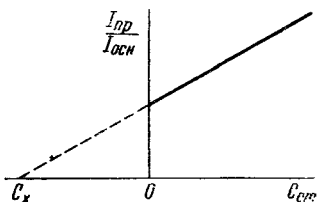


Рис. 12. Метод добавок

сверхчистых веществ. При анализе по этому методу пробу обычно переводят в раствор и делят его на несколько частей. Затем в каждую часть добавляют разное, но точно известное количество определяемого элемента, снимают спектр и определяют интенсивность спектральных линий. Для расчета результатов анализа используется несколько приемов.

В простейшем случае строят график, основываясь на том, что в области малых концентраций достаточно хорошо выполняется линейная зависимость $I_{пр}/I_{осн} = aC$, так как с уменьшением концентрации самопоглощение существенно падает. В этом случае если C_x — неизвестная концентрация, а $C_{ст}$ — концентрация введенного стандарта, то

$$I_{пр}/I_{осн} = a(C_x + C_{ст}). \quad (1.42)$$

Откладывая на графике $I_{пр}/I_{осн}$ как функцию $C_{ст}$, получают прямую, пересекающую ось ординат при $C_{ст} = 0$ (рис. 12). Экстраполяция этой прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок на оси, равный C_x . Действительно, при $I_{пр}/I_{осн} = 0$ из уравнения (1.42) следует, что $C_{ст} = -C_x$.

В более сложных случаях ($b \neq 1$) используют метод

последовательных приближений на основе уравнения Ломакина или другой подходящий способ обработки.

Одной из основных трудностей при анализе чистых и сверхчистых веществ является составление эталонов, содержащих малые и сверхмалые концентрации примесей. В таких случаях методом добавок определяют содержание примеси в наичистейшем из имеющихся образцов и берут его в качестве эталона с низшим содержанием определяемого элемента и основы последующих эталонов.

Метод добавок является надежным контрольным методом для установления правильности анализа. Действительно, если после анализа добавить в пробу известное количество определяемого элемента и анализ повторить, то его результат с учетом возможной погрешности должен дать сумму первоначально найденного содержания и введенной добавки. Если сумма не получилась, результат анализа следует признать неверным. Метод добавок применяется для повышения чувствительности спектральных определений в тех случаях, когда почернение аналитической линии является слишком слабым и не может быть точно измерено. Введение добавки приводит к увеличению интенсивности спектральной линии, позволяя проводить измерение с более высокой точностью.

Фотоэлектрические методы. Наиболее существенным недостатком фотографических методов спектрального анализа является большая длительность определений — для получения результата необходимо сфотографировать спектр, обработать фотопластинку и провести фотометрирование. Значительно более быстрыми являются методы, в которых применяется фотоэлектрическая регистрация интенсивности спектральной линии. В фотоэлектрических установках свет после диспергирующего элемента через специальную щель попадает на фотоэлемент, соединенный с накопительным конденсатором и далее с регистрирующим потенциометром. Шкала прибора показывает логарифм относительной интенсивности спектральной линии или непосредственно концентрацию определяемого элемента, в связи с чем фотоэлектрические установки иногда называют установками прямого счета.

Отечественной промышленностью выпускается несколько установок такого типа — фотоэлектрический стилометр ФЭС-1, многоканальная установка ДФС-10М, квантометры МФС-3, МФС-10 и др.

Химико-спектральный анализ. Существенно расширяет возможности эмиссионной спектроскопии применение химических методов обработки пробы. Химическая обработка и концентрирование позволяют повысить чувствительность определения на два порядка и более и во многих случаях упростить спектральную методику, включая эталонирование, так как состав получаемых концентратов в определенных пределах нетрудно регулировать. Известные методики химико-спектрального анализа позволяют определять примеси в веществах высокой чистоты при содержании 10^{-5} — $10^{-7}\%$.

Обычным приемом обогащения является извлечение микропримесей из анализируемого материала, хотя иногда применяется химический метод отделения основного компонента пробы путем его осаждения. Например, при анализе высокочистого свинца осаждают сульфат свинца, при анализе металлического висмута осаждают иодид висмута и т. д. Примеси при этом остаются в растворе и после упаривания или другой обработки могут быть определены спектральным методом.

Более широко применяется метод извлечения микропримесей. Здесь используются осаждение органическими реактивами, осаждение с коллектором, экстрагирование, хроматография, электролиз и другие методы. Предварительное обогащение применяется при анализе различных биологических объектов, почвы, воды, веществ высокой степени чистоты и т. д. Нельзя не отметить, однако, что обработка проб с целью обогащения предъявляет повышенные требования к чистоте используемых реактивов, воды, растворителей, посуды и т. д.

Фотометрия пламени. Возрождение спектральных методов с применением пламени произошло в связи с высокой чувствительностью, быстротой выполнения анализа, точностью и другими достоинствами этих методов. Схема пламенного фотометра представлена на рис. 13. Фотометр имеет источник возбуждения 1 (пламенная горелка), диспергирующий элемент 2 (обычно световый фильтр) и приемник света — реценптор 3 (обычно фотоэлемент). В спектрофотометрах для пламени вместо светофильтров применяются призмы и дифракционные решетки. Анализируемый раствор 4 в пламя горелки вводится в виде аэрозоля.

Количественные определения проводят методом калибровочного графика или методом добавок. Фотометрия

пламени характеризуется высокой чувствительностью (до 0,01 мкг/мл) для щелочных металлов и 0,1 мкг/мл для других) при точности 1—3%. Этим методом могут быть определены Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Ag и другие элементы. Одним из достоинств метода фотометрии пламени является высокая производительность. Например, с помощью фотометра FLAPHO-4 (ГДР) получают до 360 результатов в час. Интересен косвенный метод определения веществ, которые в пламени не возбуждаются, например ионов Cl^- . По идее метод напоминает хорошо известное обратное титрование. К раствору, содержащему Cl^- , добавляют заведомый избыток титрованного раствора AgNO_3 , избыточное количество серебра после осаждения AgCl определяют методом пламенной фотометрии и по разности рассчитывают содержание Cl^- . Этим же методом определяют серу и ряд других элементов.

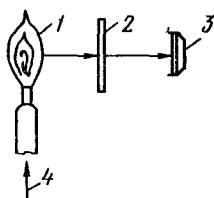


Рис. 13. Схема фотометра для пламенной фотометрии

В пламени получают более простые спектры, чем в дуге или искре. Это обстоятельство облегчает анализ, но вместе с тем сужает возможности метода в отношении числа определяемых элементов.

5. Атомно-абсорбционный спектральный анализ

Это один из самых новых спектрально-аналитических методов. Он предложен Уолшем в 1955 г. и сразу получил признание. Идея метода заключается в следующем. Если на атом, находящийся в основном состоянии, действуют излучением с частотой ν , вызывающей возбуждение, то кванты $h\nu$ поглощаются и атом переходит в возбужденное состояние. На спектрограмме источника сплошного спектра появятся отдельные тонкие линии, соответствующие энергии перехода. В условиях атомно-абсорбционной спектроскопии подавляющая часть атомов находится в основном состоянии, поэтому при облучении происходит интенсивное поглощение квантов. Однако применение источников сплошного спектра потребовало приборов с большой разрешающей способностью. Недостаточная разрешающая способность приборов приводила к уменьшению чувствительности определений в

связи с наложением на анализируемые линии непоглощенного света.

Многие достоинства атомно-абсорбционных методов проявились, когда стали использовать источник с линейчатым спектром испускания. Для выделения отдельных частот в линейчатом спектре уже не нужна высокая разрешающая способность спектрального прибора. Удобным источником излучения явились лампы с полым катодом,

содержащим определяемый элемент. Катод такой лампы изготовляют в виде металлического стаканчика, в котором происходит испарение и возбуждение элементов при электрическом разряде; анод в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный

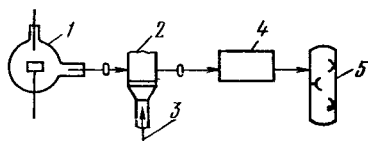


Рис. 14. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 — источник излучения; 2 — пламя; 3 — анализируемый раствор; 4 — монохроматизатор; 5 — приемник света

баллон со стеклянным или кварцевым окошком.

Было найдено, что в спектре свечения в полым катоде наблюдаются линии элементов, входящих в состав материала катода. Поэтому на внутреннюю поверхность катода стали специально наносить вещество для того, чтобы в спектре излучения была резонансная частота анализируемого элемента. В многоэлементных лампах на поверхность катода наносят несколько элементов или их соединений, что позволяет проводить определение не одного элемента, а нескольких без смены ламп. Принципиальная схема установки атомно-абсорбционной спектроскопии приведена на рис. 14.

Анализируемое вещество обычно в виде раствора подается в пламя горелки, где при 2000—3000°C происходит атомизация пробы. Вместо пламени используется также графитовая печь или импульсная лампа.

Монохроматизатор выбирают в зависимости от сложности спектра и особенностей анализа. В простейших случаях используются абсорбционные светофильтры. В более сложных применяются призмы или дифракционные решетки. В качестве рецептора используют фотоэлементы или фотоумножители.

Комплектные приборы для атомно-абсорбционной спектроскопии выпускаются во многих странах. В настоя-

щее время известно свыше 50 моделей таких спектрофотометров. В нашей стране выпускается атомно-абсорбционный спектрофотометр типа «Спектр-1», «Сатурн» и др.

Светопоглощение газообразными атомами подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины слоя и концентрации вещества, аналогичному закону Бугера — Ламберта — Бера. Если I_0 — интенсивность падающего монохроматического света, а I — интенсивность этого света, прошедшего через анализируемое вещество, то величину $\lg I_0/I$ можно назвать оптической плотностью. Концентрационная зависимость оптической плотности D выражается уравнением

$$D = k l C, \quad (1.43)$$

где k — коэффициент поглощения; l — толщина светопоглощающего слоя (пламени); C — концентрация.

Постоянство толщины светопоглощающего слоя, т. е. пламени, достигается с помощью горелок специальной конструкции.

Оптическая плотность согласно уравнению (1.43) прямо пропорциональна концентрации вещества. Опыт показывает, однако, что зависимость оптической плотности от концентрации часто оказывается не строго линейной. Отклонения от линейности вызываются несколькими причинами, среди которых наиболее существенное значение имеют такие, как нестабильность работы различных узлов спектрофотометра (источника возбуждения и др.), немонахроматичность линий испускания, вызванная сверхтонкой структурой, образование в пламени различных соединений определяемых элементов с сопутствующими и т. д. В практике анализа обычно применяются метод калибровочного графика и метод добавок.

В методе *калибровочного графика* измеряют оптическую плотность трех (иногда четырех-пяти) стандартных растворов и строят график в координатах оптическая плотность — концентрация. Применение четырех-пяти стандартных растворов вызывается нелинейностью калибровочной кривой. Затем в тех же условиях определяют оптическую плотность анализируемого раствора и по калибровочному графику находят его концентрацию.

При работе по методу *добавок* сначала измеряют оптическую плотность анализируемого раствора (D_x), затем вводят в анализируемый раствор определенное коли-

чество стандартного раствора и снова измеряют оптическую плотность ($D_{x+ст}$). Если C_x — концентрация анализируемого раствора, а $C_{ст}$ — стандартного, то

$$D_x = klC_x,$$
$$D_{x+ст} = kl(C_x + C_{ст}). \quad (1.44)$$

Учитывая, что k и l в этих уравнениях одинаковы, получаем

$$\frac{D_x}{D_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}}.$$

И окончательно

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{x+ст} - D_x}. \quad (1.45)$$

Метод применим для систем, подчиняющихся в исследуемой области концентраций уравнению (1.43). Можно использовать также графическую обработку по аналогии с описанной на с. 31.

Атомно-абсорбционный метод спектрального анализа получил широкое распространение в практике вследствие своих многих достоинств. Важнейшими из них являются следующие:

1. В атомно-абсорбционной спектроскопии предъявляются менее жесткие требования, чем в эмиссионной, к стабильности условий получения плазмы. Это связано с тем, что результат анализа в атомно-абсорбционных методах зависит, главным образом, от числа невозбужденных атомов, которое в известных пределах сравнительно мало изменяется с температурой. В эмиссионной спектроскопии результат анализа определяется в основном числом возбужденных атомов, которое существенно зависит даже от небольших колебаний температуры. Поэтому требование стабильности условий возбуждения, в эмиссионной спектроскопии выступающее на первый план, в атомно-абсорбционной такого значения не имеет.

2. В атомно-абсорбционной спектроскопии практически полностью исключена возможность наложения резонансных линий различных элементов, так как применяемые источники излучения позволяют получить довольно простой спектр определяемого элемента.

3. Чувствительность атомно-абсорбционных методов часто превышает чувствительность методов эмиссионной спектроскопии.

В настоящее время известны методики определения атомно-абсорбционным методом более чем 60 элементов (Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Mn, Cr, Au, Bi и др.) в различных объектах (стали, сплавы, руды, природные воды, почвы, биологические пробы и т. д.).

При общей оценке методов эмиссионной спектроскопии необходимо прежде всего отметить их высокую чувствительность, точность, быстроту выполнения анализов и универсальность. Средняя чувствительность методом эмиссионной спектроскопии составляет 10^{-3} — $10^{-4}\%$ (до $10^{-5}\%$), а при использовании приемов обогащения она возрастает до 10^{-5} — $10^{-7}\%$. Точность определения характеризуется в среднем величиной 1—2%. В связи с чувствительностью, точностью и другими достоинствами эмиссионный спектральный анализ широко применяется в практике. Значительная часть определений в металлургической и машиностроительной промышленности выполняется с помощью спектрального анализа. Многочисленные применения нашел спектральный анализ и в других отраслях народного хозяйства и техники (геологии, химической промышленности, сельском хозяйстве, космохимии и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М. — Л., 1963.
2. Драго В. Физические методы в неорганической химии. М., 1967.
3. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. Киев, 1975.
4. Карапетьянц М. X., Дракин С. И. Строение вещества. М., 1970.
5. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., 1965.
6. Методы спектрального анализа/Под ред. В. Л. Левшина. М., 1962.
7. Тарасевич Н. И., Семенов К. А., Хлыстов А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа/Под ред. И. П. Алимарина. М., 1973.
8. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 1966.

Глава II

АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

К этой группе относятся методы анализа, основанные на поглощении света веществом. Поглощая квант света $h\nu$, частица переходит в более высокое энергетическое

состояние. Обычно это бывает переход с основного на один из более высоких, чаще всего на первый возбужденный уровень. Таким образом, если в эмиссионной спектроскопии основное внимание было сосредоточено на процессах испускания света возбужденными атомами или ионами, то в абсорбционной спектроскопии оно будет уделено процессам поглощения квантов света.

1. Теоретические основы абсорбционной спектроскопии. Спектры поглощения

Интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор (I), отличается от интенсивности света, прошедшего через растворитель (I_0) на величину поглощения света окрашенным раствором (рис. 15). Потери на отражение и рассеяние будут практически одни и те же при прохождении обоих пучков, так как форма и материал обеих кювет одинаковы и они содержат один и тот же растворитель.

Величину

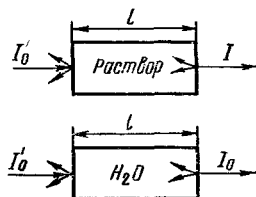


Рис. 15. Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель

$$I/I_0 = T \quad (11.1)$$

называют пропусканием (коэффициентом пропускания) или прозрачностью раствора. Взятый с обратным знаком логарифм T называют оптической плотностью:

$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = D, \quad (11.2)$$

где D — оптическая плотность раствора.

Уменьшение интенсивности света при прохождении через окрашенный раствор подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C}, \quad (11.3)$$

или

$$I/I_0 = 10^{-\epsilon l C}, \quad (11.4)$$

или

$$D = \epsilon l C, \quad (11.5)$$

где ϵ — молярный коэффициент погашения; l — толщина светопоглощающего слоя; C — концентрация окрашенного раствора. Физический смысл ϵ становится ясным, если принять $l=1$ см и $C=1$ моль/л, тогда $D=\epsilon$. Следовательно, молярный коэффициент погашения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине светопоглощающего слоя 1 см.

Важным дополнением к закону Бугера — Ламберга — Бера является закон аддитивности светопоглощения. В соответствии с этим законом поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ, как поглощающих свет, так и не поглощающих. При наличии в растворе нескольких окрашенных веществ каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность:

$$D = D_1 + D_2 + \dots + D_k, \quad (\text{II.6})$$

где D_1, D_2 и т. д. — оптическая плотность вещества 1, вещества 2 и т. д.

При учете (II.5) получаем

$$D = l(\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \dots + \epsilon_k C_k). \quad (\text{II.7})$$

В соответствии с уравнением (II.5) зависимость оптической плотности от концентрации должна иметь линейный характер. Опыт показывает, однако, что линейная зависимость наблюдается не всегда. При практическом применении закона Бугера — Ламберта — Бера необходимо учитывать следующие ограничения:

1. Закон справедлив для монохроматического света не слишком большой интенсивности. Поэтому вместо (II.5) следует писать

$$D_\lambda = \epsilon_\lambda l C. \quad (\text{II.8})$$

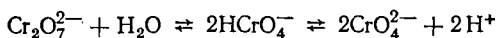
2. Пучок света должен быть параллельным.

3. Коэффициент ϵ в (II.5) зависит от показателя преломления среды. Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остается таким же, каким он был у чистого растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается. В случае высококонцентрированных растворов изменение показателя преломления может явиться причиной отклонений от закона Бугера — Ламберта — Бера.

4. Температура при измерениях должна оставаться постоянной, хотя бы в пределах нескольких градусов.

5. Уравнение (II.8) соблюдается только для систем, в которых светопоглощающими центрами являются частицы лишь одного сорта. Если при изменении концентрации раствора будет изменяться природа этих частиц вследствие, например, гидролиза, диссоциации и т. д., то зависимость D от C не будет оставаться линейной, поскольку молярный коэффициент погашения вновь образующихся и исходных частиц не будет в общем случае одинаковым.

Например, при разбавлении растворов бихромата калия происходит не просто уменьшение концентрации иона бихромата, а протекают процессы химического взаимодействия:



Вместо бихромат-ионов в растворе появляются гидрохромат и хромат-ионы. Так как $\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ и $\epsilon_{\text{CrO}_4^{2-}}$ различны, зависимость оптической плотности от общей концентрации хрома в растворе не будет линейной.

Свет поглощается раствором избирательно — при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света $h\nu$, энергия которых равна энергии возбуждения частицы и вероятность их поглощения больше нуля. Зависимость величины светопоглощения (T , D , ϵ или их логарифмов) от характеристики падающего света (длины волны λ , частоты ν или волнового числа ν') называют спектром поглощения. Способ изображения спектра зависит от типа поставленной задачи и свойств изучаемой системы.

Очень часто спектр поглощения представляют в виде графика $D=f(\lambda)$. Это простейший способ, так как значения D и λ можно прямо снимать с показаний шкалы прибора. В автоматических спектрофотометрах зависимость оптической плотности от длины волны записывается автоматически. Некоторые достоинства имеет способ изображения спектра в координатах $\lg D-\lambda$ (рис. 16). Кривые в координатах $\lg D-\lambda$ при изменении концентрации или толщины слоя перемещаются по ординате параллельно сами себе, в то время как кривые в координатах $D-\lambda$ (рис. 17) этим свойством не обладают.

Спектр поглощения может быть также представлен в координатах $\epsilon-\lambda$ или $\lg \epsilon-\lambda$, если известна концентрация вещества, ответственного за поглощение света. В физике и физической химии часто используются зависимости $\epsilon=f(\nu')$ или $\epsilon=f(\lambda)$. При изучении инфракрасных спектров на графике обычно откладывают процент светопропускания как функцию ν' или λ . В некоторых слу-

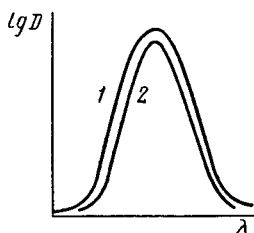


Рис. 16. Зависимость $\lg D$ от λ :

кривая 1 — раствор концентрации C ; кривая 2 — раствор концентрации $1/4 C$ или $1/4 l$

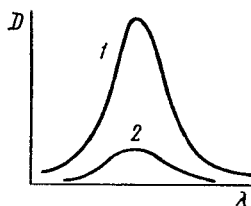


Рис. 17. Зависимость D от λ :

кривая 1 — раствор концентрации C ; кривая 2 — раствор концентрации $1/4 C$ или $1/4 l$

чаях вместо графической зависимости светопоглощения от длины волны сообщают число полос в спектре поглощения и характеристику каждой полосы.

Отдельные полосы в спектрах поглощения математически можно описать гауссовыми кривыми:

$$\epsilon = \epsilon_{\max} e^{-\frac{(\nu' - \nu'_{\max})^2}{\delta^2} \ln 2} \quad (II.9)$$

где ϵ и ϵ_{\max} — молярный коэффициент погашения при данной длине волны λ (или волновом числе ν') и при длине волны λ_{\max} (или волновом числе ν'_{\max}), отвечающей точке максимума; ν' и ν'_{\max} — данное волновое число и волновое число в точке максимума; величина δ характеризует ширину полосы поглощения. Действительно, при $\nu' = \nu'_{1/2}$ молярный коэффициент погашения равен половине максимального $\epsilon_{1/2} = 1/2 \epsilon_{\max}$ и вместо (II.9) имеем

$$\frac{\epsilon_{\max}}{2} = \epsilon_{\max} e^{-\frac{(\nu'_{1/2} - \nu'_{\max})^2}{\delta^2} \ln 2} \quad (II.10)$$

При упрощении и логарифмировании (II.10) получаем

$$-\ln 2 = -\frac{(\nu'_{1/2} - \nu'_{\max})^2}{\delta^2} \ln 2, \text{ откуда } \delta = \nu'_{1/2} - \nu'_{\max}. \quad (\text{II.11})$$

Последнее соотношение показывает, что величина δ равна ширине полосы на половине ее высоты. Для несимметричных полос обычно указывают ν'_{\max} (λ_{\max}) и ϵ_{\max} . В некоторых случаях для решения структурных, термодинамических или иных вопросов несимметричные полосы разлагают на так называемые индивидуальные гауссовы компоненты, каждая из которых описывается уравнением (II.9). Таким образом, наибольший интерес представляют следующие характеристики спектра: число максимумов (или полос поглощения) и их положение по шкале длин волн (или частот); высота максимума; форма полос поглощения.

Появление полос поглощения обусловлено дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природой электромагнитного излучения. Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в разных областях спектра различен, но появление полос поглощения в любом участке спектра всегда связано с поглощением определенного количества энергии, т. е. с увеличением внутренней энергии молекул.

Внутренняя энергия молекулы E , определяемая ее вращением как целого, колебаниями атомов и движением электронов, приближенно может быть представлена в виде суммы вращательной, колебательной и электронной составляющих:

$$E = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}} + W, \quad (\text{II.12})$$

где $E_{\text{вр}}$ — вращательная, $E_{\text{кол}}$ — колебательная, $E_{\text{эл}}$ — электронная энергия, а величина W учитывает приближенность аддитивной схемы и характеризует энергию взаимодействия различных форм движения между собой.

Уравнение (II.12) должно включать также слагаемые энергии тонкой и сверхтонкой структуры, связанные с электронным и ядерным спином, и некоторые другие слагаемые, которыми можно пренебречь. Поступательная энергия, как известно, не квантуется.

Во многих случаях и, в частности, при рассмотрении вопросов оптической спектроскопии вполне достаточной оказывается простая аддитивная схема, учитывающая

только три первых слагаемых правой части уравнения (II.12).

По порядку величин энергия вращательного, колебательного и электронного движения различается весьма существенно, причем $E_{\text{вр}} \ll E_{\text{кол}} \ll E_{\text{эл}}$. Их величины относятся примерно как $1 : 10^2 : 10^3$.

Каждый вид внутренней энергии молекулы, как уже отмечалось, имеет квантовый характер и может быть охарактеризован определенным набором энергетических уровней или термов и соответствующих квантовых чисел.

Чисто вращательные спектры в аналитических целях в настоящее время почти не используются — они применяются главным образом для исследования строения молекул, определения межъядерных расстояний и т. д.

С уменьшением длины волны (увеличением волнового числа ν') энергия квантов возрастает и излучение с волновым числом в несколько сотен обратных сантиметров вызывает возбуждение колебательных уровней энергии. Колебательные полосы расположены в области спектра примерно от $200\text{—}300\text{ см}^{-1}$ до $4000\text{—}5000\text{ см}^{-1}$, что соответствует энергии квантов от 3 до 60 кДж/моль (0,7 до 14,0 ккал/моль). Поэтому при обычных температурах энергетическое состояние молекул, как правило, характеризуется основным колебательным уровнем. Простейшей моделью, которая используется при рассмотрении колебаний двухатомной молекулы, является модель гармонического осциллятора. Это система из двух масс, связанных упругой силой. Кривая потенциальной энергии гармонического осциллятора обычно аппроксимируется параболой (рис. 18, кривая 1).

Реальные колебания молекул ангармоничны, и кривые потенциальной энергии молекул имеют более сложный характер (рис. 18, кривая 2). Энергия ангармонического осциллятора рассчитывается по формуле

$$E_{\text{кол}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 - \frac{h^2\nu_0^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (\text{II.13})$$

где v — колебательное квантовое число, принимающее значения 0; 1; 2; 3 и т. д.; D — энергия диссоциации молекулы.

Для ангармонического осциллятора разрешены переходы между любыми уровнями (рис. 18).

Наиболее интенсивной в спектре является первая по-

лоса, возникающая при переходе с $v=0$ на $v=1$. Этой полосе соответствует основная или фундаментальная частота. Менее интенсивные полосы дают обертоны, т. е. частоты, характеризующие переход с уровня $v=0$ на уровень $v=2$ (первый обертон или вторая гармоника); на уровень $v=3$ (второй обертон или третья гармоника) и т. д. Следует отметить, что колебательными инфракрасными спектрами обладают не все молекулы, а только те, у которых при колебании происходит изменение ее электрического дипольного момента. Это молекулы HCl , NH_3 и т. д., но не H_2 , O_2 и др.

Колебательные спектры многоатомных молекул интерпретируют на основе учения о симметрии молекул и теории групп. Математический аппарат теории групп позволяет вычислить число частот и правила отбора для молекул различной симметрии. Такая информация, чрезвычайно ценная для определения молекулярных констант, изучения строения молекул и т. д., находит сравнительно малое применение для решения химико-аналитических задач. Значительно в большей степени здесь используются так называемые характеристические частоты.

Анализ ИК-спектров показал, что некоторые из наблюдаемых частот можно привести в соответствие с колебаниями отдельных атомов или групп атомов. Так, было найдено, что в спектрах всех молекул, содержащих связи $\text{C}-\text{H}$, имеются частоты в области $2800-3000 \text{ см}^{-1}$, связь $\text{C}=\text{C}$ характеризуется частотой 1650 см^{-1} , связь $\text{C}\equiv\text{C}$ — частотой 2100 см^{-1} . Такие частоты называли характеристическими. Они широко используются в практической спектроскопии для определения строения молекул и проведения качественного анализа по ИК-спектрам.

Верхней энергетической границей колебательного спектра обычно считают энергию фотонов примерно в 5000 см^{-1} или около 60 кДж/моль (14 ккал/моль). Дальнейшее увеличение энергии облучающих квантов чаще всего будет приводить к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, характеризующих электронные

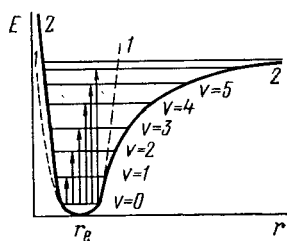


Рис. 18. Потенциальные кривые и уровни энергии двухатомной молекулы: 1 — гармонический осциллятор; 2 — ангармонический осциллятор

переходы, хотя, конечно, указанная граница может несколько смещаться в ту или другую сторону в зависимости от свойств изучаемой системы.

Интерпретация электронных спектров может быть сделана на основе различных квантовомеханических методов, например метода молекулярных орбиталей (МО). В соответствии с основными положениями этого метода электроны в молекуле могут находиться на связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбиталях (рис. 19). Различные электронные переходы требуют неодинаковой

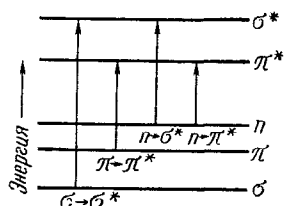


Рис. 19. Схема энергетических электронных уровней и электронных переходов

энергии, поэтому полосы в спектре поглощения располагаются при разных длинах волн.

Наибольшей энергии требует $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переход, связанный с возбуждением внутренних электронов. Он соответствует поглощению в далекой ультрафиолетовой области [$\lambda \leq 200$ нм, $E \geq 600$ кДж/моль (140 ккал/моль)]. Такие переходы характерны, например, для метана, этана и других насыщенных углеводородов. Переход $n \rightarrow \sigma^*$ связан уже с меньшими затратами энергии. Полосы, вызванные этим переходом, расположены в обычном (невакуумном) ультрафиолете ($\lambda = 200$ —300 нм). Еще меньшая энергия требуется для перехода на разрыхляющие π^* -орбитали. Переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ встречаются в молекулах соединений с сопряженными связями и молекулах ароматических соединений. Этим же переходом ($n \rightarrow \pi^*$) можно объяснить, например, интенсивную окраску ионов MnO_4^- и CrO_4^{2-} (переход с несвязывающей орбитали кислорода). Теоретический расчет энергии разных МО громоздок и связан с большими трудностями.

Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий, например растворителя, обычно вызывает сдвиг полосы поглощения. Если полоса поглощения смещается в сторону более длинных волн, говорят о батохромном смещении или углублении окраски (красное смещение), а если полоса сдвигается в сторону более коротких волн, эффект называют гипсохромным сдвигом или повышением окраски (голубое или синее смещение). Кроме переходов внутри валентной оболочки

известны так называемые переходы Ридберга, связанные с изменением главного квантового числа. Полосы, соответствующие этим переходам, расположены в дальней ультрафиолетовой области.

Электронный переход обычно осложняется наложением колебательных, а иногда и вращательных переходов, так как каждое электронное состояние молекулы обладает набором колебательных (и вращательных) уровней. Схема энергетических уровней молекулы приведена на рис. 20.

Основному электронному состоянию A отвечает система колебательных уровней, характеризующаяся квантовыми числами $v=0, 1, 2, \dots$ и т. д.; возбужденное электронное состояние B обладает системой колебательных уровней с квантовыми числами $v'=0, 1, 2, \dots$ и т. д. У каждого колебательного состояния есть система вращательных уровней, энергия которых пропорциональна вращательному квантовому числу. При обычных условиях большинство молекул находится в основном электронном и основном колебательном состоянии.

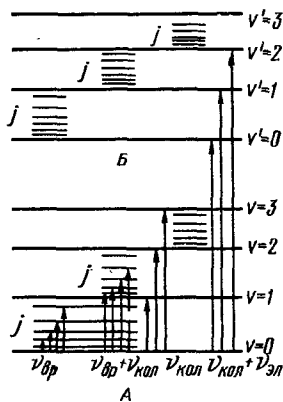


Рис. 20. Схема энергетических уровней молекулы в основном A и первом возбужденном B электронных состояниях:

v — колебательные квантовые числа; j — вращательные

Чисто колебательные переходы $\nu_{кол}$ (рис. 20) происходят при неизменном электронном состоянии молекулы. В случае разреженных газов наблюдаются колебательно-вращательные спектры молекул ($\nu_{вр} + \nu_{кол}$), характеризующие переходы между вращательными уровнями различных колебательных состояний.

Наиболее сложными являются электронные переходы в связи с наложением колебательных, а при определенных условиях и вращательных переходов. Наложение большого числа колебательных переходов обычно приводит к уширению полос электронных спектров, так как колебательная структура не всегда разрешается. Существуют и более глубокие причины, вызывающие увеличение ширины полосы поглощения в электронных спектрах.

Они связаны с уширением энергетических уровней вследствие взаимодействия электронных и колебательных степеней свободы, уменьшением времени жизни возбужденного состояния и др.

Электронные состояния молекул можно рассматривать в известной степени по аналогии с электронными состояниями атомов, имея в виду, что в обоих случаях основное значение имеют полный орбитальный момент количества движения L и полный спиновой момент S . Для характеристики электронного состояния молекулы применяют квантовое число Λ , принимающее значения 0, 1, 2, 3 ... Это электронный терм, обозначаемый прописными буквами греческого алфавита: $\Lambda=0$ соответствует Σ ; $\Lambda=1$ соответствует Π и т. д. Здесь видна определенная аналогия с обозначением атомных термов, для которых были использованы прописные буквы латинского алфавита (S, P, D, F и т. д.).

Аналогия продолжается и далее. Так же, как и в многоэлектронных атомах, спины отдельных электронов в молекуле образуют результирующий спин S . Величина $g=2S+1$ характеризует мультиплетность терма и записывается в виде верхнего левого индекса у символа терма. Состояние, у которого $g=1$ (т. е. $S=0$), называют синглетным, $g=3$ — триплетным.

Сумма Λ и Σ характеризует полный орбитальный момент Ω относительно оси:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \quad (\text{II.14})$$

Величину Ω указывают нижним индексом у символа терма. Электронные состояния молекулы могут отличаться также по свойствам симметрии и по другим свойствам.

В соответствии с правилами отбора, разрешенными в двухатомной молекуле, являются переходы, при которых

$$\Delta\Lambda = 0; \pm 1; \Delta S = 0, \quad (\text{II.15})$$

т. е. запрещены переходы с изменением Λ большим, чем 1, и переходы с изменением мультиплетности терма. Кроме того, установлены правила отбора по симметрии, которые здесь не рассматриваются.

В многоатомных молекулах сохраняются те же правила отбора, однако в связи с увеличением сложности системы «строгость» запретов снижается. С заметной интенсивностью в многоатомных молекулах могут, напри-

мер, происходят переходы с изменением мультиплетности (синглет-триплетные переходы) и ряд других.

Интенсивность полос в спектре поглощения характеризуют интегралом поглощения, или силой осциллятора f , определяемой выражением

$$f = \frac{3hm}{\pi e^2} \nu B, \quad (\text{II.16})$$

где B — коэффициент Эйнштейна, характеризующий вероятность перехода.

Коэффициент Эйнштейна связан с дипольным моментом перехода и некоторыми другими величинами. Он может быть также рассчитан из экспериментальных данных по уравнению

$$B = \frac{k}{\nu} \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu, \quad (\text{II.17})$$

где k объединяет несколько величин, а интеграл $\int \varepsilon(\nu) d\nu$ называют интегралом поглощения.

Сочетание (II.16) и (II.17) и подстановка численных значений фундаментальных констант приводят к формуле

$$f = 4,33 \cdot 10^{-9} \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu. \quad (\text{II.18})$$

Пределы интегрирования практически заменяются на ν_1 и ν_2 , чтобы интеграл был равен площади полосы поглощения. Соотношение (II.16) показывает, что чем более вероятным является переход, тем больше сила осциллятора. Так, разрешенные переходы характеризуются величиной f , близкой к 1, как это наблюдается, например, у интенсивно окрашенных красителей, а у запрещенных переходов, например у переходов с изменением мультиплетности терма, сила осциллятора составляет примерно 10^{-7} .

Для аналитической характеристики соединений имеет значение не столько интегральное поглощение, сколько светопоглощение при определенной длине волны, — обычно молярный коэффициент поглощения в точке максимума полосы (ε_{max}).

Наибольшей интенсивностью в спектрах поглощения обладают полосы, обусловленные переносом электрона

от одного атома к другому, которые обычно интерпретируются как «полосы переноса заряда». Более правильно следует говорить о переносе электрона между молекулярными орбиталями, локализованными у разных атомов. Интенсивные полосы в спектре, появившиеся в результате такого рода переходов, имеют молярный коэффициент погашения порядка 10^4 и более. Сюда относятся многие $\pi-\pi^*$ - и $n-\pi^*$ -переходы. Переносом заряда объясняют, например, интенсивную окраску ионов MnO_4^- , CrO_4^{2-} и др., окраску роданидных комплексов железа, кобальта, молибдена и других катионов, сульфосалицилатных комплексов железа, фенантролиновых комплексов и многих др. Менее интенсивны полосы, связанные с внутриаомными $d-d$ - или $f-f$ -переходами. Эти, вообще говоря, запрещенные переходы ($\Delta L=0$) дают полосы с молярным коэффициентом поглощения от 1 до величин, редко превышающих 100.

Спектры окрашенных соединений в растворе в подавляющем большинстве случаев характеризуются довольно широкими полосами поглощения. Почти всегда очень широкие полосы наблюдаются в спектрах переноса заряда. Очевидно, чем выше молярный коэффициент погашения и меньше ширина полосы, тем более ценными аналитическими свойствами обладает соединение, так как эти характеристики полосы определяют такие важные аналитические показатели, как чувствительность и селективность.

2. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии

При всем многообразии схем и конструктивных особенностей приборов абсорбционной спектроскопии в каждом из них имеется несколько основных узлов, функции которых примерно одинаковы в разных приборах. Такими узлами являются: источник света; монохроматизатор света; кювета с исследуемым веществом; рецептор (приемник света). К ним следует добавить оптическую систему для создания параллельного пучка света, изменения его направления и т. д., а также систему для уравнивания интенсивностей световых потоков (диафрагмы, оптические клинья и т. д.).

Основными источниками освещения в абсорбционной спектроскопии являются обычные лампы накаливания,

газонаполненные лампы (водородная, ртутная), штифт Нернста и глобар. В простейших приборах в качестве источника освещения используется дневной свет.

В лампе накаливания светящаяся вольфрамовая спираль дает свет в широком спектральном интервале. Однако стекло пропускает свет лишь в интервале длин волн 350—1000 нм, т. е. в видимой части спектра и самых ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях. В водородной лампе происходит свечение водорода при разряде. Условия возбуждения подбирают так, что возникает практически сплошное излучение в области 200—400 нм. В ртутной лампе разряд происходит в парах ртути. Возбужденные атомы ртути испускает линейчатый спектр, в котором преобладает излучение с длиной волны 254, 302, 334 нм и др.

Штифт Нернста представляет собой столбик, спрессованный из оксидов редкоземельных элементов. При накаливании путем пропускания электрического тока он дает ИК-излучение в области 1,6—2,0 или 5,6—6,0 мкм.

Глобар-штифт из карборунда SiC дает ИК-излучение в интервале 2—16 мкм также при пропускании электрического тока.

Монохроматизатор служит для выделения из сложного спектра узких спектральных участков. При конструировании таких устройств используются разные оптические явления: поглощение света, интерференция, дисперсия и т. д. Наибольшее распространение в практике абсорбционной спектроскопии имеют приборы, в которых в качестве монохроматизаторов применяются светофильтры и призмы. Известно несколько типов светофильтров. В зависимости от вида оптического явления, используемого для монохроматизации света, конструируют абсорбционные, интерференционные или интерференционно-поляризационные светофильтры. Действие абсорбционных светофильтров основано на том, что при прохождении света через тонкий слой вследствие поглощения происходит изменение величины и спектрального состава проходящего светового потока. Абсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность ($T=0,1$) и довольно широкую полосу пропускания ($\Delta\lambda=30$ нм и более). По своим характеристикам интерференционные светофильтры превосходят абсорбционные. Схему интерференционного светофильтра можно видеть на рис. 21. Светофильтр состоит

из двух тончайших полупрозрачных слоев серебра, между которыми находится слой диэлектрика. В результате интерференции света в проходящем пучке остаются лучи с длиной волны, равной удвоенной толщине диэлектрического слоя. Прозрачность интерференционных светофильтров составляет $T=0,3-0,8$. Эффективная ширина пропускания обычно не превышает 5—10 нм. Для еще большего сужения полос пропускания иногда пользуются системой двух последовательных интерференционных светофильтров.

Наиболее универсальными монохроматизаторами являются призмы, изготовленные из кварца, стекла и некоторых других материалов. Для инфракрасной спектроскопии используются призмы из LiF и других галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и галогенидов серебра. Эти же материалы применяются для изготовления кювет. С помощью призм получают свет высокой монохроматичности в широкой области длин волн.



Рис. 21. Интерференционный светофильтр

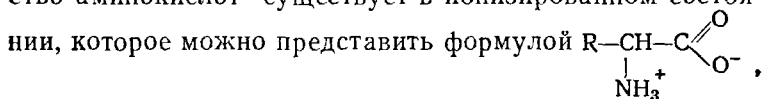
В качестве рецепторов в абсорбционной спектроскопии используются главным образом фотоэлементы и в простейших случаях глаз наблюдателя. Для измерения инфракрасного излучения применяют фотоэлементы (см. с. 16), термоэлементы и болометры. В термоэлементах используется термо-э. д. с., возникающая при изменении температуры спая между металлами или сплавами. Например, широко используются в этих целях термопары медь — константан, серебро — висмут и др. Принцип действия болометра основан на изменении электросопротивления материала при нагревании. Термочувствительный элемент, представляющий собой зачерненную платиновую, сурьмяную или другую тонкую металлическую пластинку, включают в мостовую схему. Инфракрасное излучение вызывает нагревание термочувствительного элемента и разбаланс моста, пропорциональный интенсивности падающего излучения.

Промышленностью выпускаются различные приборы абсорбционной спектроскопии — колориметры, фотометры, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры и т. д., в которых используются различные комбинации осветителей, монохроматизаторов и рецепторов.

3. Качественный анализ

Наибольший интерес с точки зрения качественного анализа представляют колебательные (вернее, колебательно-вращательные) спектры. Они весьма характерны, и в иностранной литературе их нередко называют «fingerprint», т. е. отпечатки пальцев, имея в виду неповторимость инфракрасного спектра соединений. Различные молекулы, содержащие одну и ту же атомную группировку, дают в ИК-спектре полосы поглощения в области одной и той же характеристической частоты. Это и является основой качественного анализа по инфракрасным спектрам. Характеристические частоты дают возможность установить по спектру наличие определенных групп атомов в молекуле и тем самым установить качественный состав вещества и строение молекулы. Например, полосы в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ могут быть приписаны только O—H- или N—H-связям, и отсутствие полос в этой области спектра однозначно свидетельствует об отсутствии OH- и NH-групп в анализируемом веществе.

Примеры такого рода исследований весьма многообразны. С помощью инфракрасных спектров было установлено строение многих олефинов, ароматических соединений, карбонильных соединений, аминокислот и других групп веществ. Было выяснено, например, что большинство аминокислот существует в ионизированном состоянии, которое можно представить формулой



но не $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$. Действительно, в спектре нейтрального раствора глицина в D_2O были найдены полосы поглощения, характерные для ионизированной карбоксильной группы (1610 и 1400 см^{-1}).

Введение в раствор кислоты DCI вызывало их замену на полосы при 1710 см^{-1} , а добавление щелочи опять их восстанавливало.

Полосы валентных колебаний NH в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, где они обычно проявляются, у аминокислот не обнаруживаются, а в области около 3070 см^{-1} , характерной для группы NH_3^+ , они есть. Образование соли

аминоуксусной кислоты вызывает появление полосы вблизи $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, характерной для NH_2 -группы. Эти факты прямо указывают на ионизированное состояние глицина, т. е. на формулу $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$.

К настоящему времени изучены и сведены в соответствующие атласы и таблицы инфракрасные спектры более чем 20 000 соединений, что существенно облегчает практическое проведение анализа. Для получения первых ориентировочных данных часто пользуются так называемой картой Колтупа, на которой указаны спектральные области появления многих характеристических частот и их возможное отнесение. Для окончательных выводов обычно требуется более тщательный анализ спектра. Иногда задача качественного анализа может быть решена простым сопоставлением спектра анализируемого вещества и «подозреваемого» соединения.

Инфракрасная спектроскопия с успехом используется и в анализе неорганических веществ. Известно, например, что характеристическая частота CO_3^{2-} составляет 1450 см^{-1} , SO_4^{2-} — 1130 см^{-1} , NO_3^- — 1380 см^{-1} и т. д. В связи с этим из инфракрасных спектров минералов получают весьма ценную информацию о химическом составе.

Электронные спектры поглощения для целей качественного анализа используются значительно реже, чем колебательные, так как они обычно бывают представлены небольшим числом широких полос поглощения. В ряде случаев, однако, по электронным спектрам поглощения удается провести достаточно эффективный анализ качественного состава, например, в нефтехимии.

4. Количественный анализ

В основе методов количественного анализа лежит основной закон светопоглощения (закон Бугера — Ламберта — Бера):

$$D_\lambda = \varepsilon_\lambda l C. \quad (\text{II.19})$$

Уравнение (II.19) показывает, что основными параметрами фотометрического определения являются длина волны, при которой производится измерение оптической плотности, величина оптической плотности, толщина кюветы и концентрация окрашенного раствора. Сюда же следует отнести и различные химические факторы, свя-

занные с полнотой и условиями протекания фотометрической реакции, концентрацией окрашенных и других реактивов, их устойчивостью и т. д. В зависимости от свойств анализируемой системы и характеристик применяемого фотометрического прибора выбирают те или иные условия анализа.

Оптимальные условия фотометрического определения.

1. *Длина волны.* При определении в растворе одного светопоглощающего вещества аналитическую длину волны, как правило, выбирают на максимуме полосы поглощения. Если в спектре имеется несколько полос, выбор обычно останавливают на наиболее интенсивной, так как работа в области максимума светопоглощения обеспечивает наиболее высокую чувствительность определения. Плоские максимумы более предпочтительны, так как в этом случае меньше сказывается погрешность в установлении длины волны, чем в случае острых максимумов или крутоспадающих участков кривой. Желательно также, чтобы чувствительность приемника излучения в области аналитической длины волны была максимальной. Однако практическая реализация этого условия затруднена, так как конструкция обычных фотометрических приборов предусматривает не более двух фотоэлементов. Выбор аналитической длины волны при наличии в растворе нескольких светопоглощающих веществ значительно сложнее (см. с. 65).

2. *Светопропускание (оптическая плотность).* Измерительное устройство фотометрического прибора обычно имеет постоянную ошибку ΔT в величине коэффициента пропускания T во всем интервале его значений. Ошибка в единицах оптической плотности ΔD в связи с этим во всем интервале не будет одинакова. Поэтому в некоторых случаях удобнее оперировать с величиной коэффициента пропускания, а не оптической плотности. Рис. 22 показывает, что при одной и той же абсолютной погрешности ΔT абсолютная погрешность определяемой концентрации ΔC существенно возрастает с увеличением концентрации раствора ($\Delta C_2 > \Delta C_1$, хотя $\Delta T_2 = \Delta T_1$).

Относительная ошибка $\Delta C/C$ будет уменьшаться с ростом концентрации и возрастать в связи с увеличением абсолютной ошибки ΔC . Ответ на вопрос, при каких значениях T относительная ошибка $\Delta C/C$ будет минимальна, дает несложный математический анализ.

По определению

$$C = - \frac{\lg T}{\varepsilon l} . \quad (\text{II.20})$$

При дифференцировании (II.20) получаем

$$dC = - \frac{dT}{2,3T\varepsilon l} . \quad (\text{II.21})$$

Сочетание (II.20) и (II.21) дает

$$\frac{dC}{C} = \frac{dT\varepsilon l}{\varepsilon l \cdot 2,3T \lg T} = \frac{dT}{T \ln T} . \quad (\text{II.22})$$

Или, переходя к конечным приращениям,

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta T}{T \ln T} . \quad (\text{II.23})$$

Задаваясь разными численными значениями T при фиксированной величине ΔT , по уравнению (II.23) можно рассчитать относительную ошибку $\Delta C/C$ для всего интер-

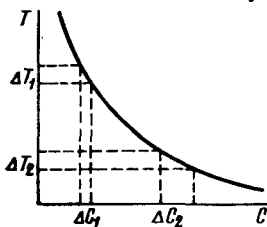


Рис. 22. Зависимость T от C

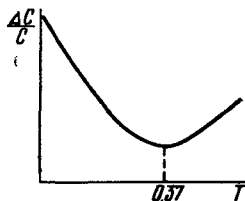


Рис. 23. Зависимость относительной ошибки от пропуска раствора

вала значений T от 0 до 1. Результаты такого расчета представлены графически на рис. 23, из которого видно, что относительная ошибка резко возрастает при очень малых и очень больших значениях T . В области средних значений T кривая проходит через минимум. Для нахождения точки минимума продифференцируем (II.23) по T при $\Delta T = \text{const}$ и производную приравняем нулю:

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta C}{C} \right)}{\partial T} = \frac{- \left(\ln T - T \frac{1}{T} \right) \Delta T}{(T \ln T)^2} = \frac{- (\ln T + 1) \Delta T}{(T \ln T)^2} = 0. \quad (\text{II.24})$$

Так как $\Delta T \neq 0$ то, очевидно,

$$\ln T + 1 = 0. \quad (\text{II.25})$$

Откуда $\ln T = 2,3 \lg T = -1$ и $-\lg T = D = 0,435$. При этой величине оптической плотности будет достигаться наибольшая точность измерения.

Однако в проведенном расчете не учитывалась погрешность за счет других источников, как, например, погрешность при установлении прибора на нулевое и полное пропускание. Более строгое теоретическое рассмотрение и опыт (Н. П. Комарь, В. П. Самойлов, 1963) показали, что оптимальная величина оптической плотности находится при более высоком значении, чем 0,435, и составляет примерно 0,6—0,7 или несколько выше. Расчеты и опыт показали также, что прямое фотометрическое исследование растворов, имеющих $0,03 \geq D \geq 2,0$, характеризуется большими погрешностями. Эффективным приемом при анализе интенсивно окрашенных растворов является применение методов дифференциальной фотометрии (см. с. 61).

3. *Толщина светопоглощающего слоя.* Уравнение закона Бугера — Ламберта — Бера показывает, что чем больше толщина слоя, тем больше величина оптической плотности и, следовательно, тем более чувствительным будет определение при прочих равных условиях. С этой точки зрения наибольший интерес представляют кюветы с большой толщиной светопоглощающего слоя. Однако с увеличением толщины слоя (длины оптического пути) возрастают потери на рассеяние света, особенно при работе с растворами. Кюветы с толщиной слоя большей, чем 5 см, для фотометрии растворов обычно не изготавливаются.

4. *Концентрационные условия проведения фотометрической реакции.* В уравнение основного закона светопоглощения входит концентрация окрашенного (светопоглощающего) соединения, поэтому превращение определяемого компонента в такое соединение является одной из важнейших операций, в значительной степени определяющей точность анализа. Окрашенные соединения в растворе для целей фотометрии получают в результате, главным образом, реакций окисления — восстановления и комплексообразования. Окислительно-восстановительные реакции, применяемые в фотометрии, например окисление марганца до MnO_4^- и др., протекают, как правило, практически полностью до конца.

Значительно более сложным является вопрос о концентрационных условиях протекания в растворе реакций

комплексообразования. Осложняющее влияние здесь могут оказывать процессы ступенчатого комплексообразования, протолитические равновесия, недостаточная устойчивость образующегося комплекса, собственная окраска реагента и т. д. Действие большинства этих факторов можно предвидеть, если равновесия в интересующей системе достаточно подробно изучены и константы соответствующих равновесий известны (константы устойчивости координационных соединений, константы диссоциации реагентов, гидролиза катионов и т. д.). Опираясь на эти данные, можно рассчитать, например, при каких значениях рН и концентрации реагента будет достигнута необходимая полнота реакции, как будут влиять сопутствующие элементы и т. д.

Если окрашенное соединение образовано анионом сильной кислоты, как, например, при определении висмута в виде иодидного комплекса, то реакцию обычно проводят при постоянной концентрации реактива и в довольно кислой среде, обеспечивающей подавление гидролитических процессов. Концентрация аниона в таких системах от кислотности среды не зависит. При использовании в качестве реагента слабой кислоты, например при определении железа в виде сульфосалицилатного комплекса, рН раствора должен находиться в слабокислой области, в которой диссоциация кислоты достаточна и концентрация реактива постоянна. Особое внимание должно быть уделено постоянству рН во всех исследуемых растворах.

В связи с многообразием и индивидуальностью свойств окрашенных соединений более конкретные рекомендации невозможны. Для выяснения оптимальных условий фотометрического определения каждая система требует специального физико-химического исследования с целью установления состава образующихся соединений, констант равновесия и т. д.

5. Чувствительность и точность метода. Чувствительность фотометрических методов довольно высока. Минимальную концентрацию, которую можно определить фотометрическим методом, обычно рассчитывают по соотношению

$$C_{\min} = \frac{D_{\min}}{\epsilon l} . \quad (\text{II.26})$$

Если для ориентировочных расчетов принять, что $D_{\min} = 0,01$, $l = 1$ см и $\epsilon = 10^3$, то

$$C_{\min} = \frac{0,01}{10^3 \cdot 1} = 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Это не максимальная чувствительность фотометрического метода, так как величина ϵ может быть на несколько порядков больше, однако значение $\epsilon = 10^3$ свойственно многим цветным соединениям в фотометрии и, таким образом, оно в какой-то степени характеризует метод. Иногда в качестве показателя чувствительности фотометрической реакции указывают просто величину ϵ , известны и другие характеристики чувствительности. Точность фотометрических методов в зависимости от индивидуальных особенностей фотометрической реакции, применяемого прибора и других факторов изменяется в довольно широких пределах. Обычная погрешность фотометрических методов составляет примерно 1—2% (относительных).

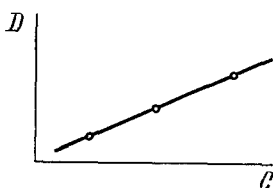


Рис. 24. Калибровочный график

Основные приемы фотометрических измерений. 1. Метод калибровочного графика. В соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера график в координатах оптическая плотность — концентрация должен быть линейен и прямая должна проходить через начало координат. Для построения такого графика достаточно, вообще говоря, одной точки. Однако калибровочный график обычно строят по трем точкам, т. е. по трем стандартным растворам (рис. 24), что повышает точность построения графика и надежность определений.

При отклонениях от закона Бугера — Ламберта — Бера, т. е. при нарушении линейной зависимости D от C , число точек на калибровочном графике должно быть увеличено. Применение калибровочных графиков является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений. Основные ограничения метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния так называемых третьих компонентов, т. е. компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяются, но на результат влияют.

2. *Метод молярного коэффициента погашения.* При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких растворов $D_{ст}$, для каждого раствора рассчитывают $\epsilon = D_{ст}/(lC_{ст})$ и полученное значение ϵ усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора D_x и рассчитывают концентрацию C_x по формуле

$$C_x = D_x/(\epsilon l). \quad (II.27)$$

Ограничением метода является обязательное подчинение анализируемой системы закону Бугера — Ламберта—Бера, по крайней мере в области исследуемых концентраций.

3. *Метод добавок.* Применяется при анализе растворов сложного состава, так как позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сущность его заключается в следующем. Сначала определяется оптическая плотность D_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации C_x , а затем в анализируемый раствор добавляется известное количество определяемого компонента $C_{ст}$ и вновь измеряется оптическая плотность $D_{x+ст}$.

Оптическая плотность D_x анализируемого раствора равна

$$D_x = \epsilon l C_x, \quad (II.28)$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного

$$D_{x+ст} = \epsilon l (C_x + C_{ст}). \quad (II.29)$$

Сравнение (II.28) и (II.29) дает

$$\frac{D_x}{D_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}}. \quad (II.30)$$

Решая относительно C_x , получаем

$$D_x (C_x + C_{ст}) = D_{x+ст} C_x$$

или

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{x+ст} - D_x}. \quad (II.31)$$

Очевидно, метод применим для систем, подчиняющихся закону Бугера — Ламберта — Бера. В случае неподчинения можно использовать калибровочный график, полученный на фоне анализируемого раствора.

4. *Метод дифференциальной фотометрии.* Фотометрирование интенсивно окрашенных растворов успешно осуществляется методом дифференциальной фотометрии. В обычной фотометрии сравнивается интенсивность света i_x , прошедшего через анализируемый раствор неизвестной концентрации, с интенсивностью света i_0 , прошедшего через растворитель. Коэффициент пропускания такого раствора будет равен отношению интенсивностей (рис. 25):

$$T_x = i_x/i_0. \quad (\text{II. 32})$$

В дифференциальной фотометрии второй луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации — так называемый рас-

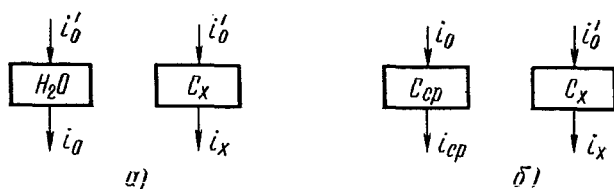


Рис. 25. Схема обычной и дифференциальной фотометрии:

а — обычная фотометрия; *б* — дифференциальная фотометрия

твор сравнения концентрации C_{cp} . Его интенсивность обозначим как i_{cp} . Интенсивность света, прошедшего через анализируемый раствор, по-прежнему пусть будет i_x . Отношение интенсивностей i_x/i_{cp} называют условным коэффициентом пропускания T'_x :

$$T'_x = i_x/i_{cp}. \quad (\text{II. 33})$$

Отношение i_{cp} к i_0 характеризует коэффициент пропускания раствора сравнения:

$$T_{cp} = i_{cp}/i_0. \quad (\text{II. 34})$$

Так как

$$i_x = T_x i_0, \quad (\text{II. 35})$$

$$i_{cp} = T_{cp} i_0,$$

то

$$i_x/i_{cp} = T'_x = T_x/T_{cp} \quad (\text{II. 36})$$

или, переходя от коэффициентов пропускания к величинам оптических плотностей:

$$\begin{aligned} D'_x &= D_x - D_{\text{ср}}, \\ D'_x &= \varepsilon l C_x - D_{\text{ср}}, \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

где D'_x — относительная оптическая плотность.

Уравнение (II.37) показывает, что она так же, как и истинная оптическая плотность, пропорциональна концентрации окрашенного вещества, однако прямая D'_x — C не проходит через начало координат (рис. 26). Пусть анализируемый раствор имеет оптическую плотность $D=4,0$. Эту величину методом обычной фотометрии достаточно точно измерить нельзя. Взяв вместо растворителя раствор с $D_{\text{ср}}=3,0$, получаем относительную оптическую плотность $D'_x = D_x - D_{\text{ср}} = 4,0 - 3,0 = 1,0$. Эту величину можно измерить уже с необходимой точностью.

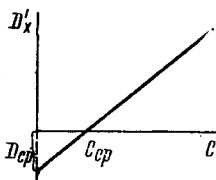


Рис. 26. Калибровочный график дифференциальной фотометрии

Таким образом, дифференциальная фотометрия существенно расширяет область концентраций, доступную для точных фотометрических измерений. Кроме того, точность ряда методик дифференциальной фотометрии превышает точность методик обычной фотометрии. Найдем, при каких значениях D' или T' относительная ошибка определения методом дифференциальной фотометрии будет минимальной. Для этого из (II.37) находим C_x :

$$C_x = \frac{D'_x + D_{\text{ср}}}{\varepsilon l} = - \frac{\lg T'_x + \lg T_{\text{ср}}}{\varepsilon l} \quad (\text{II.38})$$

и дифференцируем полученное выражение, считая $T_{\text{ср}}$, ε и l постоянными:

$$dC_x = - \frac{dT'_x}{2,3T'_x \varepsilon l} \quad (\text{II.39})$$

При сочетании (II.38) и (II.39) получаем

$$\frac{dC}{C} = \frac{dT'_x}{2,3T'_x (\lg T'_x + \lg T_{\text{ср}})} \quad (\text{II.40})$$

или, переходя к конечным приращениям:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta T'_x}{2,3T'_x(\lg T'_x + \lg T_{cp})} \quad (II.41)$$

Это уравнение отличается от (II.23) только слагаемым $\lg T_{cp}$ в знаменателе.

На рис. 27 графически представлены результаты некоторых расчетов, выполненных по уравнению (II.41). Кривые на рис. 27 показывают, что с уменьшением коэффициента пропускания раствора сравнения (T_{cp}) относительная ошибка определения концентрации падает. И чем меньше величина коэффициента пропускания T_{cp} , тем меньше относительная ошибка.

Заметим, что при $T_{cp}=1$ дифференциальный метод превращается в метод прямой фотометрии и, таким образом, обычную фотометрию можно рассматривать как частный случай дифференциальной. Этот случай иллюстрируется кривой 1 на рис. 27, которая по сути дела воспроизводит кривую на рис. 23. Кривые, характеризующие ошибку методов дифференциальной фотометрии, как видно, находятся ниже первой кривой, т. е. при прочих равных условиях относительная ошибка определения концентрации методом дифференциальной фотометрии меньше, чем соответствующая ошибка обычной фотометрии.

Чтобы найти оптическую плотность, при которой относительная ошибка определения минимальна, продифференцируем (II.41) по T'_x при постоянных ΔT и T_{cp} и приравняем производную нулю:

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta C}{C} \right)}{\partial T'_x} = - \frac{\Delta T_x \left[(\ln T'_x + \ln T_{cp}) + T'_x \frac{1}{T'_x} \right]}{[2,3T'_x(\lg T'_x + \lg T_{cp})]^2} = 0. \quad (II.42)$$

Очевидно,

$$\ln T'_x + \ln T_{cp} + 1 = 0,$$

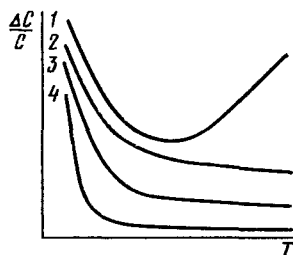


Рис. 27. Зависимость относительной ошибки от пропускания раствора при разной прозрачности раствора сравнения: 1 — $T_{cp}=1,0$; 2 — $T_{cp}=0,1$; 3 — $T_{cp}=0,01$; 4 — $T_{cp}=10^{-3}$

или

$$\lg T'_x + \lg T_{\text{ср}} = -\frac{1}{2,3} = -0,435 \text{ и } D'_x = 0,435 - D_{\text{ср}}. \quad (\text{II.43})$$

При $D_{\text{ср}}=0$ это соотношение, как частный случай, переходит в (II.25).

Увеличение оптической плотности раствора сравнения ($D_{\text{ср}}$) будет вызывать в соответствии с (II.43) уменьшение оптической плотности, при которой достигается максимальная точность результатов. При $D_{\text{ср}}=0,435$ относительная оптическая плотность будет равна нулю. Таким образом, точные измерения будут достигаться при высокой оптической плотности раствора сравнения и минимальной относительной оптической плотности. Этот вывод иллюстрируется также кривыми рис. 27.

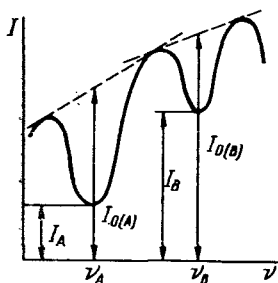


Рис. 28. Метод базовой линии

5. Количественный анализ по инфракрасным спектрам. Этот метод анализа также основан на применении закона Бугера—Ламберта—Бера. Чаще всего здесь используется метод калибровочного графика. Существенно затрудняется применение метода молярного коэффициента погашения в ИК-спектроскопии тем, что из-за рассеяния, сплошного поглощения и других эффектов часто бывает невозможно определить положение линии 100%-ного пропускания, т. е. определить интенсивность света, прошедшего через образец без анализируемого компонента (i_0).

Ряд трудностей количественной ИК-спектроскопии успешно преодолевается с помощью метода базовой линии, который получил большое распространение в практике. Сущность его легко понять из рис. 28, на котором приведен участок ИК-спектра с двумя полосами поглощения (их волновые числа ν_A и ν_B). Базовая линия проводится в основании полосы поглощения «от горба к горбу» (она изображена пунктиром). Коэффициент пропускания определяется в этом методе как отношение $T_A = i_A/i_{0(A)}$ или $T_B = i_B/i_{0(B)}$. По полученным данным вычерчивают калибровочный график и производят определения.

6. *Экстракционно-фотометрические методы.* Экстракционные методы применяются в аналитической химии очень широко, причем определение анализируемого компонента в экстракте может проводиться как фотометрическим, так и любым другим методом — полярографическим, спектральным и т. д. Вместе с тем существуют некоторые группы экстракционных методов, в которых фотометрическое окончание является наиболее эффективным, обеспечивая необходимую быстроту и точность определения. Эти методы обычно называют экстракционно-фотометрическими.

Весьма распространенной является методика, по которой определяемый микрокомпонент переводят в растворимое в воде окрашенное соединение, экстрагируют его и экстракт фотометрируют. Содержание обычно определяют методом калибровочного графика. Такая методика позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов и увеличивает чувствительность определения, так как при экстракции происходит концентрирование микропримесей. Например, определение примесей железа в солях кобальта или никеля производят путем экстракции его роданидных комплексов амилловым спиртом.

Окрашенное соединение определяемого компонента не обязательно должно быть растворимо в воде. Например, дитизон и многочисленные дитизонаты металлов практически нерастворимы в воде, но растворимы во многих органических растворителях. В этом случае к анализируемому раствору добавляют раствор дитизона в подходящем органическом растворителе (например, в четыреххлористом углероде), получают окрашенный экстракт, который и фотометрируют. Иногда бывает удобнее экстракцию проводить одним реагентом, а окрашенное соединение определяемого элемента получать в экстракте уже с помощью другого.

7. *Определение смеси светопоглощающих веществ.* Спектрофотометрический метод в принципе позволяет определить несколько светопоглощающих веществ в одном растворе без предварительного разделения. Большое практическое значение имеет частный случай такой системы — анализ смеси двух окрашенных веществ. В соответствии с законом аддитивности светопоглощения для такой смеси веществ, например А и В, можно записать:

$$D_{\lambda_1} = l(\epsilon_{A_{\lambda_1}} C_A + \epsilon_{B_{\lambda_1}} C_B), \quad (\text{II.44})$$

$$D_{\lambda_2} = l(\epsilon_{A\lambda_2} C_A + \epsilon_{B\lambda_2} C_B).$$

Решение этой системы уравнений при $l=1$ см дает:

$$C_A = \frac{D_{\lambda_1} \epsilon_{B\lambda_2} - D_{\lambda_2} \epsilon_{B\lambda_1}}{\epsilon_{A\lambda_1} \epsilon_{B\lambda_2} - \epsilon_{A\lambda_2} \epsilon_{A\lambda_1}};$$

$$C_B = \frac{D_{\lambda_2} \epsilon_{A\lambda_1} - D_{\lambda_1} \epsilon_{A\lambda_2}}{\epsilon_{A\lambda_1} \epsilon_{B\lambda_2} - \epsilon_{A\lambda_2} \epsilon_{B\lambda_1}}. \quad (\text{II.45})$$

Длины волн λ_1 и λ_2 , при которых следует проводить измерения оптической плотности, выбирают по спектрам поглощения веществ А и В, применяя различные приемы. Хорошие результаты дает, например, метод максимальных разностей. При использовании этого метода строят график зависимости $(\epsilon_A - \epsilon_B)$ или $(\epsilon_B - \epsilon_A)$ от длины волны и находят области максимума и минимума. Длины волн, соответствующие этим областям, выбирают в качестве аналитических. Молярные коэффициенты поглощения определяются заранее, поэтому анализ сводится к определению оптической плотности при двух выбранных длинах волн.

Особый интерес представляют спектральные участки, в которых одно из веществ света не поглощает, а другое обладает интенсивным светопоглощением. Если, например, $\epsilon_{B\lambda_1} = 0$, то вместо (II.45) будем иметь:

$$C_A = \frac{D_{\lambda_1}}{\epsilon_{A\lambda_1}}; \quad C_B = \frac{D_{\lambda_2} \epsilon_{A\lambda_1} - D_{\lambda_1} \epsilon_{A\lambda_2}}{\epsilon_{A\lambda_1} \epsilon_{B\lambda_2}}. \quad (\text{II.46})$$

Как видно, при наличии такой области упрощаются расчеты и повышается точность определения интенсивно поглощающего вещества. Этот случай реализуется, например, при определении хрома и марганца. В области длин волн 550 нм поглощает только MnO_4^- , и он может быть определен по оптической плотности раствора при этой длине волны. При 430 нм свет поглощают оба компонента (MnO_4^- и CrO_4^{2-}).

Довольно распространенным примером такого анализа является также определение с помощью реагента, имеющего собственную окраску. Этот метод может быть распространен и на более сложные многокомпонентные смеси. При подчинении светопоглощения отдельных

компонентов закону Бугера — Ламберта — Бера и соблюдении закона аддитивности светопоглощения, число слагаемых в уравнениях типа (II.44) увеличивается пропорционально числу определяемых компонентов и соответственно увеличивается число уравнений. Для решения систем таких уравнений с успехом используются вычислительные машины.

8. *Фотометрическое титрование.* В методе фотометрического титрования точка эквивалентности определяется

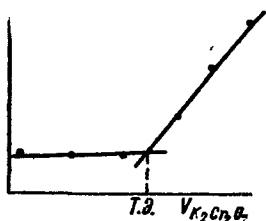


Рис. 29. Кривая фотометрического титрования железа (II) дихроматом

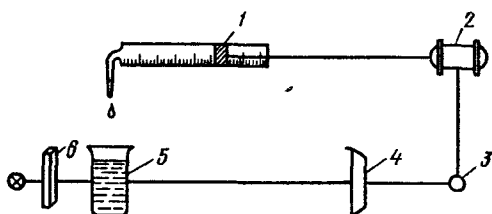


Рис. 30. Принципиальная схема фотометрического автотитратора

с помощью фотометрических измерений — в ходе такого титрования измеряется светопоглощение раствора. Естественно, реализация этого метода возможна, если имеется подходящий индикатор или хотя бы один из компонентов реакции титрования поглощает свет. Например, при титровании железа (II) дихроматом кривая фотометрического титрования имеет вид, изображенный на рис. 29. До точки эквивалентности (Т. Э.), оптическая плотность раствора практически не изменяется, а после точки эквивалентности она линейно возрастает пропорционально объему добавленного дихромата. Точку эквивалентности находят графически. Для этого достаточно иметь несколько точек, характеризующих недотитрованный раствор и несколько точек для перетитрованного раствора.

При титровании разбавленных растворов и в некоторых других случаях кривая титрования не имеет резкого минимума. В этом случае для нахождения точки эквивалентности приходится применять более сложные графические построения или специальную математическую обработку.

Основным достоинством метода фотометрического титрования является возможность анализа слабоокрашенных и разбавленных растворов, которые часто невозможно оттитровать другими методами, а также возможность автоматизации самого процесса титрования. Принципиальная схема фотометрического автотитратора представлена на рис. 30.

В ходе титрования стандартный раствор выдавливается из бюретки 1 поршнем, приводимым в движение мотором 2. Интенсивность света, прошедшего через светофильтр 6 и раствор 5, фиксируется фотоэлементом 4, соединенным с мотором через реле 3. При заданном значении оптической плотности по сигналу фотоэлемента реле срабатывает и выключает мотор, связанный с поршнем бюретки, прекращая титрование. Результаты анализа рассчитывают обычным путем по объему раствора, израсходованного на титрование. Известны также приборы, в которых вычерчивается полная кривая титрования, включая перегитрованные растворы, и дифференциальная кривая титрования в координатах $\frac{dD}{dV}$ как функция V .

Простые, быстрые и точные фотометрические методы анализа широко применяются в заводских и научно-исследовательских лабораториях, для контроля производства, определения примесей и решения многих других важных вопросов. Большое значение имеют эти методы для исследования различных реакций, установления состава и устойчивости образующихся соединений. Успехи химии координационных соединений и достижения приборостроения дают все основания ожидать дальнейшего повышения точности и чувствительности этих методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул: Пер. с англ./Под ред. В. М. Татевского, М., 1969.
2. Драго Р. Физические методы в неорганической химии: Пер. с англ. М., 1967.
3. Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л., 1974.
4. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., 1968.
5. Методы спектрального анализа/Под ред. В. Л. Левшина. М., 1962.

6. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений/Под ред. А. К. Бабко. М., 1970.

7. Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов: Пер. с англ./Под. ред. В. Н. Прусакова. М., 1964.

8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: Пер. с франц. 2-е изд., испр. М., 1969.

9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Пентина. М., 1969.

10. Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии/Под ред. И. П. Алмарины. М., 1976.

11. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 4-е изд., перераб. и доп. Л., 1976.

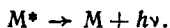
12. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1975.

Глава III

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесценцией, по определению С. И. Вавилова, называют свечение, избыточное над температурным, длительностью не менее чем 10^{-10} с, что превышает период световых колебаний. От излучения нагретых тел люминесценция отличается своей неравновесностью, так как она практически не использует тепловую энергию излучающей системы. Люминесценцию часто называют холодным светом.

При люминесценции происходит испускание света возбужденными частицами:



Переходя в более низкое энергетическое состояние, возбужденная частица испускает квант света — люминесцирует.

Процессы высвечивания, прекращающиеся практически одновременно с прекращением возбуждения, обычно называют флуоресценцией, а продолжающиеся заметное время после прекращения возбуждения — фосфоресценцией. Происхождение люминесцентного излучения поясняется рис. 31. При возбуждении тем или иным способом электрон переходит с основного энергетического уровня на более высокий. Обратный переход на основной или более низкий уровень связан с люминесцентным излучением. Участие в электронном переходе колебательных

подуровней приводит к тому, что спектры люминесценции большинства веществ характеризуются широкими полосами излучения (100—200 нм). Рис. 31 показывает, что между спектром поглощения люминесцирующего вещества и его спектром люминесценции можно ожидать определенного сходства, так как и тот и другой определяются, в сущности, одними и теми же электронными переходами.

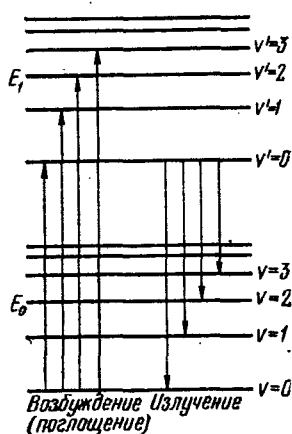


Рис. 31. Схема энергетических уравнений молекулы, поясняющая возникновение люминесцентного излучения:

E_0, E_1 — электронные уровни;
 v, v' — колебательные

Стокс сформулировал правило, согласно которому длина волны люминесцирующего излучения должна быть сдвинута в сторону больших значений по сравнению с длиной волны поглощенного света. Однако известны нарушения этого правила, когда испускаемый свет люминесценции имеет более короткую длину волны, чем возбуждающий, — так называемые антистоксовы частоты возникают за счет вклада тепловой энергии. Люммель придал правилу Стокса более гибкую формулировку, связав максимумы спектра люминесценции и спектра поглощения. В соответствии с правилом Стокса — Люммеля максимум спектра люминесценции сдвинут в сторону более длинных волн по сравнению с максимумом спектра поглощения.

Так как в зависимости от подведенной энергии частица может перейти в энергетически разные возбужденные состояния, можно было ожидать прямой зависимости спектров люминесценции от спектра возбуждения источника. Однако опыт показал, что спектр люминесценции является практически нечувствительным к спектральным характеристикам возбуждающего излучения.

Независимость в известных пределах спектра люминесценции от длины волны падающего света в основном связана с тем, что возбужденные молекулы успевают растратить часть колебательной энергии за время, значительно меньшее, чем время жизни возбужденного состояния, и образовать систему молекул, обладающих распределением энергии, близким к равновесному при

данной температуре. Поэтому переход такой системы в невозбужденное состояние характеризуется испусканием одних и тех же квантов света, т. е. наблюдается один и тот же спектр люминесценции. Это обстоятельство снижает требования к постоянству спектрального состава возбуждающего света и, таким образом, упрощает проведение анализа.

Эффективность преобразования энергии поглощенного света в энергию люминесценции характеризуется энергетическим и квантовым выходом люминесценции. Отношение излучаемой энергии люминесценции к энергии поглощенного света называют энергетическим выходом люминесценции, а отношение числа излучаемых квантов к числу поглощенных называют квантовым выходом люминесценции.

Если $B_{\text{эл}}$ — энергетический, а $B_{\text{кв}}$ — квантовый выход люминесценции, $E_{\text{л}}$ и $E_{\text{с}}$ — энергия люминесценции и энергия поглощенного света соответственно, $N_{\text{л}}$ и $N_{\text{с}}$ — число испускаемых и поглощенных квантов, то

$$B_{\text{эл}} = E_{\text{л}}/E_{\text{с}}; \quad B_{\text{кв}} = N_{\text{л}}/N_{\text{с}}. \quad (\text{III.1})$$

Связь между $B_{\text{эл}}$ и $B_{\text{кв}}$ легко установить, если учесть, что энергия N квантов равна $E = N h \nu$:

$$B_{\text{эл}} = \frac{N_{\text{л}} h \nu_{\text{л}}}{N_{\text{с}} h \nu_{\text{с}}} = B_{\text{кв}} \frac{\nu_{\text{л}}}{\nu_{\text{с}}}. \quad (\text{III.2})$$

Зависимость энергетического выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света подчиняется закону Вавилова. В соответствии с этим законом энергетический выход люминесценции с увеличением длины волны возбуждающего света сначала возрастает пропорционально длине волны, затем остается постоянным и после достижения некоторой граничной длины волны резко падает.

Учитывая пропорциональность энергетического выхода длине волны возбуждающего света

$$B_{\text{эл}} = k \lambda_{\text{с}} \quad (\text{III.3})$$

и соотношение $\lambda = c/\nu$, из (III.2) получаем

$$B_{\text{кв}} = B_{\text{эл}} \frac{\nu_{\text{с}}}{\nu_{\text{л}}} = k \frac{\lambda_{\text{с}} \nu_{\text{с}}}{\nu_{\text{л}}} = k \frac{c}{\nu_{\text{л}}}, \quad (\text{III.4})$$

т. е. пропорциональность энергетического выхода длине волны поглощенного света означает постоянство кванто-

вого выхода люминесценции в этом спектральном интервале. Очевидно, чем больше квантовый выход люминесценции, тем меньшие количества люминесцирующего вещества могут быть обнаружены по его свечению.

Интенсивность люминесценции $I_{\text{л}}$ пропорциональна числу излучаемых квантов N :

$$I_{\text{л}} = \kappa N_{\text{л}} = \kappa B_{\text{кв}} N_{\text{с}}, \quad (\text{III.5})$$

где κ — коэффициент пропорциональности.

Число поглощенных квантов $N_{\text{с}}$ пропорционально интенсивности поглощенного света:

$$N_{\text{с}} = \kappa' (I_0 - I), \quad (\text{III.6})$$

где I_0 — интенсивность падающего света; I — интенсивность света, прошедшего через раствор; κ' — коэффициент пропорциональности. Величины I_0 и I связаны уравнением закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon l C}. \quad (\text{III.7})$$

Сочетание (III.6) и (III.7) приводит к

$$N_{\text{с}} = \kappa' I_0 (1 - 10^{-\varepsilon l C}). \quad (\text{III.8})$$

Подставляя (III.8) в (III.5), получаем

$$I_{\text{л}} = \kappa \kappa' B_{\text{кв}} I_0 (1 - 10^{-\varepsilon l C}). \quad (\text{III.9})$$

Разложение $10^{-\varepsilon l C}$ в ряд дает

$$10^{-\varepsilon l C} = 1 - 2,3\varepsilon l C + \frac{(2,3\varepsilon l C)^2}{2!} - \frac{(2,3\varepsilon l C)^3}{3!} + \dots \quad (\text{III.10})$$

При $\varepsilon l C \leq 10^{-2}$ вклад третьего и последующего членов разложения становится пренебрежимо малым. Ограничиваясь при этом условием двумя первыми членами (III.10) и подставляя результат разложения в (III.9), находим

$$I_{\text{л}} = 2,3\kappa\kappa' B_{\text{кв}} I_0 \varepsilon l C \quad (\text{III.11})$$

или, объединяя постоянные величины:

$$I_{\text{л}} = K C. \quad (\text{III.12})$$

Линейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации будет соблюдаться при постоянстве кван-

тового выхода, постоянной интенсивности возбуждающего света и т. д. Также существенным является условие низкой концентрации люминесцирующего вещества.

С увеличением концентрации условие $\epsilon l C \leq 10^{-2}$ будет нарушаться, и зависимость интенсивности люминесценции от концентрации будет отклоняться от линейной. При достаточно большой концентрации интенсивность люминесценции вообще может уменьшаться, т. е. может начаться так называемое концентрационное тушение люминесценции. В этой связи верхний предел концентрации раствора в люминесцентном анализе обычно не превышает 10^{-3} — 10^{-4} моль/л. Гашение люминесценции может быть вызвано также повышением температуры (температурное гашение) и посторонними веществами в растворе.

Схема прибора для проведения люминесцентного анализа представлена на рис. 32. Свет от источника освещения 1 проходит через светофильтр 2 и падает на кювету 3 с исследуемым раствором. Приемник

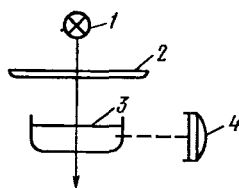


Рис. 32. Схема флуориметра

света 4 измеряет люминесцентное излучение под прямым углом к направлению возбуждающего света. Эта схема использована, например, в отечественном приборе марки ФО-1. Известны и другие схемы, различающиеся, главным образом, взаимным расположением источника освещения и приемника люминесцентного излучения.

В практике люминесцентного анализа исследуемое вещество обычно освещают ультрафиолетовыми лучами. Наибольшее распространение среди различных источников освещения, вызывающих люминесценцию, — дуга, искра, газовый разряд и т. д. — получили газосветные лампы, чаще всего ртутные лампы низкого давления (0,1 мм рт. ст.). Основная часть излучения ламп такого типа находится в ультрафиолетовой области. Некоторая часть видимого света, которая сопутствует ультрафиолету, задерживается специальным светофильтром. Приемником люминесцентного излучения может служить глаз человека. В современных приборах для количественного анализа в качестве приемника используются фотоэлементы и фотоумножители.

Практические применения люминесценции весьма многообразны, причем под люминесцентным анализом

обычно имеют в виду не только методы собственно химического анализа, служащие для определения химического состава веществ, но и так называемые сортовые методы, когда исследуемые предметы сортируют по признаку люминесценции, а также различного рода медицинские и другие пробы.

Качественный люминесцентный анализ чаще всего основывается на возникновении или исчезновении люминесцентного излучения. В некоторых случаях исследуют спектры люминесценции, однако аналитическая эффективность таких измерений невелика, так как спектры люминесценции обычно представляют собой широкие перекрывающиеся полосы. Лишь некоторые вещества, как, например, соединения урана, лантанидов и др., обладают достаточно характерными спектрами люминесценции. Поэтому для качественного открытия чаще всего используется сам факт люминесценции исследуемого вещества. Удобным методом проведения качественной реакции на такие элементы является получение перлов буры с анализируемым веществом и наблюдение их люминесценции.

Интересным типом очень чувствительных качественных реакций являются люминесцентные реакции, когда добавление некоторых органических реагентов к раствору неорганических веществ вызывает яркую люминесценцию. Например, интенсивную люминесценцию вызывает добавление салициловой кислоты к раствору соли цинка, что может быть использовано для его качественного открытия. Для открытия лития и алюминия люминесцентным методом предложен 8-оксихинолин, для открытия бериллия, циркония и других используют морин и т. д. Люминесцентные методы используются также для анализа биологически активных веществ — витаминов, гормонов, антибиотиков и т. д.

Достоинством люминесцентных реакций является их исключительно высокая чувствительность. Например, ярко-зеленая люминесценция соединения лития с 8-оксихинолином возникает при содержании $0,5\gamma$ Li в 5 мл, медь открывают по яркой синей люминесценции ее соединения с салицилалазном при концентрации $0,25\gamma$ в 5 мл и т. д. Высокой чувствительностью и селективностью обладают и так называемые реакции получения кристаллофосфоров, к которым можно отнести также реакцию образования перлов буры и фосфатов.

Количественный люминесцентный анализ основан на использовании соотношения (III.12), связывающего интенсивность флюоресценции с концентрацией флюоресцирующего вещества. В практике количественного люминесцентного анализа обычно применяется метод калибровочного графика на основе этого уравнения. К настоящему времени разработаны методы количественного люминесцентного определения почти всех элементов периодической системы при содержании в среднем 0,5—5,0у ($\sim 10^{-5}\%$).

Большой интерес вызвало применение люминесцентных индикаторов в титриметрических методах. Люминесцентные индикаторы изменяют цвет или интенсивность люминесценции в зависимости от партнера реакции, рН раствора или присутствия окислителя (α -нафтиламин, акридин и др.). Используя в качестве люминесцентного индикатора, например, морин можно с погрешностью 5—10% титриметрически определять алюминий, галлий, цирконий и другие элементы при содержании 1—10 мкг. Медь можно титровать флуорексоном в присутствии никеля, кобальта, железа, марганца и некоторых других элементов в растворах, содержащих 0,01—0,1 мкг Си/мл. В точке эквивалентности появляется ярко-зеленая люминесценция флуорексона, так как флуорексонат меди, образующийся при титровании, не люминесцирует. Такого рода титриметрические методики разработаны для многих элементов. Применение люминесцентных индикаторов позволило решить ряд сложных аналитических задач, связанных, в частности, с анализом мутных и окрашенных сред (фруктовые соки, вина и т. д.).

Большое практическое значение имеет широко применяемый люминесцентный сортовой анализ, позволяющий устанавливать, например, качество изделий, наличие или отсутствие каких-либо специфических свойств анализируемого материала и т. д.

Интенсивной люминесценцией обладают, например, канцерогенные вещества, что может быть использовано в аналитических целях. Большое значение имеет люминесцентный анализ в биологии и медицине для диагностики различных заболеваний (туберкулеза, рака, малярии и др.), для контроля за качеством лекарственных препаратов и т. д.

В сельском хозяйстве и пищевой промышленности люминесцентный анализ используется для определения

жизнеспособности семян, анализа пищевых продуктов и т. д. Например, жизнеспособные семена дают желтую люминесценцию, а нежизнеспособные — коричневую. По цвету люминесценции можно установить сорт муки — чем больше в ней отрубей, тем интенсивнее свечение. Люминесценция позволяет легко обнаружить начальную стадию загнивания различных овощей и фруктов: капусты, апельсинов, картофеля, огурцов и т. д. В свое время с помощью флуоресценна было доказано слияние под землей рек Рейна и Дуная. В различных областях промышленности широкое распространение получили методы люминесцентной дефектоскопии, позволяющие обнаруживать мельчайшие трещины и другие дефекты на поверхности изделий. Очень полезным оказалось применение люминесцентных методов в археологии, например, при исследовании выцветших старинных рукописей, в криминалистике, для целей судебной экспертизы и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Люминесцентный анализ/Под ред. М. А. Константиновой-Шлеингер. М., 1961.
2. Методы спектрального анализа/Под ред. В. Л. Левшина. М., 1962.
3. Столяров К. П., Григорьев П. Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л., 1967.
4. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., 1966.
5. Каралис В. Н., Корнеева Э. А. Аппаратура для флуоресцентного анализа. М., 1970.

Глава IV

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Применение наиболее длинноволновой части электромагнитного спектра — радиоволн — в физико-химических исследованиях и аналитической химии основывается на использовании явлений электронного и ядерного магнитного резонанса. Эти явления отражают взаимодействие молекулы с магнитным полем. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) характеризует взаимодействие с магнитным полем магнитного момента электрона, а

ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — взаимодействие с полем магнитного момента ядра.

Если элемент обладает нечетным порядковым номером или изотоп какого-либо, даже четного, элемента имеет нечетное массовое число, ядро такого элемента (изотопа) обладает спином, отличным от нуля. Очевидно, у изотопов четных элементов с четным массовым числом спин от нуля не отличается. Например, изотоп углерода ^{12}C с массовым числом 12 спином не обладает, а изотоп ^{13}C имеет спин, равный $1/2$. Наличие неспаренного спина у ^{13}C вызывает появление у него ядерного магнитного момента, в то время как ядра изотопа ^{12}C магнитного момента не имеют. В соответствии с этим внешнее магнитное поле не будет оказывать влияния на хаотическое распределение по энергии ядер ^{12}C , но будет влиять на распределение ядер ^{13}C , снимая вырождение энергетических уровней.

Спин ядра, равный $1/2$, соответствует двум возможным ориентациям вектора магнитного момента ядра в магнитном поле — по полю ($m_I = 1/2$) и против поля ($m_I = -1/2$); при этом состояние с $m_I = -1/2$ обладает во внешнем поле несколько более высокой энергией, нежели состояние с $m_I = 1/2$. Энергия перехода между этими состояниями равна $2\mu H_0$, где μ — магнитный момент ядра, H_0 — напряженность внешнего магнитного поля. В поле напряженностью, например, $79,6 \cdot 10^4$ А/м ($10\,000$ Э) энергия перехода составляет $2 \cdot 5 \cdot 10^{-24} \cdot 79,6 \cdot 10^4 \cdot 10^{-7} = 10^{-26}$ Дж (10^{-19} Эрг).

Число частиц на каждом из этих уровней может быть подсчитано по закону распределения Больцмана:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{2\mu H_0}{kT}\right), \quad (\text{IV.1})$$

где n_1 и n_2 — число частиц, которые находятся на нижнем и верхнем энергетических уровнях и обладают энергией, соответственно E_1 и E_2 .

Энергия теплового движения в области обычных температур характеризуется величиной примерно $1,38 \times 10^{-16}$ эрг \cdot град $^{-1} \cdot 300 = 4,1 \cdot 10^{-14}$ эрг, что соответствует волновому числу $4,1 \cdot 10^{-14} \cdot 5 \cdot 10^{15} = 200$ см $^{-1}$ или частоте порядка 10^{12} герц. Расчет по уравнению (IV.1) показывает, что отношение n_1/n_2 в этих условиях начинает отличаться от единицы только в шестом знаке после запятой. Таким образом, при обычной температуре заселен-

ность обеих уровней будет примерно одинакова с очень небольшим преобладанием состояний, имеющих меньшую энергию. Если такую систему, находящуюся в магнитном поле с частотой H_0 , поместить в переменное электромагнитное поле с частотой ν_0 , чтобы энергия кванта $h\nu_0$ совпадала с энергией перехода $2\mu H_0$, т. е. чтобы

$$h\nu_0 = 2\mu H_0, \quad (IV.2)$$

то вследствие поглощения энергии поля ядра с нижнего энергетического уровня будут переходить на верхний. Уравнение (IV.2) и характеризует это условие резонансного поглощения. Из возбужденного состояния в нормальное ядра могут возвращаться, передавая энергию возбуждения окружающей среде — «решетке», под которой в данном случае понимаются электроны или атомы другого сорта, чем исследуемые. Этот механизм передачи энергии получил название спин-решеточной релаксации, его эффективность может быть охарактеризована постоянной T_1 , называемой временем спин-решеточной релаксации.

Возбужденное ядро может также передать энергию возбуждения ядру такого же сорта, находящемуся в низшем энергетическом состоянии. Этот процесс называют спин-спиновой релаксацией и характеризуют величиной T_2 — временем спин-спиновой релаксации. Последний процесс не приводит к изменению числа возбужденных ядер, однако этот механизм передачи энергии очень важен для понимания некоторых явлений. Кроме постоянных T_1 и T_2 в практике используются и другие характеристики резонансного поглощения.

Уравнение (IV.2) показывает, что резонансное поглощение может быть достигнуто или путем изменения напряженности магнитного поля H при постоянной частоте, или путем изменения наложенной частоты в постоянном магнитном поле. Каждая из этих схем реализована на практике. Достоинством приборов, в которых условия резонанса достигаются за счет изменения напряженности магнитного поля, являются удобство и простота работы, так как стабилизировать частоту проще, чем поле. Тем не менее нередко предпочитают изменять частоту при постоянном поле, так как это позволяет перекрывать более широкую область энергии и решать ряд других задач.

Схема прибора для наблюдения ЯМР представлена на рис. 33. Ампулу с исследуемым веществом помещают в

катушку радиочастотного генератора, которая находится между полюсами электромагнита. В приборах со стабилизированной частотой и переменным магнитным полем изменение магнитной индукции осуществляется генератором. При выполнении условия (IV.2), т. е. при поглощении энергии поля, детектор регистрирует некоторое изменение напряжения в контуре, которое далее записывается в виде сигнала ЯМР на самопишущем потенциометре или наблюдается на экране осциллографа. Совокупность сигналов ЯМР, т. е. зависимость интенсивности поглощения от напряженности магнитного поля (или от частоты), называют обычно спектром ЯМР.

Конечная ширина сигнала ЯМР показывает, что резонансное поглощение происходит не строго при одной фиксированной частоте, как это можно было ожидать на основании (IV.2), а захватывает некоторый интервал частот. Ширина сигнала зависит от индивидуальных особенностей структуры, агрегатного состояния вещества и ряда других факторов.

Величина H_0 в уравнении (IV.2) характеризует резонансное поглощение ядра, лишённого электронной оболочки. Однако ядра одного и того же элемента в разных молекулах при наложении одной и той же частоты ν_0 показывают резонансное поглощение при различной величине поля. Если резонансное поглощение частоты ν_0 ядрами какой-то молекулы наблюдается при напряженности поля H , то

$$h\nu_0 = 2\mu H_0 = 2\mu H (1 - \sigma). \quad (IV.3)$$

Здесь H_0 следует рассматривать как резонансное магнитное поле свободного ядра. Величину σ называют константой экранирования. Она характеризует сдвиг резонансной частоты или поля, вызванный ближайшим окружением ядра, т. е. так называемый химический сдвиг. Химический сдвиг практически измеряют по отношению к некоторому стандартному образцу. Если H_x и $H_{ст}$ — напряженности поля, при которых происходит резонансное поглощение ядрами исследуемого и стандартного веще-

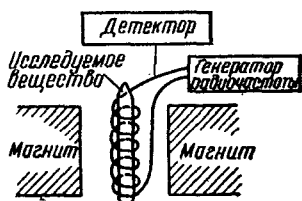


Рис. 33. Схема ЯМР-спектрометра

ства соответственно, то уравнение (IV.3) будет иметь вид

$$\begin{aligned} H_0 &= H_x (1 - \sigma_x), \\ H_0 &= H_{ст} (1 - \sigma_{ст}). \end{aligned} \quad (IV.4)$$

Почленное деление этих уравнений дает

$$\frac{1 - \sigma_{ст}}{1 - \sigma_x} = \frac{H_x}{H_{ст}}. \quad (IV.5)$$

При вычитании по единице из обеих частей уравнения (IV.5) и небольших преобразований получаем

$$\frac{\sigma_x - \sigma_{ст}}{1 - \sigma_x} = \frac{H_x - H_{ст}}{H_{ст}}. \quad (IV.6)$$

Так как $\sigma_x \ll 1$, то вместо (IV.6) можно записать

$$\sigma_x - \sigma_{ст} = \delta = \frac{H_x - H_{ст}}{H_{ст}}. \quad (IV.7)$$

Величину δ и называют обычно химическим сдвигом и выражают в миллионных долях магнитного поля (м. д.), умножая $\frac{H_x - H_{ст}}{H_{ст}}$ на 10^6 , т. е.

$$\delta = \frac{H_x - H_{ст}}{H_{ст}} 10^6. \quad (IV.8)$$

Если измеряется не поле, а частота, вместо (IV.8) имеем

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_{ст}}{\nu_{ст}} 10^6, \quad (IV.9)$$

где ν_x и $\nu_{ст}$ — резонансные частоты исследуемого образца и стандарта.

Как видно из (IV.7), химический сдвиг является разностью постоянных экранирования исследуемого вещества и стандарта. Точные измерения химического сдвига требуют введения различных поправок, например, на разницу диамагнитных восприимчивостей исследуемого образца и эталона, на растворитель и т. д.

К настоящему времени в литературе накоплен значительный экспериментальный материал по ЯМР-спектроскопии различных ядер в разных соединениях. Эти данные могут быть использованы для целей качественного и структурного анализа.

На рис. 34 в качестве примера приведен спектр ЯМР протонов этилового спирта (название ЯМР протонов час-

то сокращают как ПМР — протонный магнитный резонанс). В качестве стандарта при исследовании ПМР нередко применяется тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Как видно, протоны гидроксильной, метиленовой и метильной групп различаются очень четко. Таким образом, по табличным значениям резонансных сдвигов или по данным предварительной калибровки можно установить наличие тех или иных атомных группировок в исследуемой молекуле, т. е. получить информацию о ее структуре, а по площади пика определить число ядер.

При количественном анализе растворов площадь пика может быть использована как мера концентрации в методе калибровочного графика или методе добавок.

Применение метода ЯМР в неорганическом анализе основано на том, что в присутствии парамагнитных веществ происходит укорочение времени ядерной релаксации. Скорость релаксации ядер в присутствии парамагнитных веществ выражается уравнениями

$$V_1 = k_1 C, \quad V_2 = k_2 C, \quad (\text{IV.10})$$

где V_1 и V_2 — скорость, соответственно, спин-решеточной и спин-спиновой релаксации данных ядер; k_1 и k_2 — коэффициенты релаксационной эффективности парамагнитных частиц по отношению к данным ядрам, причем индекс 1 относится к спин-решеточной, а индекс 2 — к спин-спиновой релаксации. C — концентрация парамагнитных частиц в растворе.

Метод определения концентрации неорганических веществ в растворе, основанный на измерении скоростей релаксации ядер, А. А. Попель предложил называть магнитно-релаксационным методом анализа. Коэффициенты k_1 и k_2 зависят от природы анализируемых парамагнитных частиц и изучаемых ядер, от растворителя, температуры и некоторых других факторов. По физическому смыслу коэффициенты релаксационной эффективности соответствуют скорости релаксации ядер при концентрации анализируемых парамагнитных частиц в 1 моль/л, так как при $C=1$ моль/л из уравнений (IV.10)

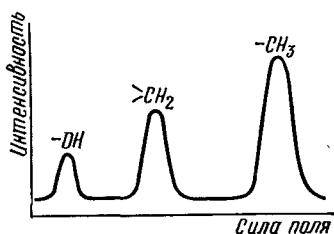


Рис. 34. Спектр ЯМР этанола

следует, что $V_1 = k_1$ и $V_2 = k_2$. Численные значения обоих коэффициентов для парамагнитных аквоионов примерно одинаковы и составляют величины от нескольких десятков до 10^4 (например, $k_{Cu^{2+}} = 10^3$, $k_{Mn^{2+}} = 10^4$ и т. д.).

Опыт показал, что температурная зависимость коэффициентов релаксационной эффективности невелика и в области температур $15-30^\circ\text{C}$ не превышает $1-2\%$ на градус, оставаясь во многих случаях меньше этой величины. Так же незначительно влияет на коэффициенты k_1 и k_2 присутствие в растворе диамагнитных солей. Эти обстоятельства существенно упрощают разработку аналитических методик, позволяя, например, обходиться без химического отделения диамагнитных примесей.

Измерение скорости релаксации может быть выполнено несколькими методами. Надежным и универсальным является, например, импульсный вариант метода ЯМР или, как его обычно называют, метод спинового эха. При измерениях по этому методу на исследуемый образец в магнитном поле через определенные промежутки времени накладывают кратковременные радиочастотные импульсы в области резонансного поглощения, и в приемной катушке появляется сигнал спинового эха, максимальная амплитуда которого связана с временем релаксации простым соотношением. С помощью установки спин-эха можно определять времена релаксации от 10^{-5} до 100 с с погрешностью $3-5\%$.

Для проведения обычных аналитических определений нет необходимости находить абсолютные значения скоростей релаксации. В этих случаях можно ограничиться измерением какой-либо пропорциональной им величины, например амплитуды сигнала резонансного поглощения. Измерение амплитуды может быть выполнено на простой, более доступной аппаратуре. Наиболее часто используемым аналитическим приемом является метод калибровочного графика.

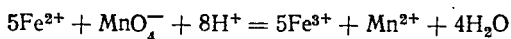
В настоящее время разработаны методики прямого аналитического определения ряда парамагнитных ионов по скорости релаксации протонов и ядер фтора ^{19}F (ионы элементов середины IV периода таблицы Д. И. Менделеева, лантаниды и т. д.). Особый интерес представляет применение релаксационного метода для определения концентрации парамагнитных ионов в движущейся жидкости и для дистанционного определения парамагнитных веществ в растворе, что позволяет контролировать кон-

центрацию парамагнитных веществ в ходе, например, технологического процесса.

Помимо прямых определений, основанных на уравнении (IV.10), магнитно-релаксационный метод успешно используется для разработки титриметрических методов. Идея этих методов также связана с линейной зависимостью скорости магнитной релаксации ядер от концентрации парамагнитных веществ в растворе. Кривая титрования будет представлять

зависимость скорости релаксации ядер от количества добавленного титранта. Некоторые типы кривых титрования представлены на рис. 35. Кривая 1 отражает изменение скорости релаксации, когда в результате реакции титрования парамагнитный ион осаждается, образуя диамагнитное соединение. Такой вид имеет, например, кривая титрования иона меди (II) раствором купферона. Точка эквивалентности соответствует излому на кривой титрования. Аналогично изменяется скорость релаксации при титровании ионов Ni^{2+} диметилглиоксимом в присутствии солей железа и кобальта.

Вид кривой титрования практически также не изменится, если определяемый парамагнитный ион при титровании будет образовывать не осадок, а диамагнитное комплексное соединение в растворе. Иллюстрацией такого определения может быть, например, титрование Fe^{3+} раствором комплексона III. Кривая 2 показывает возрастание скорости релаксации в ходе титрования. Этот случай реализуется, например, при титровании иона Fe^{2+} перманганатом:



В результате этого титрования образуются ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} , обладающие более высоким коэффициентом релаксационной эффективности, чем вступающие в реакцию ионы Fe^{2+} , что и вызывает увеличение скорости релаксации протонов в ходе титрования. После достижения точки

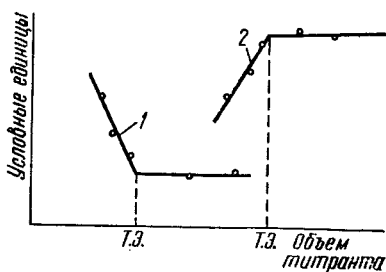


Рис. 35. Типы кривых магнитно-релаксационного титрования:
1 — титрование Cu купферона; 2 — перманганатометрическое титрование Fe^{2+}

эквивалентности скорость релаксации остается постоянной. Разработаны также методики титриметрического определения диамагнитных веществ парамагнитным титрантом и ряд других оригинальных методик. Метод ЯМР позволяет определять концентрации в широком интервале от 10^{-6} — 10^{-7} до 1—2 моль/л и выше, используя для анализа небольшие объемы раствора (0,1—0,5 мл). Не требуется погружения каких-либо датчиков в анализируемый раствор. Измерение ЯМР дает возможность контролировать концентрацию неустойчивых парамагнитных частиц в растворе, образующихся, например, в результате какой-либо реакции. Большой интерес представляют перспективы автоматизации контроля с помощью ЯМР, так как метод позволяет проводить дистанционные определения в движущейся жидкости без отбора проб анализируемого раствора. Ценной особенностью метода является возможность анализа интенсивно окрашенных и мутных растворов в присутствии большого количества кислот, щелочей, поверхностно-активных веществ и т. д.

Однако при всех его многочисленных достоинствах магнитно-релаксационный метод еще недостаточно используется в аналитической практике главным образом в связи со сложностью и малой доступностью аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии: Пер. с англ./Под ред. А. Н. Ермакова. М., 1970.
2. Драго Р. Физические методы в неорганической химии: Пер. с англ. М., 1967.
3. Попель А. А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. М., 1978.
4. Эмсли Д., Финней Дж., Сатклиф А. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения: Пер с англ./Под ред. В. Ф. Быстрова, Ю. Н. Шейнкера. М., т. 1, 1968; т. 2. 1969.
5. Робертс Дж. Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения: Пер. с англ./Под ред. Н. Д. Соколова. М., 1963.

Глава V

НЕФЕЛОМЕТРИЯ И ТУРБИДИМЕТРИЯ

Нефелометрический и турбидиметрический методы применяются для анализа суспензий, эмульсий, различных взвесей и других мутных сред. Интенсивность пучка

света, проходящего через такую среду, уменьшается за счет рассеивания и поглощения света взвешенными частицами.

Нефелометрический метод определения концентрации основан на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами. Интенсивность рассеянного света подчиняется закону Релея:

$$I_n = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \frac{Nv^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right], \quad (V.1)$$

где I_n и I_0 — интенсивности рассеянного и падающего света; n_1 и n_2 — коэффициенты преломления частиц и среды; N — общее количество светорассеивающих частиц; v — объем одной частицы; λ — длина волны падающего света; r — расстояние до приемника рассеянного света; β — угол между падающим и рассеянным светом.

В условиях нефелометрического определения ряд величин остается постоянным и уравнение (V.1) переходит в

$$I_n = I_0 k \frac{Nv^2}{\lambda^4}. \quad (V.2)$$

Множитель $1/\lambda^4$ указывает на быстрое возрастание интенсивности рассеянного света с уменьшением длины волны падающего света. Так как красный свет рассеивается меньше, чем любой другой при прочих равных условиях, различные сигнальные огни (стоп-сигналы, огни маяка и т. д.) бывают красные.

Серьезное затруднение в практике нефелометрии состоит в том, что интенсивность рассеянного света зависит от объема частиц. Большое значение в связи с этим приобретает унификация методики приготовления взвеси — строгое соблюдение концентрационных и температурных условий, порядка и скорости смешения растворов, введение защитных коллоидов и т. д. При строгом соблюдении этих условий объемы частиц суспензии получаются примерно одинаковые, и их размер вполне удовлетворительно воспроизводится от опыта к опыту.

Концентрацию можно выразить числом частиц в единице объема:

$$C = \frac{N}{N_A V}, \quad (V.3)$$

где V — объем суспензии; N_A — постоянная Авогадро.

Подставляя (V.3) в (V.2), получаем

$$I_n = I_0 k \frac{N_A C V v^2}{\lambda^4} . \quad (V.4)$$

При постоянных V , v , λ уравнение (V.4) принимает вид

$$I_n = I_0 k' C \quad (V.5)$$

или

$$I_n / I_0 = k' C . \quad (V.6)$$

Уравнение (V.6) показывает, что отношение интенсивности рассеянного света к интенсивности падающего пропорционально концентрации взвешенных частиц. Калибровочный график в координатах I_n/I_0 как функция C будет линейен. Тем не менее иногда можно встретить рекомендацию строить калибровочный график в координатах $D_{\text{каж}} - C$, где $D_{\text{каж}}$ — так называемая относительная или кажущаяся оптическая плотность, рассчитываемая как $D_{\text{каж}} = -\lg \frac{I_n}{I_0}$. Такая рекомендация дается, например, в заводских описаниях некоторых нефелометров (НФМ и др.).

Из (V.6) следует, что

$$D_{\text{каж}} = -\lg C - \lg k' , \quad (V.7)$$

т. е. $D_{\text{каж}}$ уменьшается с ростом концентрации, что вполне понятно, так как с увеличением концентрации увеличивается число рассеивающих частиц и интенсивность рассеянного света возрастает.

В соответствии с уравнением (V.7) график в координатах $D_{\text{каж}} - \lg C$ будет линейен в противоположность графику в координатах $D_{\text{каж}} - C$.

Турбидиметрические методы основаны на измерении интенсивности света I_t , прошедшего через анализируемую суспензию. При достаточном разбавлении интенсивность прошедшего света подчиняется уравнению

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -k l C , \quad (V.8)$$

где l — толщина слоя, а k иногда называют молярным коэффициентом мутности раствора.

В турбидиметрии применяются приемы работы и приборы, обычно используемые в фотометрии растворов, чаще всего метод калибровочного графика. Известен также

ряд методик турбидиметрического титрования. Турбидиметрические определения обычно выполняют с помощью фотоэлектрических колориметров—нефелометров (ФЭК-56-2, ФЭК-60 и др.).

Основным достоинством нефелометрических и турбидиметрических методов является их высокая чувствительность, что особенно ценно по отношению к элементам или ионам, для которых отсутствуют цветные реакции. В практике широко применяется, например, нефелометрическое определение хлорида и сульфата в природных водах и аналогичных объектах. По точности турбидиметрия и нефелометрия уступают фотометрическим методам, что связано, главным образом, с трудностями получения суспензий, обладающих одинаковыми размерами частиц, стабильностью во времени и т. д. К обычным сравнительно небольшим погрешностям фотометрического определения добавляются ошибки, связанные с недостаточной воспроизводимостью химико-аналитических свойств суспензий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: Пер. с франц. 2-е изд., испр. М., 1969, ч. I.
2. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов: Пер. с англ./Под ред. А. И. Бусева. М., 1963.

Глава VI

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Основные характеристики и способы измерения радиоактивного излучения

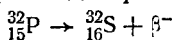
Радиометрические методы анализа основаны на измерении радиоактивного излучения. Радиоактивное излучение возникает при самопроизвольном распаде атомного ядра. Известно несколько типов радиоактивного распада и несколько типов радиоактивного излучения.

1. α -Распад. Распад ядра с выделением α -частиц, которые являются ядрами гелия He^{2+} . Например,

$${}_{92}^{238}U \rightarrow {}_{90}^{234}Th + {}_2^4\alpha.$$

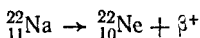
2. β -Распад. Различают несколько видов β -распада:

а) электронный β -распад. При этом распаде, например



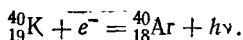
нейтрон внутри ядра превращается в протон;

б) позитронный β -распад. Из атомного ядра выделяется позитрон (β^{+} -частица), а протон внутри ядра превращается в нейтрон. Например,



Продолжительность жизни позитрона невелика, так как при столкновении его с электроном происходит «аннигиляция», сопровождающаяся испусканием γ -квантов;

в) K -захват. При этом ядро атома захватывает электрон из близлежащей электронной оболочки (из K -оболочки) и один из протонов ядра превращается в нейтрон. Например,



На свободное место в K -оболочке переходит один из электронов внешней оболочки, что сопровождается испусканием жесткого рентгеновского излучения.

3. Спонтанное деление, характерное для элементов периодической системы с $z > 90$. При спонтанном делении тяжелые атомы делятся на осколки, которыми обычно являются элементы середины таблицы Д. И. Менделеева. Спонтанное деление и α -распад ограничивают получение новых трансурановых элементов.

Поток α и β -частиц называют, соответственно, α - и β -излучением. Кроме того, известно γ -излучение. Это электромагнитные колебания с очень короткой длиной волны. В принципе γ -лучи близки к жестким рентгеновским и отличаются от них своим внутриядерным происхождением. Рентгеновские лучи, как известно, возникают при электронных переходах в оболочке атома, а γ -лучи испускают возбужденные атомы, получившиеся в результате радиоактивного распада.

Количество радиоактивного вещества характеризуется его активностью — числом актов распада в 1 с и измеряется внесистемной единицей кюри (названа в честь супругов Кюри). По определению кюри — это количество любого радиоактивного вещества, претерпевающее точно $3,7 \cdot 10^{10}$ расп./с ($37 \cdot 10^9$ расп./с). Количество в 1000 раз меньше называют милликюри ($3,7 \cdot 10^6$ расп./с)

и еще в 1000 раз меньше — микроюри (37 · 10³ расп./с). В системе СИ количество радиоактивного вещества измеряется числом актов радиоактивного распада в препарате в секунду (расп./с).

Вначале под одним юри радиоактивного вещества понимали такое количество этого вещества, которое претерпевает столько же радиоактивных распадов в единицу времени, сколько и 1 г радия. В 1947 г. Международный химический конгресс в Стокгольме рекомендовал изменить определение так, чтобы оно не зависело от экспериментальных данных о скорости распада радия. Величина 3,7 · 10¹⁰ расп./с была принята как константа, не зависящая от уточнения экспериментальных данных о количестве расп./с в 1 г радия.

Скорость радиоактивного распада — $\frac{\partial N}{\partial t}$ пропорциональна числу имеющихся ядер (N):

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = \lambda N,$$

где λ — постоянная распада.

При разделении переменных и интегрировании получаем

$$-\ln N = \lambda t + \text{const.}$$

Если $t=0$, то $N=N_0$ и, следовательно, $\text{const}=N_0$ и окончательно

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

или

$$A = A_0 e^{-\lambda t},$$

где A — активность в момент времени t ; A_0 — активность при $t=0$.

В качестве характеристики скорости радиоактивного распада обычно указывают период полураспада $t_{1/2}$, который так же, как и λ , является фундаментальной характеристикой процесса, не зависящей от количества вещества. Периодом полураспада называют промежуток времени, в течение которого данное количество радиоактивного вещества уменьшается наполовину.

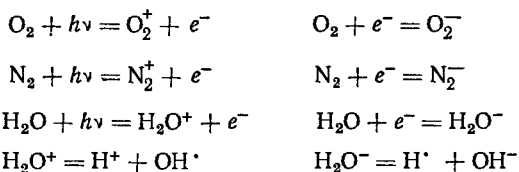
Таким образом, в момент времени $t_{1/2}$ отношение $N/N_0 = 1/2$ и $e^{-\lambda t_{1/2}} = 1/2$. Откуда $-\lambda t_{1/2} = -\ln 2$ и $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693 / \lambda$. Период полураспада различных изотопов находится в очень широких пределах: от 10¹⁰ лет до ничтожных долей секунды. Конечно, вещества, имеющие период полураспада 10—15 мин и меньше, использовать

в лаборатории трудно. Изотопы с очень большим периодом полураспада также нежелательны в лаборатории, так как при случайном загрязнении этими веществами окружающих предметов потребуются специальная работа по дезактивации помещения и приборов.

Обнаружение и измерение радиоактивных излучений.

Все методы обнаружения радиоактивности основаны на изучении взаимодействия испускаемых частиц или электромагнитных колебаний с веществом. Проницаемость радиоактивного излучения в случае α -частиц характеризуется длиной пробега, у γ -лучей — расстоянием половинного ослабления, а β -частицы в принципе могут характеризоваться и тем и другим. Например, длина пробега α -частиц в воздухе составляет 3—9 см, в металле 0,02 мм, β -частиц в воздухе 3 м, в металле 1,5 мм, а расстояние половинного ослабления γ -лучей составляет 85 м в воздухе и 1—5 см в металле.

Первичным результатом действия радиоактивного излучения на воздух является появление ионов:



Образующиеся при протекании этих процессов радикалы $\text{H} \cdot$ и $\text{OH} \cdot$ обладают сильным физиологическим действием. Они являются одной из причин лучевой болезни, рака и т. д., так как энергично взаимодействуют с ферментами и составными частями крови. Быстрое превращение этих частиц в безопасные для человеческого организма является одним из эффективных приемов борьбы с лучевой болезнью.

Кроме ионизации радиоактивное излучение может вызвать возбуждение атомов вещества, через которое оно проходит.

Радиоактивное излучение измеряется с помощью счетчиков. В зависимости от принципа действия счетчики радиоактивных излучений подразделяют на несколько групп: ионизационные, сцинтилляционные и черенковские. Не потерял своего практического значения и фотографический метод. Рассмотрим основные особенности счетчиков каждой группы.

1. Среди десятков приборов, использующих ионизацию, типичными являются ионизационная камера и счетчик Гейгера — Мюллера, действие которого основано на возникновении газового разряда при попадании ионизирующих частиц в счетчик. Наибольшее распространение в химико-аналитических лабораториях получил счетчик Гейгера—Мюллера. Счетчик (рис. 36) представляет устройство из двух электродов: металлического цилиндра, помещенного внутрь стеклянной, металлической или другой трубки (катод), не задерживающей анализируемое излучение, и металлической нити, натянутой вдоль оси цилиндра (анод). Конструктивное оформление этой схемы бывает весьма разнообразным в зависимости от типа анализируемого излучения и свойств исследуемой среды. К электродам прикладывается высокое напряжение (1—1,5 тыс. В). Пространство в трубке между электродами заполнено газом при пониженном давлении (например, аргон) и парами спирта.

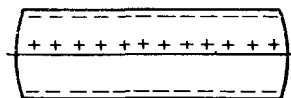
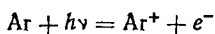
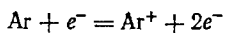


Рис. 36. Счетчик Гейгера — Мюллера

При попадании ионизирующей частицы или γ -лучей в счетчике происходит ионизация:



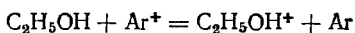
Электроны движутся к нити, а положительно заряженные ионы — к цилиндру. Вблизи нити напряженность электрического поля возрастает до таких значений, при которых происходит ударная ионизация и образуется довольно большое количество электронов и положительных ионов. Электроны в течение очень короткого промежутка времени, порядка 10^{-7} с, собираются на нить счетчика. За столь короткое время положительные ионы не могут сколько-нибудь заметным образом сдвинуться с места. Их поле экранирует поле нити, благодаря чему теряется возможность ударной ионизации. По мере удаления слоя положительных ионов от нити их экранирующее действие будет ослабевать и способность счетчика фиксировать появление ионов будет восстанавливаться. Промежуток времени, в течение которого импульс не мо-

жет быть зарегистрирован, называют «мертвым временем» счетчика. Он имеет длительность примерно 10^{-4} с.

Через 10^{-5} с положительные ионы доходят до катода и разряжаются. Разряд этих ионов может сопровождаться ультрафиолетовым излучением и образованием фотоэлектронов, которые, в свою очередь, генерируют в электрическом поле новые электроны. Таким образом, в счетчике возникает лавинный разряд. Попадание извне новой частицы в такой «горящий» счетчик не может заметно изменить силу тока и, следовательно, не будет зарегистрировано. Поэтому после попадания и фиксирования каждой частицы разряд в счетчике необходимо прерывать и таким образом готовить счетчик к регистрации новой частицы.

Для гашения разряда в несамогасящихся счетчиках применяют специальные радиотехнические схемы, которые в ответ на импульс счетчика вырабатывают отрицательный импульс напряжения. Импульс подается на счетчик, снижает разность потенциалов на электродах и вызывает прекращение разряда в счетчике. В самогасящихся счетчиках стремятся ограничить явления, способствующие установлению лавинного разряда, такие, как фотоэффект при поглощении катодом ультрафиолетового излучения, выбивание электронов на катоде положительными заряженными ионами и т. д.

Для достижения этих целей к основному наполнителю счетчика — одноатомному газу, обычно аргону, добавляют некоторое количество (до 10%) паров многоатомных соединений, таких, как этиловый спирт, ксилол и др. Многоатомные молекулы поглощают фотоны и разрушаются без высвечивания, что практически сводит к нулю фотоэффект на катоде. Кроме того, многоатомные молекулы легко отдают свои электроны положительным ионам аргона при столкновениях, так как потенциал ионизации аргона значительно выше:



Кинетическая энергия таких крупных многоатомных ионов невелика, поэтому выбивания электронов на катоде они не вызывают. Самогашение счетчика достигается таким образом за счет разрушения и диссоциации многоатомного соединения. Это ограничивает срок службы самогасящихся счетчиков.

В последнее время в качестве добавки, вызывающей эффект самогашения в счетчиках, используют хлор и бром. Счетчики с галогенным наполнением работают при низком напряжении (до 400 В) и имеют практически неограниченный срок службы, так как процесс диссоциации молекулы галогена на атомы обратим. Для радиохимических и других лабораторий промышленностью выпускаются специальные счетные установки (установка типа Б, типа ПС-5М и др.).

2. Действие сцинтилляционных счетчиков основано на измерении сцинтилляций — световых вспышек, появляющихся в сцинтилляторе под действием радиоактивного излучения. В качестве сцинтилляторов используют вещества, молекулы которых под действием радиоактивного излучения возбуждаются, и, переходя в нормальное состояние дают вспышку света, которая фиксируется ФЭУ. Сцинтилляторами могут быть, например, NaI, ZnS, антрацен, нафталин и многие другие вещества.

В начальный период изучения ядерных процессов визуальный счет сцинтилляций сыграл большую роль, однако в дальнейшем он был вытеснен более совершенным — счетчиком Гейгера — Мюллера. Впоследствии сцинтилляционный метод вновь стал успешно применяться, но уже с использованием фотоумножителя. Большой интерес к сцинтилляционным счетчикам вызван их более высокой чувствительностью по сравнению с ионизационными ко всем видам ядерных излучений, включая γ -лучи, и их большой разрешающей способностью (до 10^{-9} с), так как у них нет мертвого времени. Кроме того, сцинтилляционные счетчики позволяют измерять энергию радиоактивного излучения.

3. Черенковские счетчики основаны на использовании эффекта Черенкова. Счетчик Черенкова напоминает сцинтилляционный. Здесь для регистрации частиц также используется создаваемое ими излучение, которое и фиксируется фотоумножителем. Природа черенковского излучения связана с движением частиц в данной среде со сверхсветовой скоростью. Факт сверхсветовой скорости частицы в данной среде, конечно, не противоречит теории относительности, поскольку скорость света в какой-либо среде всегда меньше, чем в вакууме. Скорость движения частицы в веществе может быть больше скорости света в этом веществе, оставаясь в то же время меньше скорости света в вакууме в полном соответствии с теорией относи-

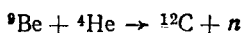
тельности. Счетчики Черенкова применяются для исследовательских работ с очень быстрыми частицами, для исследования космических лучей и т. д., поскольку с их помощью может быть определен ряд других важных характеристик частиц (их энергия, направление движения и др.).

2. Применение радиоактивности в анализе

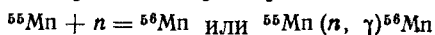
1. Использование естественной радиоактивности. Элементы, имеющие естественную радиоактивность, могут быть определены по этому свойству количественно, это U, Th, Ra, Po, Ac, K и др., всего свыше 20 элементов. Например, калий можно определить по его радиоактивности в растворе при концентрации 0,05 М. Определение различных элементов по их радиоактивности обычно производят с помощью калибровочного графика, показывающего зависимость активности от процентного содержания определяемого элемента.

Большое значение имеют радиометрические методы в поисковой работе геологов, например при разведке месторождений урана.

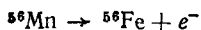
2. Активационный анализ. При облучении нейтронами, протонами и другими частицами высокой энергии многие нерадиоактивные элементы становятся радиоактивными. Активационный анализ основан на измерении этой радиоактивности. Хотя в принципе для облучения могут быть использованы любые частицы и γ -кванты, наибольшее практическое значение имеет процесс облучения нейтронами. Применение для этой цели заряженных частиц связано с преодолением более значительных технических трудностей, чем в случае нейтронов. Основными источниками нейтронов для проведения активационного анализа являются атомный реактор, ускоритель и так называемые портативные источники (радиевобериллиевый и др.). В последнем случае α -частицы, получившиеся при распаде какого-либо α -активного элемента (Ra, Rn и т. д.), взаимодействуют с ядрами бериллия, выделяя нейтроны:



Нейтроны вступают в ядерную реакцию с компонентами анализируемой пробы, например



Радиоактивный ^{56}Mn распадается с периодом полураспада 2,5 года:



Для получения информации о составе образца длительное время измеряют его радиоактивность и анализируют полученную кривую (рис. 37). При проведении такого анализа необходимо располагать надежными данными о периодах полураспада различных изотопов с тем, чтобы провести расшифровку суммарной кривой.

На практике обычно используют относительный метод анализа, когда в одинаковых условиях облучают анализируемый образец и эталон с известным содержанием определяемого элемента, что существенно упрощает анализ. Во многих случаях образец после облучения переводят в раствор, производят химическое выделение интересующих компонентов путем экстракции, хроматографии, осаждения или другим методом и определяют активность продуктов разделения. Операции химического разделения значительно расширяют возможности метода, повышают селективность, однако это имеет реальное значение лишь для изотопов с не слишком малым периодом полураспада.

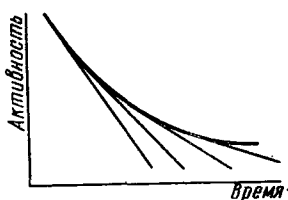


Рис. 37. Уменьшение радиоактивности во времени

Другим вариантом активационного анализа является метод гамма-спектроскопии, основанный на измерении спектра γ -излучения образца. Энергия γ -лучей является качественной, а скорость счета количественной характеристикой изотопа. Измерения производят с помощью многоканальных γ -спектрометров со сцинтилляционными счетчиками. Это значительно более быстрый и специфичный, хотя и несколько менее чувствительный метод анализа, чем радиохимический.

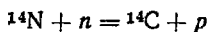
В настоящее время различные варианты активационного анализа получили широкое и разнообразное применение. Наибольшее значение имеет анализ веществ высокой чистоты, используемых, например, в полупроводниковой и атомной промышленности, ракетной технике и т. д. Он с успехом применяется для анализа воды и многих геохимических объектов, для определения состава

различных биологических и космохимических материалов и во многих других областях науки и народного хозяйства, связанных, главным образом, с новой техникой.

Важным достоинством активационного анализа является его высокая чувствительность. С его помощью может быть обнаружено при благоприятных условиях до 10^{-13} — 10^{-15} г вещества. В некоторых специальных случаях удавалось достигнуть еще более высокой, в сущности предельной, аналитической чувствительности. Например, при получении тяжелых элементов периодической системы, таких, как менделевий и курчатовий, исследователям удавалось считать почти каждый атом полученного элемента.

Основным недостатком активационного анализа является громоздкость источника нейтронов, а также нередко длительность самого процесса получения результатов.

Применение активационного анализа позволило решить многие геохимические и общенаучные проблемы, например, связанные с установлением возраста минералов и образцов органического происхождения. Например, хорошо известный радиометрический способ определения возраста древних предметов и изделий органического происхождения основан на том, что в атмосфере в результате ядерной реакции постоянно образуется радиоактивный углерод ^{14}C с периодом полураспада 5300 лет:



Нейтроны генерируются в атмосфере при взаимодействии космического излучения с веществом, а азот является составной частью атмосферы. Радиоактивный ^{14}C образует радиоактивную $^{14}\text{CO}_2$, которая вступает в биологический круговорот. Таким образом, вещества и организмы, участвующие в этом круговороте (растения, животные и т. д.), будут иметь примерно постоянную радиоактивность, пропорциональную содержанию ^{14}C . В организмах, которые выпадают из круговорота в результате гибели, количество радиоактивного ^{14}C не пополняется и их активность уменьшается. Таким образом, если измерять активность какого-либо древнего изделия (предмета из дерева, кожи и т. д.), то зная период полураспада углерода ^{14}C и общее содержание углерода в образце, можно рассчитать промежуток времени, прошедший с момента гибели организма. Этот промежуток будет характери-

зовать примерный возраст изделия. Анализ этим методом позволил уточнить даты многих важных событий далекой древности.

Интересным примером применения активационного анализа является предложенный недавно быстрый способ обнаружения взрывчатки. Как известно, в качестве взрывчатых веществ обычно используют различные нитросоединения. Способ обнаружения основан на том, что взрывчатка наряду с ^{14}N содержит некоторое количество ^{15}N , который при облучении нейтронами превращается в ^{16}N . Этот изотоп имеет период полураспада 7 с и при его распаде, кроме β -частиц, происходит испускание γ -квантов определенной энергии. Появление γ -квантов с энергией, характерной для распада ^{16}N после облучения вещества нейтронами, является сигналом о наличии азотсодержащего вещества, возможно взрывчатки. Очень ценные результаты дает активационный анализ в криминалистике, судебной химии и т. д.

3. Метод изотопного разбавления. Его идею лучше всего рассмотреть на конкретном примере. При определении свинца методом изотопного разбавления в анализируемый раствор, содержащий x г свинца, вводят небольшое известное количество радиоактивного изотопа Pb^* , в результате чего раствор приобретает активность A_0 . Какое-то количество полученного раствора осаждают раствором сульфата и получают a , г, осадка PbSO_4 с активностью A . Если радиоактивный изотоп вводился в анализируемый раствор без носителя, то из пропорции

$$\frac{x - A_0}{aF - A} \quad x = aF \frac{A_0}{A} \quad (a)$$

где F — фактор пересчета PbSO_4 на Pb .
Если изотоп вводился с носителем, то

$$\frac{x + m - A_0}{aF - A},$$

откуда

$$x = \frac{aFA_0 - Am}{A} = aF \frac{A_0}{A} - m, \quad (б)$$

где m — масса радиоактивного препарата с носителем. При $m=0$ (изотоп без носителя) соотношение (б) переходит в (а). Как видно, пропорциональность активности изотопа количеству определяемого компонента позволя-

ет получить точный результат и без достижения полноты осаждения, что является существенным достоинством метода изотопного разбавления.

Определение активности осадка часто нежелательно из-за адсорбции, самопоглощения и других явлений, искажающих истинную величину активности, поэтому обычно определяют активность раствора после отделения осадка. Если A_1 и V_1 — удельная активность и объем раствора до осаждения, а A_2 и V_2 — после него, то, очевидно, активность осадка A будет равна

$$A = A_1V_1 - A_2V_2.$$

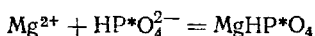
Применение метода изотопного разбавления предполагает, что закон постоянства изотопного состава элементов соблюдается, химические свойства радиоактивного и неактивных изотопов неразличимы, и реакции изотопного обмена радиоизотопа с «третьими» компонентами смеси не происходят.

Метод изотопного разбавления открывает новые возможности в анализе сложных смесей и элементов, близких по своим химико-аналитическим свойствам. Например, при анализе смесей цирконий — гафний или ниобий — тантал можно получить чистый осадок одного из компонентов, но осаждение не будет полным. Если добиться полного осаждения, то полученный осадок будет загрязнен элементом-аналогом. В методе изотопного разбавления проводят неполное осаждение и, используя измерения активности, находят содержание анализируемого элемента с достаточной точностью. Аналогичный прием используется также при анализе различных смесей органических веществ.

Для выделения анализируемого компонента в методе изотопного разбавления наряду с осаждением используются также экстракция, хроматография и другие методы разделения, а для определения количества выделенного компонента применяют спектральные, электрохимические и другие методики.

4. Радиометрическое титрование. При радиометрическом титровании индикаторами являются радиоактивные изотопы элементов. Например, при титровании фосфата магнием в анализируемый раствор вводят небольшое количество фосфата, содержащего радиоактивный P^* .

При титровании протекает реакция



Изменение активности в ходе этого титрования можно видеть на рис. 38, а. Здесь же показано графическое определение точки эквивалентности (т. э.). До т. э. активность раствора будет резко убывать, так как радиоактивный $\text{HP}^*\text{O}_4^{2-}$ из раствора будет переходить в осадок. После т. э. активность раствора будет оставаться практически постоянной и очень небольшой.

Как видно из рис. 38, б добавление гидрофосфата до т. э. практически не будет вызывать увеличения актив-

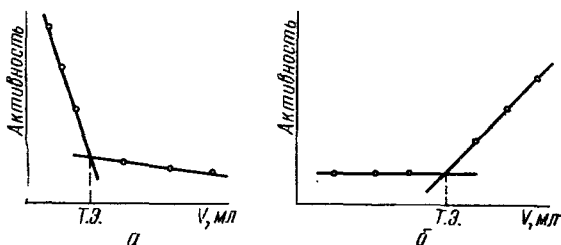


Рис. 38. Типы кривых радиометрического титрования:

1 — изменение активности раствора фосфата, содержащего P^* , при титровании; 2 — изменение активности раствора при титровании Mg^{2+} фосфатом, содержащим P^*

ности раствора, так как радиоактивный изотоп P^* будет переходить в осадок MgHP^*O_4 . После т. э. активность раствора начинает возрастать пропорционально концентрации гидрофосфата.

Реакции радиометрического титрования должны удовлетворять требованиям, обычно предъявляемым к реакциям титриметрического анализа (скорость и полнота протекания реакции, постоянство состава продукта реакции и т. д.). Очевидным условием применимости реакции в данном методе является также переход продукта реакции из анализируемого раствора в другую фазу с тем, чтобы устранить помехи при определении активности раствора. Этой второй фазой часто является образующийся осадок. Известны методики, где продукт реакции экстрагируется органическим растворителем. Например, при титровании многих катионов дитизоном в качестве экстр-

агента применяют хлороформ, или четыреххлористый углерод. Применение экстракции позволяет более точно установить точку эквивалентности, так как в этом случае для ее определения можно измерять активность обеих фаз.

Радиоактивные изотопы широко применяются в аналитической химии для определения растворимости мало-растворимых соединений, для исследования процессов осаждения и для решения многих других задач, включая определение важнейших физико-химических констант (констант устойчивости координационных соединений, констант ионообменных процессов и т. д.).

В связи с рассмотрением радиометрических методов нельзя не отметить важность вопроса о радиоактивном заражении окружающей среды. Как известно, в 1962 г. содержание радиоактивного ^{90}Sr в продуктах питания увеличилось в 3 раза по сравнению с предыдущим годом, а в 1963 г. еще в 2 раза. Принятое в 1962 г. решение о запрещении испытаний ядерного оружия привело к некоторому снижению активности. Радиоактивный ^{90}Sr по химическим свойствам очень близок к Са, поэтому он замещает Са в скелете и выводится из него очень медленно. Находящийся в организме ^{90}Sr является источником постоянного облучения, что крайне отрицательно влияет на организм.

КПСС и Советское правительство ведут энергичную борьбу за полное и повсеместное запрещение ядерного оружия и в этой борьбе пользуются поддержкой советского народа и всего прогрессивного человечества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеянов А. Н. Радиохимия. М., 1972.
2. Михеева Л. М., Михеев Н. Б. Радиоактивные изотопы в аналитической химии. М., 1961.
3. Марьянов Б. М. Радиометрическое титрование. М., 1971.
4. Лаврухина А. К., Малышева Т. В., Павлоцкая Ф. И. Радиохимический анализ. М., 1963.
5. Боуэн Г., Гиббонс Д. Радиоактивационный анализ: Пер с англ./Под ред. И. П. Алимарина. М., 1968.
6. Тельдешн Ю., Браун Т., Киш М. Анализ методом изотопного разбавления: Пер. с англ./Под. ред. Ю. В. Яковлева. М. 1975.

Глава VII

КОНДУКТОМЕТРИЯ (АНАЛИЗ ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ)

Измерение электрической проводимости веществ в различных растворителях было предметом многочисленных исследований еще в прошлом веке. На экспериментальные данные по электрической проводимости в значительной степени опиралась в то время сама теория электролитической диссоциации. Не потеряли своего значения кондуктометрические измерения и в настоящее время.

Единицей электрической проводимости в системе СИ принят сименс (См). Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением в 1 Ом.

Электрическая проводимость раствора выражается в единицах удельной или эквивалентной электрической проводимости. Удельная электрическая проводимость κ в системе СИ имеет размерность См·м⁻¹ (Ом⁻¹·см⁻¹). Она представляет собой электрическую проводимость 1 м³ раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м² каждый при расстоянии между ними 1 м. Эквивалентной электрической проводимостью λ называют проводимость раствора, содержащего 1 кг-экв вещества, если этот раствор помещен между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 м. В системе СИ эквивалентная электрическая проводимость имеет размерность См·м²·кг-экв⁻¹ (Ом⁻¹·см²·г-экв⁻¹). Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением

$$\lambda = \kappa / N, \quad (\text{VII.1})$$

где N — нормальность раствора, кг-экв/м³.

В широком интервале температур и концентраций в растворах разной природы концентрационная зависимость электрической проводимости весьма различна. В области сравнительно невысоких концентраций эквивалентная электрическая проводимость электролитов обычно растет с уменьшением концентрации раствора.

У полностью диссоциированных так называемых сильных электролитов в области разбавленных растворов ($\sim 10^{-2}$ н. и меньше) концентрационная зависимость проводимости выражается уравнением

$$\lambda = \lambda_0 - a \sqrt{N}, \quad (\text{VII.2})$$

где λ_0 — эквивалентная электрическая проводимость сильного электролита при бесконечном разведении.

Величина λ_0 может быть представлена суммой предельных эквивалентных электрических проводимостей (подвижностей) ионов:

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}. \quad (\text{VII.3})$$

Численные значения подвижностей ионов в водном растворе при комнатной температуре находятся в пределах 3,0—7,0 См·м²/кг-эquiv и лишь у ионов Н⁺ и ОН⁻ величины λ_0 существенно превышают эти значения ($\lambda_{0(\text{H}^+)} = 35,0$; $\lambda_{0(\text{OH}^-)} = 19,9$ См·м²/кг-эquiv).

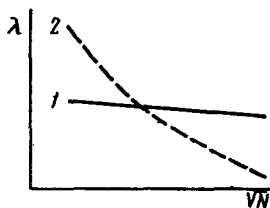


Рис. 39. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности сильного 1 и слабого 2 электролитов

Концентрационная зависимость электрической проводимости слабых электролитов имеет более сложный характер (рис. 39). Из данных по электрической проводимости растворов слабых электролитов часто рассчитываются их константы диссоциации.

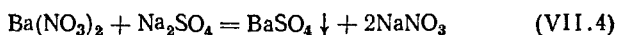
Уравнение (VII.2) открывает принципиальную возможность использования данных по электрической проводимости для определения концентрации раствора. Однако в связи с относительно близкими численными значениями подвижностей ионов кондуктометрические данные дают информацию, главным образом, лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода является одним из его существенных ограничений.

Тем не менее в ряде случаев проведение кондуктометрических измерений оказывается весьма ценным. Например, измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в ряде так называемых тонких химических или фармацевтических производств, в технологии водоочистки и т. д. Кондуктометрические датчики с успехом применяются также в автоматизированных схемах контроля производства, в некоторых отраслях химической и пищевой промышленности, гидроэлектрометаллургии и т. д.

Простота и высокая точность кондуктометрических измерений, возможность использования полученных данных в автоматизированных схемах контроля и управления и другие достоинства метода электрической проводимости вызывают большой интерес к этому методу и в настоящее время. Однако прямые кондуктометрические измерения весьма чувствительны к влиянию примесей, особенно примесей кислотно-основного характера. Наличие даже небольших количеств таких примесей существенно искажает результаты анализа в связи с резким различием подвижностей ионов водорода и гидроксила по сравнению с подвижностями других ионов.

Кроме метода прямой кондуктометрии, измерения электрической проводимости растворов широко применяются в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (кондуктометрическое титрование). В методе кондуктометрического титрования могут быть использованы реакции осаждения, нейтрализации и т. д. Одним словом, могут быть использованы любые химические реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость или происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности.

Титрование, например, растворимой соли бария сульфатом происходит по уравнению реакции



До точки эквивалентности электрическая проводимость раствора будет несколько падать, так как вместо $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\lambda_{0(\text{Ba}^{2+})} = 6,36$) в растворе появится эквивалентное количество NaNO_3 ($\lambda_{0(\text{Na}^+)} = 5,01$), т. е. в растворе появится катион с меньшей величиной подвижности (Na^+ вместо Ba^{2+}). Первая же капля Na_2SO_4 после точки эквивалентности вызовет резкое увеличение электрической проводимости благодаря возрастанию концентрации электролита в растворе. Электрическая проводимость перетитрованных растворов, естественно, также будет возрастать. Кривая этого титрования представлена на рис. 40.

Точка эквивалентности в кондуктометрическом титровании обычно находится графическим методом. Как видно из рис. 40, экспериментальные значения электрической проводимости раствора в непосредственной близости от точки эквивалентности особого значения не име-

ют, так как для построения используются области недотитрованных и перетитрованных растворов. В некоторых случаях, например при достаточно большой растворимости осадка, обе ветви кривой титрования сглаживаются и для определения точки эквивалентности приходится применять более сложные построения или специальную математическую обработку экспериментальной кривой титрования. Кроме того, кондуктометрическое титрова-

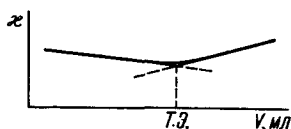


Рис. 40. График кондуктометрического титрования Ba^{2+} сульфатом

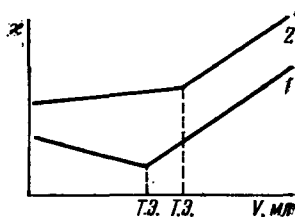
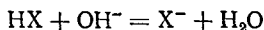


Рис. 41. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты 1 и слабой 2 сильным основанием

ние по методу осаждения не лишено обычных ошибок титрования (ошибок за счет соосаждения или абсорбции, за счет конечной скорости установления равновесия раствор — осадок и т. д.).

На рис. 41 представлены кривые кондуктометрического титрования кислот. При титровании какой-либо сильной кислоты (HCl , HNO_3 и др.), например, раствором $NaOH$ электрическая проводимость до точки эквивалентности падает, потому что вместо ионов водорода с подвижностью 35,0 в растворе появляются ионы натрия, имеющие подвижность 5,0. После точки эквивалентности электрическая проводимость возрастает вследствие увеличения концентрации ионов в растворе, особенно иона OH^- , имеющего подвижность 19,83. Кривая титрования слабой кислоты 2 показывает сравнительно медленное возрастание электрической проводимости до точки эквивалентности вследствие появления в растворе анионов соли (X^-) вместо молекул кислоты (HX):

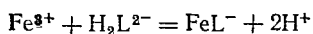


После точки эквивалентности в растворе появляются ионы OH^- , подвижность которых значительно выше, чем

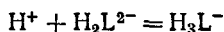
подвижность любого иона, кроме H^+ , поэтому электрическая проводимость возрастает более резко, чем до точки эквивалентности.

Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот имеет два излома, соответствующие двум точкам эквивалентности, — первая показывает объем щелочи, пошедшей на реакцию с сильной кислотой, а вторая дает общий объем щелочи, израсходованной на титрование смеси кислот. Аналогично можно оттитровать, например, смесь иодида и хлорида серебром. Кривая титрования этой смеси также имеет два излома по числу точек эквивалентности. Широкие возможности открывает кондуктометрическое титрование неводных растворов, позволяющее определять 3—4 компонента в одном растворе.

Кондуктометрическая индикация точки эквивалентности может быть также использована в реакциях титрования по методу окисления — восстановления или по методу комплексообразования. Однако возможности кондуктометрии здесь несколько сужаются в связи с тем, что реакцию титрования нередко приходится проводить в присутствии большого количества электролитов (например, в сильноокислой среде, в буферном растворе и т. д.). На фоне большого количества электролитов не всегда удается с достаточной точностью определить изменение электрической проводимости, связанное с протеканием реакции титрования. Однако в некоторых случаях применение кондуктометрии оказывается достаточно эффективным. При титровании, например, Fe^{3+} раствором комплексона III (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) протекает реакция



в результате которой выделяются ионы водорода и электрическая проводимость раствора растет. После точки эквивалентности электрическая проводимость раствора падает, так как выделившиеся ионы водорода связываются анионом H_2L^{2-} :



Кривая такого титрования представлена на рис. 42. Экспериментальные измерения электрической проводимости производятся по обычной мостовой схеме.

Интересным вариантом кондуктометрии является так называемое хронокондуктометрическое титрование. В этом методе рабочий титрованный раствор с помощью специального дозатора равномерно подается в сосуд для титрования и одновременно на диаграммной ленте самописца записывается кондуктометрическая кривая в координатах показания прибора — время. Показания прибора пропорциональны электрической проводимости. На кривой титрования будут заметны четкие изломы или изгибы,

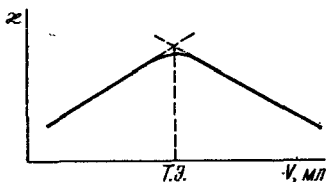


Рис. 42. Кривая кондуктометрического титрования Fe^{3+} комплексом III

показывающие точки эквивалентности (или один излом, если титруется один компонент). Концентрация вещества в этом методе рассчитывается по времени, затраченному на титрование. Так как скорость подачи рабочего раствора постоянна и точно известна, время титрования прямо пропорционально

объему реактива. Идея хронокондуктометрического титрования используется в конструкции ряда автотитраторов, выпускаемых промышленностью.

Точность кондуктометрического титрования обычно оценивается примерно в $\pm 2-3\%$. Особое значение для кондуктометрических определений имеет температура в связи с довольно большим температурным коэффициентом электрической проводимости — изменение температуры на 1° вызывает изменение электрической проводимости на $2-3\%$. Термостатирование растворов при титровании существенно увеличивает точность метода.

Высокочастотное титрование

Метод основан на использовании токов высокой частоты — порядка мегагерц и десятков мегагерц. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты молекулярной, или деформационной, и ориентационной поляризации. Под действием электрического поля электроны любой молекулы будут оттягиваться в сторону положительного электрода, а ядра — в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной или деформационной поляризации. Полярные молекулы в электрическом поле обладают также ориентационной по-

ляризацией, стремящейся ориентировать дипольные молекулы вдоль поля. Поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора, что открывает новую возможность исследования свойств раствора при титровании.

Установки для высокочастотного титрования во многом отличаются от установок обычной низкочастотной кондуктометрии. Ячейка с анализируемым раствором при высокочастотном титровании помещается или между пластинками конденсатора, или внутри индукционной катушки (рис. 43). Соответственно этому в первом случае ячейку называют конденсаторной, или емкостной, или *C*-ячейкой, а во втором — индуктивной, или *L*-ячейкой. В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода.

Полная проводимость цепей (λ), имеющих емкость или индуктивность, складывается из активной ($\lambda_{\text{акт}}$) и реактивной ($\lambda_{\text{реакт}}$) составляющих:

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + j\lambda_{\text{реакт}}.$$

При этом реактивная компонента проводимости, зависящая от емкости, равна

$$\lambda_{C(\text{реакт})} = \omega C,$$

а зависящая от индуктивности

$$\lambda_{L(\text{реакт})} = 1/\omega \cdot L,$$

где ω — частота; C — емкость; L — индуктивность; $j = \sqrt{-1}$. Таким образом, за титрованием в *C*-ячейках можно следить по изменению проводимости и емкости, а за титрованием в *L*-ячейках — по изменению проводимости и индуктивности.

Измерительную аппаратуру высокочастотного титрования можно классифицировать по нескольким признакам — по способу включения ячейки, по радиотехническим характеристикам системы и т. д. Наибольшее распространение получила так называемая функциональная систематика, согласно которой все установки подразделяются на 3 типа: *Z*-, *Q*- и *F*-метры.

С помощью *Z*-метров определяется полная проводимость ячейки. Основой измерительной схемы *Z*-метра

является обычный мост, одно плечо которого составляют ячейка и отрезок l_1 измерительного мостика, а другое плечо состоит из постоянного сопротивления и оставшегося отрезка ($1-l_1$). Кривую титрования в этом случае можно строить в координатах объем титранта — отношение отрезков измерительного мостика.

В Q - и F -метрах ячейка непосредственно входит в цепь генератора тока высокой частоты, поэтому изменения в ячейке, происходящие в результате реакции титрования, вызывают изменения в режиме работы высокочастотного генератора. В Q -метрах ячейка с анализируемым раствором включается в цепь колебательного контура (помещается внутрь катушки индукции). Изменение состава раствора при титровании в такой ячейке вызывает изменение индуктивности, что легко фиксируется микроамперметром через несложную

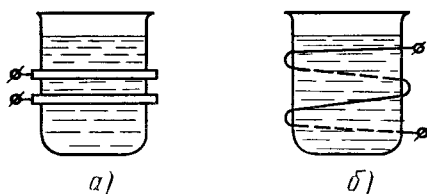


Рис. 43. Ячейки для высокочастотного титрования
 а — емкостная (С-ячейка); б — индуктивная (L-ячейка)

схему. В F -метрах при титровании раствора вследствие изменения диэлектрической проницаемости происходит сдвиг рабочей частоты генератора, что устанавливается с помощью измерительного конденсатора. При построении кривой титрования показания прибора откладываются как функцию объема добавленного титранта. Промышленностью выпускаются стандартные высокочастотные титраторы. В методе высокочастотного титрования может быть использована практически любая химическая реакция — нейтрализации, осаждения и т. д.

Основным достоинством метода является возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с анализируемым раствором не соприкасаются. Электроды можно поместить, например, с наружной стороны трубопровода, по которому протекает жидкость, и получать таким образом информацию о составе раствора в любой момент времени. Методом высокочастотного титрования с успехом могут быть проанализированы различные рода мутные растворы, взвеси, эмульсии, окрашенные растворы и т. д. В качестве недостатка метода иногда отмечается сложность применяемой аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии: Пер с англ./Под ред. Б. В. Эршлера. М., 1957.
2. Заринский В. А., Ермаков В. И. Высокочастотный химический анализ. М., 1970.
3. Худякова Т. А., Крешков А. П. Кондуктометрический метод анализа. М., 1975.

Глава VIII ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрические методы основаны на измерении потенциалов различных электродов или, точнее, электродвижущих сил (э. д. с.) различных цепей, поскольку экспериментально измеряется именно э. д. с., являющаяся разностью потенциалов:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (\text{VIII.1})$$

где E — электродвижущая сила; ε_1 и ε_2 — потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, известным уравнением Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}] \gamma_{\text{окисл}}}{[\text{восст}] \gamma_{\text{восст}}}, \quad (\text{VIII.2})$$

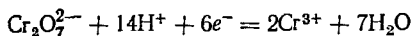
где R — универсальная газовая постоянная [8,312 Дж/(град·моль)]; T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея (96 500 Кл); n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $a_{\text{окисл}}$, $a_{\text{восст}}$ — активности, соответственно, окисленной и восстановительной форм редокс-системы; [окисл] и [восст] — их моляльные или молярные концентрации; $\gamma_{\text{окисл}}$, $\gamma_{\text{восст}}$ — коэффициенты активности; ε^0 — стандартный потенциал редокс-системы. $\varepsilon = \varepsilon^0$ при $a_{\text{окисл}} = a_{\text{восст}} = 1$, причем имеется в виду гипотетический стандартный 1М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а газообразные вещества находятся при давлении в 1 атм.

Подставляя $T = 298$ и численные значения констант в уравнение (VIII.2), получаем для 25°C:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}] \gamma_{\text{окисл}}}{[\text{восст}] \gamma_{\text{восст}}}, \quad (\text{VIII.3})$$

Поскольку в аналитической химии молярная шкала концентраций более употребительна, чем моляльная, в дальнейшем изложении будет использоваться преимущественно молярная шкала концентраций.

В случае, например, дихромата в кислой среде уравнение окислительно-восстановительной полуреакции может быть представлено схемой



и уравнение Нернста для этой редокс-системы принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 1,51 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2} = \\ &= 1,51 + 0,010 \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \frac{\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \gamma_{\text{H}^+}^{14}}{\gamma_{\text{Cr}^{3+}}^2}. \end{aligned}$$

Поскольку потенциал стандартного водородного электрода принят за нуль, э. д. с. цепи, где он является одним из электродов, в соответствии с уравнением (VIII.1) равна потенциалу другого электрода. Практически для этой цели водородный электрод используется сравнительно редко. Более удобны в работе специальные электроды сравнения, обладающие устойчивым потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока. Второй электрод электрохимической цепи обычно называют индикаторным. Его потенциал меняется в зависимости от активности веществ изучаемой системы.

В качестве электродов сравнения часто используются каломельный и хлорсеребряный электроды. Это электроды второго рода. В отличие от электродов первого рода, образованных, например, металлом и раствором его хорошо растворимой соли, электрод второго рода состоит из металла и его малорастворимого соединения, помещенных в раствор хорошо растворимого соединения с тем же анионом. Например, система из металлического серебра в растворе нитрата серебра представляет собой типичный электрод первого рода. Потенциал такого электрода может быть рассчитан по уравнению

$$\mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+}. \quad (\text{VIII.4})$$

Если серебро покрыть слоем хлорида серебра и поместить в раствор KCl, то система будет относиться уже к электродам второго рода (хлорсеребряный электрод). Активность ионов серебра в растворе равна $a_{Ag^+} = \frac{PP_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$. Подставим это в (VIII.4):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Ag^+/Ag} &= \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{PP_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 + \\ &+ \frac{RT}{nF} \ln PP_{AgCl} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-}. \end{aligned} \quad (VIII.5)$$

Первые два слагаемых в (VIII.5) зависят только от температуры:

$$\varepsilon_{Ag/AgCl}^0 = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln PP_{AgCl}. \quad (VIII.6)$$

При сочетании с (VIII.5) получаем

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon_{Ag/AgCl}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-}. \quad (VIII.7)$$

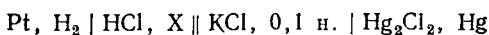
Как видно, потенциал хлорсеребряного электрода определяется активностью иона хлора в растворе. Вообще говоря, потенциал электрода второго рода зависит от активности аниона малорастворимого соединения, входящего в состав электрода.

Потенциалы различных электродов сравнения хорошо изучены и их величины по отношению к стандартному водородному электроду обычно известны. Для многих потенциометрических измерений это обстоятельство не имеет решающего значения, однако оно бывает существенно важным при выполнении различных потенциометрических исследований, когда представляет интерес не только э. д. с., но и потенциал индикаторного электрода. Если нет особых оговорок, потенциал индикаторного электрода обычно пересчитывается и относится к стандартному водородному электроду. Эта величина уже не зависит от выбранного электрода сравнения.

В методическом отношении потенциометрические методы анализа подразделяются на прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по эксперимен-

тально измеренной э. д. с. цепи или потенциалу электрода. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН, хотя создание в последнее время надежно работающих ион-селективных электродов значительно расширило практические возможности прямых методов.

Понятие о водородном показателе введено в 1909 г. Зеренсеном, который под водородным показателем понимал отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в единицах нормальности: $pH = -\lg[H^+]$. Для определения численного значения рН Зеренсен предложил использовать измерение э. д. с. элемента:



Э. д. с. элемента в то время связывалась с концентрацией вещества, а не с его активностью:

$$E = E_{\text{конц}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [H^+]. \quad (\text{VIII.8})$$

Величина $E_{\text{конц}}^0$ определялась экспериментально, причем концентрация ионов водорода (C_{H^+}) в стандартном растворе HCl вычислялась по формуле

$$C_{H^+} = \alpha C_{HCl}, \quad (\text{VIII.9})$$

где α — степень диссоциации HCl из данных по электрической проводимости, C_{HCl} — молярность раствора HCl.

При этих условиях и 25°C $E_{\text{конц}}^0 = 0,3376 \text{ В}$ и

$$p_s H = (E - 0,3376) / 0,0592. \quad (\text{VIII.10})$$

Символ $p_s H$ означает единицу рН в шкале Зеренсена. Как видно, эта величина не является достаточно строгой мерой ни концентрации ионов водорода, ни их активности. Действительно, примененный Зеренсеном способ определения величины $[H^+]$ по формуле (VIII.9) не дает активности ионов водорода, так как $a_{H^+} = C_{H^+} \gamma_{H^+}$, и не дает их концентрации, так как в разбавленных растворах соляной кислоты $C_{H^+} = C_{HCl}$ ввиду полной диссоциации HCl.

В соответствии с современными представлениями э. д. с. элемента Зеренсена выражается уравнением (VIII.11):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} a_{Cl^-} + E_d, \quad (\text{VIII.11})$$

где E_d — диффузионный потенциал.

Величину рН в настоящее время связывают с активностью ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg C_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} = \text{p}_a\text{H}. \quad (\text{VIII.12})$$

Это обстоятельство иногда подчеркивается введением в символ рН нижнего индекса a : p_aH .

В соответствии с этим определением из уравнения (VIII.11) находим

$$\text{pH} = \frac{F(E - E^0 - E_d)}{RT \ln 10} + \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (\text{VIII.13})$$

Уравнение (VIII.13) показывает, что для точного определения рН необходимы данные по диффузионным потенциалам и по активности иона Cl^- в 0,1 н. HCl . Ни одна из этих величин не может быть получена совершенно строго, в связи с чем найденная экспериментально величина рН также не является вполне строгой. Однако при соблюдении соответствующих условий величина рН позволяет проводить расчеты химического равновесия и интерпретировать экспериментальные данные.

Вместо определения величины E^0 в практике обычно предпочитают непосредственное применение растворов с известным рН в качестве раствора сравнения. Если pH_x и $\text{pH}_{\text{ст}}$ — значения рН исследуемого и стандартного растворов, а E_x и $E_{\text{ст}}$ — э. д. с. элементов типа $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HA}, \text{KCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ с исследуемым и стандартным растворами, то

$$E_x = E^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}_x - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} + E_d(x), \quad (\text{VIII.14})$$

$$E_{\text{ст}} = E^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}_{\text{ст}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} + E_d(\text{ст}). \quad (\text{VIII.15})$$

При вычитании (VIII.15) из (VIII.14) получаем

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{\text{ст}} + \frac{(E_x - E_{\text{ст}} + E_d(\text{ст}) - E_d(x))F}{RT \ln 10}. \quad (\text{VIII.16})$$

Уравнение (VIII.16) показывает, что метод определения рН помимо погрешности измерения E_x и $E_{\text{ст}}$ включает неточность, связанную с определением $\text{pH}_{\text{ст}}$, и погрешность, обусловленную существованием диффузионного потенциала.

Значения рН стандартных растворов устанавливают измерением э. д. с. цепей без переноса. Для этой цели чаще всего используют цепи типа $Pt(H_2) | \text{буферный раствор}, KCl | AgCl, Ag$. В таких системах хотя и сохраняются трудности, связанные с оценкой коэффициентов активности отдельных ионов, но отпадает необходимость учета диффузионного потенциала. По ГОСТ 10170-62

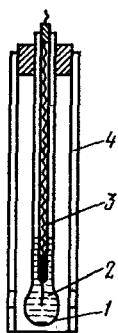


Рис. 44.
Стеклянный
электрод

шкала рН основана на воспроизводимых значениях рН пяти буферных растворов:

1. 0,05 М раствор тетраоксалата калия $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$;

2. Насыщенный при 25°C раствор гидротартрата калия $C_4H_5O_6K$;

3. 0,05 М раствор гидрофталата калия $C_8H_5O_4K$;

4. Раствор, содержащий 0,025 М KH_2PO_4 и 0,025 М Na_2HPO_4 ;

5. 0,01 М раствор буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

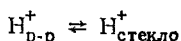
В ГОСТе приводятся значения рН этих растворов в интервале температур от 0 до 95°C с шагом в 5°. Шкала рН обладает внутренней согласованностью, т. е. экспериментально измеренная величина рН не зависит от того, какой из растворов был выбран в качестве стандартного. Примерно такой же набор первичных стандартных растворов используется и в других странах — США, Великобритании, Японии и т. д.

Для определения рН могут быть использованы различные индикаторные электроды — водородный, хингидронный, сурьмянный, стеклянный и др. Наибольшее практическое применение в последнее время нашел стеклянный электрод, используемый в широком интервале рН и в присутствии окислителей.

Стеклянный электрод (рис. 44) представляет собой тонкостенный стеклянный шарик 1, заполненный раствором HCl или каким-либо буферным раствором 2. Внутрь шарика помещают хлорсеребряный электрод 3. Это устройство закрывают защитной трубкой 4. Перед работой стеклянный электрод некоторое время вымачивают в 0,1 н. HCl. При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается некоторое равновесие. Подготовленный таким образом электрод, в котором протоны поверхности стекла находятся в равновесии с протонами

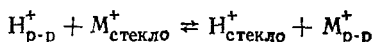
раствора, может быть использован для определения рН.

Таким образом, электродная реакция на стеклянном электроде сводится к обмену ионами водорода между раствором и стеклом:



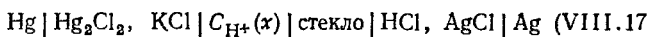
т. е. она не связана с переходом электронов.

Существенное изменение рН может сдвинуть равновесие, установившееся на стекле между ионами водорода и ионами щелочного металла. В этом случае электродная реакция будет включать также обмен иона щелочного металла из стекла на ион водорода из раствора:



В связи с этим равновесием стеклянный электрод в щелочных растворах может работать как индикаторный на ионы щелочного металла.

Измерение рН со стеклянным электродом сводится к измерению э. д. с. цепи:



Э. д. с. этой цепи равна

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (VIII.18)$$

где

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{Hg/Hg_2Cl_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^- (1)} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+ (x)},$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{Ag/AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^- (2)} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+ (ст)}.$$

Подставляя последние соотношения в (VIII.18), получаем

$$E = \left[\varepsilon_{Hg/Hg_2Cl_2}^0 - \varepsilon_{Ag/AgCl}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^- (2)}}{a_{Cl^- (1)}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+ (ст)} \right] - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+ (x)} = \varepsilon_{стекл}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+ (x)}, \quad (VIII.19)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{стекл}}^0 = & \mathcal{E}_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \mathcal{E}_{\text{Ag/AgCl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^- (2)}}{a_{\text{Cl}^- (1)}} + \\ & + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+ (\text{ст})}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.20})$$

Кроме того, в величину $\mathcal{E}_{\text{стекл}}^0$ входит так называемый потенциал асимметрии, представляющий собой разность потенциалов между двумя сторонами стеклянной мембраны. Она возникает из-за несовпадения свойств разных сторон мембраны и может быть измерена экспериментально, если по обе стороны мембраны поместить один и тот же раствор. Величина $E_{\text{стекл}}^0$ включает также константу равновесия $\text{H}^+_{\text{р-р}} \rightleftharpoons \text{H}^+_{\text{стекло}}$, характеризующую сорт стекла и некоторые другие свойства стеклянного электрода. Стандартный потенциал стеклянного электрода $\mathcal{E}_{\text{стекл}}^0$ можно найти, если измерить э. д. с. цепи типа (VIII.18), взяв в качестве раствора $\text{C}_{\text{H}^+ (\text{ст})}$ ряд стандартных буферных растворов. При использовании заводских рН-метров эта операция заменяется настройкой приборов по стандартным буферным растворам, так как шкала рН-метров проградуирована в единицах рН.

Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительных системах. К недостаткам относят хрупкость их конструкции и усложнение работы при переходе к сильно щелочным и сильно кислым растворам. Тем не менее стеклянный электрод в настоящее время наиболее широко применяется для измерения рН. В известной степени это, по-видимому, связано с массовым выпуском прецизионных рН-метров заводского изготовления.

Кроме ионов водорода прямым потенциометрическим методом с применением ион-селективных электродов может быть определено более десятка различных ионов. При практическом применении этих методов приходится преодолевать трудности примерно такого же характера, какие были рассмотрены при определении рН.

В некоторых случаях оказался эффективным метод концентрационного элемента. Идея метода заключается в том, что составляют концентрационный элемент с двумя одинаковыми индикаторными электродами и помещают один из них в раствор с известной концентраци-

ей определяемого иона, а другой — в анализируемый раствор. Э. д. с. такого элемента будет равна:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ст}\gamma_{ст}}{C_x\gamma_x} + E_d, \quad (\text{VIII.21})$$

где $C_{ст}$ и C_x — концентрации стандартного и исследуемого растворов; $\gamma_{ст}$ и γ_x — коэффициенты активности определяемого иона в стандартном и исследуемом растворах.

Если ионная сила обоих растворов примерно одинакова за счет «индифферентного» электролита, то диффузионный потенциал становится пренебрежимо малым, а коэффициенты активности $\gamma_{ст}$ и γ_x примерно одинаковыми. Тогда уравнение (VIII.21) принимает вид

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ст}}{C_x}.$$

Если $E=0$, то $C_{ст}=C_x$, так как при этом $\ln \frac{C_{ст}}{C_x} = 0$.

Выполнить условие $E=0$ можно путем разбавления стандартного раствора раствором «индифферентного» электролита или путем добавления более концентрированного стандартного раствора.

Вместо экспериментального выравнивания концентраций можно добавить несколько порций разбавителя или стандартного раствора в заведомом избытке и после каждого добавления измерить э. д. с. Таким образом можно получить значения э. д. с. до и после $E=0$. По этим данным строят кривую в координатах $E - \lg C_{ст}$ и находят точку ее пересечения с осью абсцисс, которая и соответствует $C_{ст}=C_x$, так как в этой точке $E=0$. Таким методом определяют фторид, серебро и ряд других ионов, для которых сконструированы ионселективные электроды.

Прямое потенциметрическое определение иона в сложных системах удобно производить методом добавок. Электродную функцию по отношению к определяемому иону обычно находят заранее по стандартным растворам. При осуществлении метода добавок сначала измеряют э. д. с. цепи с анализируемым раствором (E_x), затем добавляют к нему определенное количество стандартного раствора и снова измеряют э. д. с. До добавления стандартного раствора э. д. с. цепи (E_x) равна

$$E_x = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_x\gamma_x + E_d,$$

а после добавления

$$E_{x+ст} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (C_x + \Delta C) \gamma_x + E_d,$$

где ΔC — прирост концентрации определяемого иона за счет введения стандартного раствора.

Разность этих э. д. с. равна

$$E_{x+ст} - E_x = \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_x + \Delta C}{C_x} = k \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x}. \quad (\text{VIII.22})$$

Введение добавки стандартного раствора практически не изменило ионной силы раствора, поэтому γ_x и E_d остались теми же самыми и при вычитании сократились.

Из (VIII.22) получаем концентрацию определяемого иона:

$$C_x = \frac{\Delta C}{10^{\Delta E/k} - 1}.$$

Метод добавок, как уже отмечалось, автоматически учитывает влияние «третьих» компонентов и позволяет проводить определение очень разбавленных растворов. Широкое применение в аналитических целях нашло потенциометрическое титрование.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего применяют каломельный или хлорсеребряный. При титровании, например, кислоты щелочью концентрация ионов H^+ будет уменьшаться, вызывая в соответствии с (VIII.19) возрастание э. д. с. це-

пи, состоящей из стеклянного и каломельного электродов. Кривая такого титрования представлена на рис. 45, а. Как видно, в точке эквивалентности происходит резкий скачок э. д. с., вызванный резким изменением потенциала индикаторного электрода. Величина скачка в этом титровании зависит от силы кислоты и концентрации раствора. С уменьшением силы кислоты (ее константы диссоциации) и концентрации раствора скачок титрования уменьшается, в связи с чем очень слабые кислоты и очень разбавленные растворы титровать вообще нельзя, так как на кривой титрования не будет скачка и, следовательно, не будет обнаружена точка эквивалентности. Здесь следует лишь отметить, что понятие об очень разбавленных растворах несколько условно и возможности потенциометрического титрования таких растворов значительно расширяются при использовании некоторых специальных приемов.

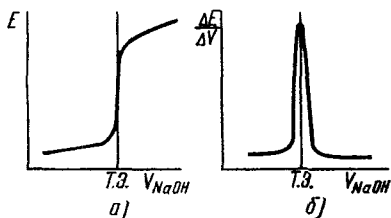


Рис. 45. Кривые потенциометрического титрования кислоты щелочью:

а — интегральная кривая; б — дифференциальная кривая

Практически для нахождения точки эквивалентности часто строят кривую в координатах $\Delta E/\Delta V - V$ (рис. 45, б). Реже используется график в координатах $\Delta V/\Delta E - V$, имеющий некоторые преимущества при анализе разбавленных растворов, так как здесь точка эквивалентности находится как точка пересечения прямолинейных участков кривой титрования до и после точки эквивалентности. При титровании смеси кислот различной силы на кривой титрования появится несколько скачков.

Аналогичный вид имеют кривые потенциометрического титрования по методам осаждения, комплексообразования и окисления — восстановления. Если в растворе присутствуют вещества, образующие с титрантом соединения различной растворимости или комплексы различной устойчивости и т. д., на кривой титрования также будет наблюдаться несколько скачков. Например, можно найти содержание каждого из компонентов в смеси хлорида и иодида путем потенциометрического титрования анализируемого раствора нитратом серебра с серебряным электродом.

Кроме рассмотренного классического метода потенциометрического титрования нередко используются его новые варианты — некомпенсационные методы и методы титрования под током. В некомпенсационном методе потенциометрического титрования измеряют не э. д. с., а ток, возникающий в гальваническом элементе. В начальный момент титрования э. д. с. элемента компенсируют внешней э. д. с., и ток в цепи отсутствует. В процессе титрования компенсация нарушается, в цепи возникает ток, причем в области точки эквивалентности ток резко возрастает пропорционально скачку э. д. с. в этой области. Точку эквивалентности можно фиксировать непосредственно по резкому возрастанию тока или найти графически по зависимости $\Delta i/\Delta V - V$, где Δi — приращение силы тока при добавлении в раствор ΔV мл титранта.

К некомпенсационным методам можно отнести и потенциометрическое титрование с биметаллической парой электродов. Этот метод основан на том, что разные инертные металлы с разной скоростью отзываются на изменение потенциала раствора. Например, платина быстро реагирует на изменение отношения концентраций окисленной и восстановленной форм, а вольфрам медленно. Поэтому если опустить платиновый и вольфрамовый электроды в титруемый раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему, и измерять разность потенциалов между ними в ходе титрования, то до точки эквивалентности она будет близка к нулю, а в точке эквивалентности резко возрастет.

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность, высокая чувствительность и возможность проводить определения в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы. Необходимо отметить также возможности определения нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения и титрование в мутных и окрашенных средах. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют, например, найти содержание компонентов, которые в водном растворе раздельно не титруются, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде, и т. д. Немаловажным достоинством потенциометрии является также возможность автоматизировать процесс титрования. Промыш-

ленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое количество отсчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М., 1976.
2. Лопатин В. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., 1975.
3. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов: Пер. с англ./Под ред. А. Ф. Капустинского. М., 1952.
4. Бейтс Р. Определение рН: Пер. с англ./Под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца. Л., 1968.
5. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. 3-е изд., перераб. и доп. М., 1975.
6. Ионоселективные электроды: Пер. с англ./Под ред. М. М. Шульца. М., 1972.

Глава IX ПОЛЯРОГРАФИЯ

Полярографический анализ разработан в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским. Принципиальная схема полярографической установки представлена на рис. 46. Анализируемый раствор 1 находится в электролизере 2, на дне которого имеется слой ртути 3, являющийся анодом. Катодом служит ртутный капельный электрод 4, соединенный с резервуаром ртути 5. Через электролизер протекает ток, напряжение которого, подаваемое на электроды, можно плавно менять с помощью реохорда или делителя напряжения 6 и измерять при этом гальванометром 7 силу тока, проходящего через раствор.

Анод имеет большую поверхность и практически не поляризуется, его потенциал при изменении напряжения остается постоянным. (Часто в качестве анода используют насыщенный каломельный электрод.) Таким образом, поданное напряжение будет практически целиком определять потенциал катода (капельного ртутного электрода). Сопротивление раствора не принимают во внимание, так как в растворе в достаточном количестве

имеется полностью диссоциированный фоновый электролит.

Если в растворе нет веществ, способных восстанавливаться на ртутном катоде в области приложенных напряжений, зависимость тока от напряжения будет линейной, отражая закон Ома о пропорциональности этих величин. В присутствии веществ, восстанавливающихся на ртутном катоде, в системе начнутся электрохимические превращения и вид кривой $i - E$ существенно изменится.

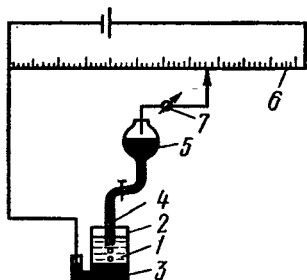


Рис. 46. Схема полярографической установки

Когда при повышении напряжения будет достигнут потенциал восстановления, ионы начнут разряжаться на ртутном катоде, и сила тока в цепи начнет возрастать. Концентрация ионов у поверхности ртутного катода в результате электровосстановления уменьшится почти до нуля.

Однако к катоду за счет диффузии непрерывно доставляются новые количества ионов, поэтому сила тока не уменьшается, хотя ее рост с увеличением напряжения прекратится. Концентрация восстанавливающегося иона в глубине раствора постоянна, так как электролиз идет при очень небольшой силе тока (порядка 10^{-5} А), а концентрация в прикатодном слое близка к нулю. Разность концентраций также постоянна, что и приводит к постоянной скорости поступления ионов к катоду. Вклад недиффузионных механизмов поступления ионов в прикатодный слой в условиях полярографического определения пренебрежимо мал.

Основное значение среди недиффузионных механизмов имеет миграция ионов к катоду под действием электрического поля. Если не устранить вызываемый этим процессом миграционный ток, общий ток окажется неконтролируемым и возможности количественного полярографического анализа будут существенно ограничены. Подавление миграционного тока достигается введением в раствор в достаточной концентрации так называемого индифферентного, т. е. не принимающего участия в электродной реакции, или фонового электролита, с значительно более отрицательным потенциалом выделения,

чем у анализируемого иона. Катионы фонового электролита экранируют электрод, уменьшая тем самым движущую силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

Таким образом, при некотором потенциале скорость разряда ионов на катоде становится равной скорости диффузии и наступает состояние равновесия, которое характеризуется постоянной силой тока, не зависящей от напряжения. Такой ток называют диффузионным или предельным.

Типичная зависимость силы тока от приложенного напряжения дана на рис. 47.

При небольшом потенциале катода сила тока медленно увеличивается с возрастанием потенциала — это так называемый остаточный ток, его величина имеет порядок 10^{-7} А. По достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов, и сила тока резко возрастает, стремясь к предельной величине диффузионного тока. Потенциал восстановления, при котором начинается разряд иона на катоде, зависит от концентрации восстанавливающегося иона, т. е. не является постоянным.

Зависимость тока i от приложенного напряжения E при обратимом электродном процессе передается уравнением обратимой полярографической волны:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}, \quad (\text{IX.1})$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны; i_d — диффузионный (предельный) ток.

В случае необратимых процессов уравнение полярографической волны усложняется. При $i = 1/2 i_d$ уравнение (IX.1) переходит в

$$E = E_{1/2}. \quad (\text{IX.2})$$

Это соотношение показывает независимость потенциала полуволны от тока i , следовательно, от концентрации восстанавливающегося иона. Потенциал полуволны является, таким образом, качественной характеристикой иона

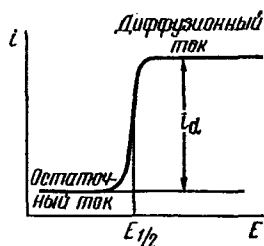


Рис. 47. Полярограмма

в растворе данного фонового электролита, и определение потенциала полуволны составляет основу качественного полярографического анализа.

Однако потенциал полуволны существенно зависит от среды и наличия в растворе веществ, способных к комплексообразованию с определяемым ионом. Присутствие в исследуемом растворе лиганда смещает потенциал полуволны в отрицательную область тем больше, чем прочнее комплекс и выше концентрация лиганда. Это значи-

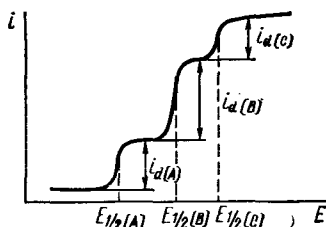


Рис. 48. Полярограмма при наличии в растворе восстанавливающихся веществ А, В и С

тельно расширяет возможности полярографического анализа, позволяя создавать условия для определения нескольких компонентов в одном растворе без их предварительного разделения. Если в растворе находится несколько веществ, способных восстанавливаться на ртутном катоде, то на полярограмме будет не одна волна, а несколько — по числу восстанавливающихся ионов (рис. 48). Можно получить, таким

образом, полярографический спектр ионов, а затем по этим данным и измеренному потенциалу полуволны идентифицировать неизвестное вещество. Положение элемента в таком спектре будет зависеть от фонового электролита, его природы и концентрации. Например, в присутствии 0,1 М KNO_3 ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} имеют потенциалы полуволны $+0,02$ и $-1,00$ В соответственно, а на фоне смеси NH_4Cl и аммиака они составляют уже $-0,24$ В для Cu^{2+} и $-1,2$ В для Zn^{2+} .

На полярограммах нередко возникают максимумы различной формы, мешающие определению истинной величины потенциала полуволны и силы тока. Различают максимумы I и II рода. Теория связывает их появление с гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми каплями ртути, и адсорбционными процессами. Для подавления максимумов в полярографируемый раствор обычно вводят поверхностно-активные вещества — желатин, агар-агар и т. д. Подавление максимумов поверхностно-активными веществами лежит в основе ряда чувствительных (до 10^{-9} моль/л) аналитических методик определения этих веществ в растворе.

Количественный полярографический анализ основан на уравнении Ильковича, которое связывает диффузионный ток i_d с концентрацией иона C и рядом других величин:

$$i_d = 605zD^{1/2}m^{3/2}t^{1/6}C, \quad (\text{IX.3})$$

где z — заряд иона; D — коэффициент диффузии; m — масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг; t — время образования капли (период капания).

Среди величин, входящих в это уравнение, труднее всего поддается экспериментальному определению коэффициент диффузии D , а использование соответствующих справочных данных не всегда возможно. Поэтому в практике количественного полярографического анализа коэффициент пропорциональности между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. Действительно, при постоянных условиях полярографирования D , m и t постоянны, поэтому уравнение (IX.3) переходит в

$$i_d = kC. \quad (\text{IX.4})$$

В связи с этим в публикуемых работах по полярографии всегда сообщается так называемая характеристика капилляра, вычисляемая как $m^{3/2}t^{1/6}$. Наиболее широко применяется в количественной полярографии метод калибровочного графика на основе уравнения (IX.4). График строят по данным полярографирования, как правило, не менее чем трех стандартных растворов. На оси ординат откладывается пропорциональная силе диффузионного тока высота полярографической волны, а по оси абсцисс — концентрация восстанавливающегося иона. В соответствии с уравнением (IX.4) калибровочный график должен представлять прямую линию, проходящую через начало координат, и при исследовании многих систем такой график получается в действительности. При отклонении от линейной зависимости приходится увеличивать число стандартных растворов с тем, чтобы увеличить число точек для построения калибровочного графика. Метод дает точные результаты при условии строгой идентичности условий полярографирования стандартных растворов и неизвестной пробы. К условиям полярографирования относят условия работы капилляра, температуру и среду (фоновой электролит). Метод кали-

бровочного графика является наиболее трудоемким, но и наиболее точным методом количественной полярографии.

При анализе некоторых систем, для которых применимость уравнения (IX.4) установлена вполне надежно, часто применяют менее трудоемкий метод стандартных растворов. В этом методе в строго одинаковых условиях снимают полярограммы стандартного и анализируемого растворов и из пропорции, основанной на уравнении (IX.4), рассчитывают неизвестную концентрацию C_x :

$$C_x = C_{ст} \frac{h_x}{h_{ст}},$$

где $C_{ст}$ — концентрация стандартного раствора; h_x и $h_{ст}$ — высота волны при полярографировании, соответственно, анализируемого и стандартного растворов. Метод применим также только в условиях строгой стандартизации условий полярографирования.

Широко распространен в количественной полярографии метод добавок. В известной степени он близок к методу стандартных растворов. Пусть при полярографировании исследуемого раствора сила диффузионного тока равна

$$i_x = K C_x.$$

Добавим к этому раствору известное количество стандартного раствора $C_{ст}$ и снова определим диффузионный ток:

$$i_{x+ст} = K (C_x + C_{ст}).$$

При почленном делении получаем

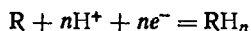
$$\frac{i_x}{i_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}}, \text{ откуда } C_x = C_{ст} \frac{i_x}{i_{x+ст} - i_x}. \quad (\text{IX.5})$$

По соотношению (IX.5) находим концентрацию анализируемого раствора.

В методе добавок автоматически учитывается влияние фона и так называемых «третьих» компонентов, что является важным достоинством метода, позволяющим применять его при анализе сложных смесей.

Объектами полярографического анализа являются не только неорганические вещества или ионы, но и многие

органические вещества, способные к электрохимическим превращениям. В электродной реакции органического вещества обычно принимают участие ионы водорода:



Электрохимическое восстановление большинства органических веществ имеет необратимый характер, поэтому уравнение полярографической волны становится сложнее и уравнение Ильковича часто не соблюдается. Тем не менее для многих органических веществ найдены условия, при которых они могут быть количественно определены полярографическим методом. К полярографически активным группировкам относятся, например,

>CHO ; >C=N- ; NO_2^- ; -NHON ; -O-O- ; -S-S- и многие другие.

Полярографическим методом могут быть определены, например, многие альдегиды, кетоны, азо- и нитросоединения, amino- и галогенопроизводные, ряд органических перекисей, органические кислоты (малеиновая, фумаровая и др.). Число таких соединений непрерывно увеличивается.

Для анализа смесей, содержащих ионы или вещества с близкими потенциалами полуволны, применяют методы дифференциальной полярографии, использующие кривые $\frac{di}{dE} - E$. Необходимые соотношения можно получить на основании уравнения (IX.1). Придадим ему вид

$$E - E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_d}{i} - 1 \right) \quad (\text{IX.6})$$

и после потенцирования

$$e^{E - E_{1/2}} = \left(\frac{i_d}{i} - 1 \right)^{\frac{RT}{nF}} \quad (\text{IX.7})$$

решим относительно i :

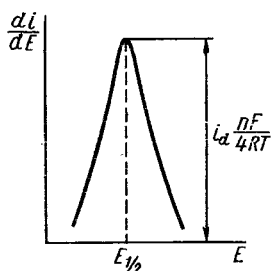
$$i = \frac{i_d}{1 + e^{\frac{(E - E_{1/2}) RT}{nF}}} \quad (\text{IX.8})$$

Для удобства дальнейшего дифференцирования объединим постоянные:

$$i = \frac{i_d}{1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}} \quad (\text{IX.9})$$

и продифференцируем по E :

$$\frac{di}{dE} = \frac{i_d k}{\left[1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}\right]^2} e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}. \quad (\text{IX.10})$$



Зависимость di/dE от E графически представлена на рис. 49. Чтобы найти положение максимума, продифференцируем (IX.10) еще раз по E и приравняем производную нулю:

Рис. 49. Полярграмма в методе дифференциальной полярграфии

$$\begin{aligned} \frac{d^2i}{dE^2} &= \frac{-i_d k^2 e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} \left[1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}\right]^2 +}{\left(1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}\right)^4} + \\ &+ \frac{i_d k e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} 2 \left(1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}\right) e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} k}{\left(1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}\right)^4} = \\ &= \frac{i_d k^2 e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} \left[2e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} - \left(1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}\right)\right]}{\left(1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}\right)^3} = \\ &= \frac{i_d k^2 e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} \left(e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} - 1\right)}{\left(1 + e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})}\right)^3} = 0. \quad (\text{IX.11}) \end{aligned}$$

Левая часть последнего равенства будет равна нулю, если один из сомножителей числителя будет равен нулю. Таким сомножителем является $(e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} - 1)$. Из этого условия получаем

$$e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} - 1 = 0 \text{ или } e^{\frac{k}{k} (E - E_{1/2})} = 1. \quad (\text{IX.12})$$

Отсюда

$$k(E - E_{1/2}) = 0 \text{ и } E = E_{1/2}. \quad (\text{IX.13})$$

Это означает, что потенциал точки, соответствующей максимуму кривой на рис. 49, является потенциалом полуволны. Величину ординаты в этой точке находим путем подстановки соотношения (IX.13) в уравнение (IX.10):

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E=E_{1/2}} = \frac{i_d k}{(1+1)^2} = i_d \frac{nF}{4RT}. \quad (\text{IX.14})$$

Следовательно, величина ординаты в точке максимума пропорциональна диффузионному току и является, таким образом, мерой концентрации вещества. Эту величину можно использовать, например, при построении калибровочных графиков.

Получать дифференциальные полярограммы можно путем графического дифференцирования обычных полярограмм или с помощью специальной электрической схемы, позволяющей непосредственно записывать дифференциальную кривую во время полярографирования. Можно также использовать для этой цели полярографическую установку с двумя капающими электродами, как это было предложено Гейровским.

Дифференциальная полярография имеет значительно более высокую разрешающую способность, позволяя определять в одном растворе ионы с близкими потенциалами полуволны. Например, этим методом могут быть определены свинец и таллий, у которых потенциалы полуволны на фоне 2 М KNO_3 различаются только на 0,06 В. В условиях обычного полярографирования оба иона образуют одну общую волну, а на дифференциальных кривых четко видны два максимума. Кроме того, методы дифференциальной полярографии более точны, так как фиксировать положение максимума и измерять его высоту можно с более высокой точностью, чем определять аналогичные характеристики в методе обычной полярографии.

Новые возможности в анализе и изучении электродных процессов открывает осциллографическая полярография. Под этим общим названием объединяется ряд методов, основанных на осциллографическом наблюдении полярографических кривых. Для измерения тока здесь вместо гальванометра используют безынерционный

осциллограф. Это позволило увеличить скорость изменения напряжения на электродах до десятка вольт в секунду вместо 10^{-2} В/с в обычной полярографии с гальванометром.

Осциллографическая полярограмма представлена на рис. 50. При достижении потенциала восстановления ток резко возрастает, достигает максимума и падает, так как приэлектродный слой обедняется ионами, а скорость диф-

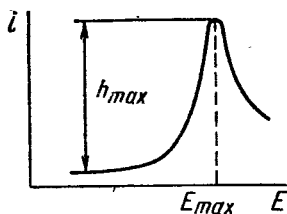


Рис. 50. Осциллографическая полярограмма

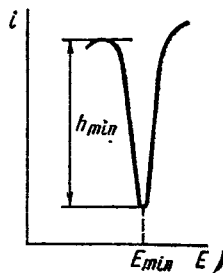


Рис. 51. Кривая анодного растворения

фузии недостаточна, чтобы пополнить дефицит за столь короткий срок. Потенциал максимума на этой кривой E_{max} является качественной характеристикой иона, а высота максимума h_{max} пропорциональна концентрации иона. По чувствительности осциллографическая полярография выше, чем обычная.

Развитие полярографии в последние годы привело к появлению новых полярографических методик, таких, как импульсная полярография, векторная полярография, полярография на второй гармонике и других методик. Во многих из них используется наложение на постоянный ток переменного напряжения различной формы (прямоугольной, синусоидальной и т. д.). Наложение переменного напряжения повышает чувствительность определения и улучшает разрешающую способность.

Существенное увеличение чувствительности дает амальгамная полярография с накоплением, или, как еще называют, инверсионная полярография, или полярография анодного растворения. Идея метода амальгамной полярографии с накоплением состоит в выделении определяемого элемента из очень разбавленного раствора на ртут-

ной капле путем электролиза и последующего анодного растворения полученной амальгамы. Зависимость тока от напряжения при анодном растворении имеет вид характерного пика (рис. 51), глубина которого h_{\min} пропорциональна концентрации определяемого иона, а потенциал минимума E_{\min} определяется природой иона. Чувствительность метода на 2—3 порядка превышает чувствительность обычных полярографических методик. Чем больше продолжительность накопительного электролиза, тем большее количество элемента перейдет из раствора в ртутную каплю и тем больше возрастет чувствительность анализа. Например, при анализе растворов, в которых концентрация определяемого элемента составляет 10^{-9} моль/л, время электролиза доходит до 1 ч.

В амальгамной накопительной полярографии также возможно определение нескольких элементов из одного раствора без предварительного разделения, так как при анодном растворении в случае нескольких веществ на полярограмме получается несколько пиков, глубина которых характеризует концентрацию каждого элемента. Для выделения элемента в амальгамной полярографии используется не капающий ртутный электрод, а электрод в виде стационарной ртутной капли со строго воспроизводимой величиной поверхности.

Кроме ртутных электродов в полярографии с успехом применяют твердые микроэлектроды, изготавливаемые из благородных металлов (платины, золота и др.) или графита. Микро- называют потому, что электрод имеет очень небольшую поверхность для создания достаточно высокой плотности тока и приближения к тем условиям, в которых работает ртутный капельный электрод. Основными достоинствами твердых электродов является возможность работы в более положительной области потенциалов (до 1,3 В), чем с ртутным электродом (ртутный капельный электрод используется в области примерно от 0,3 до —2,0В) и их неокисичность (пары ртути, как известно, чрезвычайно ядовиты, и работа с ртутным электродом требует строгого соблюдения специальных правил техники безопасности). Однако использование твердых электродов также имеет свои трудности, связанные главным образом с обновлением поверхности электродов и непрерывным обеднением приэлектродного слоя раствора. Стационарные твердые электроды не нашли широкого применения в практике из-за медленности установления

предельного тока, невысокой чувствительности и необходимости очищать поверхность электродов после каждого опыта.

Значительно более широкое применение имеют вращающиеся и вибрирующие платиновые микроэлектроды. При работе таких электродов жидкость около них непрерывно перемешивается и концентрация восстанавливающегося вещества в приэлектродном слое поддерживается достаточно высокой. По точности методы с применением твердых электродов часто уступают методам, использующим ртутный капельный электрод, однако применение вращающегося платинового микроэлектрода позволяет существенно расширить область потенциалов, пригодную для полярографических измерений по сравнению с областью, в которой обычно применяется ртутный капельный электрод.

Амперометрическое титрование

Это титрование занимает в полярографическом анализе особое место. Его проводят в электролизере полярографа и в процессе титрования после прибавления отдельных порций реактива отмечают силу диффузионного тока при выбранном напряжении. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании наряду с ртутным капельным применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды. Для определения полярографически неактивных веществ разработаны специальные методики. По этим методикам в анализируемый раствор вводят специальный ион-индикатор, способный к электродной реакции и реагирующий с тем же титрантом, что и определяемое вещество.

Название метода «амперометрическое титрование», как неоднократно отмечалось в самых различных изданиях, является неудачным по многим причинам, в частности потому, что этот термин не отражает специфики полярографических измерений (поляризацию электрода и т. д.). Однако в связи с широким распространением этого термина мы также будем его использовать.

Вид кривой амперометрического титрования будет зависеть от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию и при каком потенциале ведется титрование. Сама реакция титрования, естественно, будет протекать независимо от этих условий. Пусть, например, титруется Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} или какой-то другой

ион, способный восстанавливаться на катоде, каким-либо осадителем и после каждого добавления титранта снимается полярограмма раствора. В результате реакции осаждения концентрация определяемого иона в растворе будет уменьшаться и будут получаться полярограммы с уменьшающейся величиной диффузионного тока (рис. 52, а). В точке эквивалентности ток падает до минимума и далее остается постоянным. Кривая этого титрования представлена на рис. 52, б, где на графике отло-

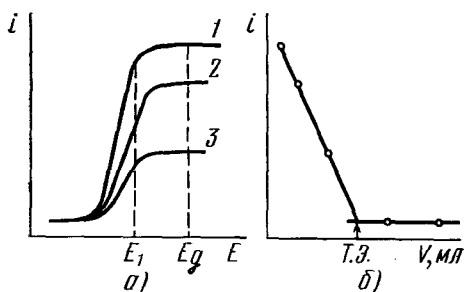


Рис. 52. Амперометрическое титрование катиона, восстанавливающегося на катоде:

а — полярограмма при разном количестве добавленного титранта: 1 — 0 мл; 2 — V_1 мл; 3 — V_2 мл ($V_2 > V_1$); б — кривая титрования (т. э. — точка эквивалентности)

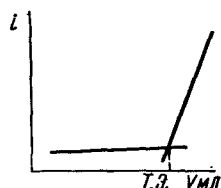


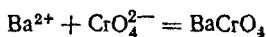
Рис. 53. Кривая амперометрического титрования бария хроматом

жена сила диффузионного тока как функция объема добавленного реактива. Точка эквивалентности (т. э.) находится как точка пересечения прямых.

Снимать полную полярограмму после каждого добавления титранта необходимости нет, так как для построения кривой титрования и определения т. э. достаточно знать силу диффузионного тока при напряжении E_d . Титрование при другом потенциале, например при E_1 , будет давать меньшую точность, так как при этом потенциале будет измеряться не диффузионный ток. Измеряемый при потенциале E_1 ток не будет достаточно стабильным, и кривая титрования в этом случае не будет линейной. Таким образом, амперометрическое титрование следует проводить при потенциале, отвечающем области диффузионного тока. Обычно титруют при потенциале на 0,2—

0,3 В, более отрицательном, чем потенциал полуволны полярографически активного соединения.

Кривая титрования имеет другой вид (рис. 53), чем на рис. 52, если в электродную реакцию вступает не определяемое вещество, а титрант, как это имеет место, например, при титровании бария хроматом:



До точки эквивалентности диффузионный ток хромата невелик, так как концентрация хромата незначительна.

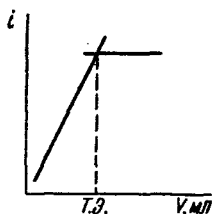


Рис. 54. Кривая амперометрического титрования мышьяковой кислоты иодидом калия

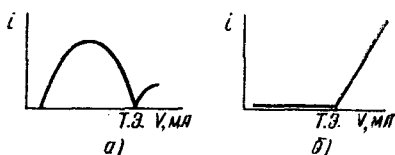
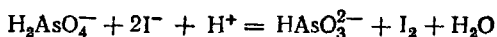


Рис. 55. Кривые амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами:

а — обе пары обратимы; б — необратимая система титруется обратимой

После точки эквивалентности избыточная концентрация хромата в растворе вызывает резкое увеличение силы диффузионного тока.

На рис. 54 приведена кривая амперометрического титрования по диффузионному току, обусловленному концентрацией образовавшегося продукта реакции титрования. Этот случай реализуется, например, при титровании мышьяковой кислоты иодидом калия:



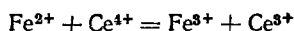
По мере титрования концентрация свободного иода, выделяющегося как продукт реакции, будет возрастать до точки эквивалентности, после чего останется постоянной.

Кроме рассмотренных наиболее распространенных типов кривых амперометрического титрования известны и другие типы этих кривых и другие методики титрования. Широкое распространение в последнее время получил метод амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами.

торными электродами. Иногда его называют также методом мертвой конечной точки («dead — stop end point»); методом титрования до полной остановки, биаперометрическим титрованием и т. д. При определениях по этому методу в анализируемый раствор вводят два платиновых или иных электрода под небольшим постоянным напряжением (0,02—0,05 В) и в ходе титрования отмечают силу тока.

Реакцией титрования обычно (но не всегда) является реакция окисления — восстановления. До начала титрования ток между электродами или очень мал, или вообще не наблюдается, так как в отсутствие окислительно-восстановительной пары при столь малой разности потенциалов электродные процессы не происходят. Введение титранта вызывает появление в анализируемом растворе двух окислительно-восстановительных пар, причем до точки эквивалентности в растворе в заметных количествах будут находиться компоненты пары, образованной титруемым веществом, а после точки эквивалентности — компоненты, образованные титрантом. Вид кривой титрования будет определяться в основном электрохимической обратимостью этих пар.

Если обе окислительно-восстановительные пары обратимы, как, например, в реакции титрования железа (II) солью церия (IV):



кривая титрования имеет вид, изображенный на рис. 55, а. Добавление первых же порций соли Ce^{4+} вызовет образование в растворе окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, и в цепи появится ток, так как восстановление Fe^{3+} на катоде и окисление Fe^{2+} на аноде вследствие высокой обратимости системы происходит при минимальной разности потенциалов. Сила тока будет возрастать, пока не прореагирует примерно половина Fe^{2+} , затем начнет уменьшаться и упадет почти до нуля в точке эквивалентности. После точки эквивалентности на катоде будет восстанавливаться Ce^{4+} , а на аноде окисляться Ce^{3+} , и ток в цепи снова появится.

Если система, образуемая определяемым веществом, обратима, а титрантом необратима, как, например, при титровании Fe^{2+} перманганатом, кривая титрования до точки эквивалентности не будет отличаться от кривой на рис. 55, а, так как в обоих случаях ток в системе до точки

эквивалентности контролируется электрохимически обратимой системой. Однако после точки эквивалентности возрастания тока не произойдет, так как при этой разности потенциалов Mn^{2+} на аноде окисляться не будет.

Если титруется электрохимически необратимая система, а титрант образует обратимую окислительно-восстановительную пару, до точки эквивалентности тока не будет, а после точки эквивалентности он резко возрастает (рис. 55, б). Такой вид имеет кривая титрования, например, перманганата раствором соли Мора или тиосульфата раствором иода.

Метод амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами достаточно точен и чувствителен. Он пригоден для анализа растворов с концентрацией определяемого вещества 10^{-5} М и менее. В аппаратурном отношении он проще, чем метод с одним индикаторным электродом. При титровании по этому методу часто отпадает необходимость в построении кривой титрования, так как точка эквивалентности может быть определена по резкому прекращению или появлению тока.

Среди достоинств метода амперометрического титрования следует отметить его более высокую универсальность, чем, например, потенциометрического, так как для амперометрического титрования может быть использован более широкий круг реагентов, в частности органических. Метод амперометрического титрования получил в последнее время очень широкое распространение, так как характеризуется высокой точностью определения малых содержаний и быстротой выполнения. Часто амперометрические титрования проводят в растворе без предварительных химических разделений.

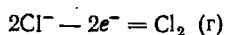
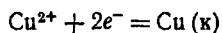
ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии: Пер. с чешского/Под ред. С. Г. Майрановского. М., 1965.
2. Кольгоф И. М., Лингейн Дж. Полярография: Пер. с англ./Под ред. А. П. Виноградова. М. — Л., 1948.
3. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., 1975.
4. Виноградова Е. Н., Галлай З. А., Финогонова З. М. Методы полярографического и амперометрического анализа. М., 1963.
5. Сонгина О. А. Амперометрическое (полярометрическое) титрование. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1967.

Глава X

ЭЛЕКТРОЛИЗ И КУЛОНОМЕТРИЯ

Электролизом называют химическое разложение вещества под действием электрического тока. Например:



Основные законы электролиза установлены еще Фарадеем:

количество вещества, выделившееся при электролизе, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор;

при прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество эквивалентов вещества.

Эти законы выражаются известной формулой

$$m = \frac{\mathcal{E}}{96\,500} It, \quad (\text{X.1})$$

где m — масса вещества, выделившегося при электролизе; \mathcal{E} — грамм-эквивалент вещества; I — сила тока; t — время электролиза; коэффициент 96 500 — постоянная Фарадея, т. е. количество электричества, которое требуется для выделения 1 г-эquiv вещества.

Важной характеристикой процесса электролиза является выход по току, равный отношению количества выделившегося вещества к тому количеству вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея, т. е. в соответствии с уравнением (X.1).

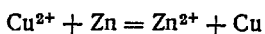
Явление электролиза широко используется в аналитической химии. В электрогравиметрическом анализе из раствора электролизом выделяют металл или его оксид. Например, при электролизе солей меди на катоде выделяется металлическая медь, при электролизе солей свинца на аноде выделяется осадок PbO_2 и т. д.

Разнообразные аналитические применения получил электролиз на ртутном катоде. Особенно широко он используется для целей отделения мешающих элементов, например отделения железа, которое легко переходит в амальгаму, от ванадия, титана и других элементов. Эффективность разделения элементов на ртутном катоде обусловлена большим перенапряжением водорода на

ртутном катоде и разной способностью металлов образовывать амальгамы.

Интересной разновидностью электрогравиметрического метода анализа является метод внутреннего электролиза. Метод назван так потому, что его применение не требует внешнего источника электрической энергии. Идея метода внутреннего электролиза основана на том, что в соответствии с положением в ряду напряжений более благородные металлы могут выделяться из раствора при внесении в него менее благородного металла. Например, при внесении металлического железа в раствор соли меди происходит выделение металлической меди.

Однако этот процесс так называемой цементации не используется для целей прямого количественного определения, так как наряду с выделением благородного металла происходит растворение менее благородного. Для целей количественного анализа эти процессы необходимо пространственно разделить. Анализируемый раствор, содержащий, например Cu^{2+} или Bi^{3+} , можно поместить в одну часть сосуда, разделенного пористой перегородкой, и ввести туда платиновый электрод, который будет служить катодом. В качестве анода следует взять пластинку металла, менее благородного, чем анализируемый. В данном случае при анализе Cu^{2+} в качестве анода берут пластинку металлического цинка и помещают ее в другую половину сосуда с пористой перегородкой, наполненную раствором подходящего электролита. При соединении платинового и цинкового электродов начинается процесс электролиза, при котором металлический цинк будет растворяться, а из раствора на платиновом электроде будет выделяться металлическая медь:



После окончания электролиза платиновый электрод взвешивают и по увеличению его массы находят содержание меди. Используя в качестве анода различные металлы, можно выделять из раствора разные элементы и проводить таким образом количественные разделения.

Своеобразно применение электролиза в методе кулонометрии и кулонометрического титрования. Эти методы основаны на измерении количества электричества, израсходованного на электрохимическую реакцию. Связь между количеством электричества, прошедшего через раствор, и количеством вещества, вступившего в электро-

химическую реакцию, дается уравнением (X.1). Оно показывает, например, что количество вещества, выделившееся при электролизе или подвергшееся электрохимическому превращению при пропускании тока, легко рассчитывается, если известны сила тока и время электролиза. При этом необходимо точно фиксировать конец электрохимической реакции и быть уверенным в 100%-ном выходе по току или знать его из независимых измерений. Прошедшее количество электричества может быть измерено с помощью кулонометров или интеграторов тока.

Принцип действия кулонометров основан на том, что через последовательно включенный прибор в цепи протекает такой же ток, какой проходит через анализируемый раствор и, следовательно, за некоторый промежуток времени через анализируемый раствор и через прибор пройдет одно и то же количество электричества. В последовательно включенном кулонометре со 100%-ным выходом протекает хорошо известная электрохимическая реакция, и измерение количества электричества сводится, таким образом, к определению количества вещества, полученного в результате этого процесса.

В зависимости от способа измерения различают электрогравиметрические, газовые, титрационные и другие кулонометры. В электрогравиметрических кулонометрах определяется масса вещества. Например, в медных кулонометрах находят массу металлической меди, выделившейся при электролизе сульфата меди, в серебряных — массу серебра, полученного при электролизе нитрата серебра, и т. д. В газовых кулонометрах определяется объем газа, выделившегося в результате электрохимического процесса.

Различают два основных вида кулонометрических определений — прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах прямой кулонометрии анализируемое вещество подвергается электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке. В методе кулонометрического титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается при электролизе специально подобранного раствора непосредственно в кулонометрической ячейке. Кулонометрические определения могут проводиться в установках при постоянном контролируемом потенциале (потенциостатическая кулонометрия) и в установках при постоян-

ной контролируемой силе тока (амперостатическая кулонометрия). В прямой кулонометрии широко применяются потенциостатические методы. Например, при прямом кулонометрическом определении олова (IV) или железа (III) в ячейке происходит восстановление Sn (IV) до Sn (II) или Fe (III) до Fe (II). По мере уменьшения концентрации восстанавливающегося иона сила тока в цепи падает. Эта зависимость приближенно выражается уравнением

$$I_t = I_0 10^{-kt}, \quad (\text{X.2})$$

где I_t — ток в момент времени t ; I_0 — начальный ток; k — константа, включающая коэффициент диффузии, площадь электрода и другие величины. Уравнение (X.2) показывает, что для 100%-ного восстановления анализируемого вещества нужно бесконечно большое время, так как $i_t \rightarrow 0$ только при $t \rightarrow \infty$. Поэтому говорить о теоретически полном 100%-ном восстановлении вещества не имеет смысла. Если ограничиться достаточно высокой, но реальной полнотой восстановления, например в 99,99%, то, поскольку ток пропорционален концентрации,

$$I_t/I_0 = 0,01/99,99 = 10^{-4} = 10^{-kt} \quad \text{и} \quad t = k/4.$$

Продолжительность электролиза в практических условиях редко превышает 30 мин. Окончание процесса восстановления обычно фиксируется по прекращению изменения силы тока в течение некоторого времени — сила тока при этом уменьшается почти до нуля. В некоторых случаях, например при большом остаточном токе и т. д., применяют химические или физико-химические способы индикации. Количество определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$m = Q\mathcal{E}/96\,500, \quad (\text{X.3})$$

где \mathcal{E} — грамм-эквивалент; Q — количество электричества, израсходованного на реакцию.

Оно определяется с помощью последовательно включенного кулометра. Поправку на остаточный ток вводят, зная его силу и время электролиза.

Практическая применимость метода потенциометрической кулонометрии достаточно широка. Известны методики аналитического определения сурьмы, мышьяка, висмута, кадмия, меди и многих других элементов (общим

числом более сорока). Кулонометрическим методом определяется также ряд органических веществ (хинон, хлорбензолы, аспарагиновая кислота и т. д.). Кулонометрические методы позволяют определять очень малые количества вещества с высокой точностью (0,1—0,15%), превосходя в этом отношении многие другие методы.

Кроме методов прямой кулонометрии, когда определяемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению и его содержание вычисляется по количеству израсходованного электричества, широко распространен метод кулонометрического титрования. В этом методе, как правило, используются установки с постоянной силой тока. Так как титрант генерируется в количестве, точно эквивалентном содержанию анализируемого вещества, то по количеству электричества, израсходованного на генерацию титранта, можно рассчитать содержание определяемого вещества. Таким образом, кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится только к приготовлению рабочего титрованного раствора. В обычных титриметрических методах его готовят или устанавливают по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования он генерируется электрохимическим методом.

Как и в любом другом титровании, в кулонометрическом также необходим метод определения точки эквивалентности. Для этого может быть применен потенциометрический, амперометрический, спектрофотометрический или какой-то другой метод. Схема, изображающая ячейку для кулонометрического титрования, дана на рис. 56. Здесь представлена ячейка для титрования с внутренней генерацией титранта. Титрант генерируется в результате электролиза на рабочем генераторном электроде 3. Вторым электродом схемы генерации является так называемый вспомогательный электрод 2. Индикаторные электроды 1 предназначены для индикации точки эквивалентности. Это могут быть два платиновых электрода, если

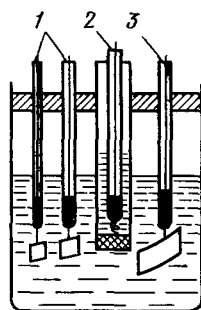
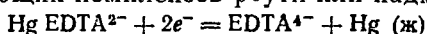


Рис. 56. Ячейка для кулонометрического титрования

для индикации применяются биаперометрический метод или платиновый, и каломельный, если используется потенциометрическая индикация, и т. д. Реже применяются ячейки с внешней генерацией титранта, когда титрант генерируется в отдельной камере, и затем добавляется к анализируемому веществу. Например, кулонометрическое определение кислот основано на генерировании OH^- -ионов при электролизе воды. На катоде происходит восстановление воды $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, а на аноде — ее окисление $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$. Чтобы не допустить случайного попадания ионов H^+ из анодного пространства в рабочий объем, применяются ячейки с внешней генерацией OH^- .

В кулонометрическом титровании используются химические реакции самого различного типа — нейтрализации, окисления — восстановления, комплексообразования и т. д. Различные восстановители (Fe (II) , Sn (II) , Sb (III) , As (III) и др.) могут быть оттитрованы, например, перманганатом, который легко генерируется из MnSO_4 в ячейке с платиновым анодом. При анодном растворении хрома в серной кислоте получается бихромат, который также может быть использован для этого титрования. В кулонометрическом титровании широко применяется также, например, свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из солянокислого раствора бромида калия. Бромом титруют, например, гидразин, роданид ($\text{SCN}^- + 3\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCN} + 5\text{H}^+ + 6\text{Br}^-$), фенол, различные металлоорганические соединения, As (III) , Sb (III) , Fe (II) , Tl (I) и многие другие восстановители. Определение выполняется с высокой точностью, так как неизбежные трудности при титровании раствором брома, возникающие в обычных титриметрических методах, здесь отпадают в связи с мгновенным расходом брома на реакцию. По этой же причине в методиках кулонометрического титрования часто используются вещества, крайне неустойчивые при обычных условиях хранения, например соединения Cu (I) , Cr (II) , Ti (III) и т. д. Возможность использования таких веществ в практике количественных определений является очень ценной особенностью кулонометрического титрования. Многие катионы определяются титрованием этилендиаминтетраацетатом EDTA^{4-} , который генерируется из соответствующих комплексов ртути или кадмия по схеме



Метод кулонометрического титрования характеризуется высокой чувствительностью и точностью (0,1—0,5%), позволяя прямым титрованием определять вещества в растворе и при концентрации до 10^{-6} моль/л. Он не требует предварительного приготовления стандартных растворов, в методе успешно используются нестойкие реагенты, что увеличивает число возможных объектов анализа. Кулонометрическое титрование может быть легко автоматизировано. Области применения методов кулонометрического титрования непрерывно расширяются.

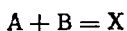
ЛИТЕРАТУРА

1. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии: Пер. с англ./Под ред. Б. В. Эршлера. М., 1957.
2. Зозуля А. П. Кулонометрический анализ. 2-е изд., перераб. и доп. Л., 1968.
3. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., 1975.
4. Речниц Г. А. Электроанализ при контролируемом потенциале: Пер. с англ./Доп. Э. М. Гуревича, Г. Е. Славской, Л. А. Соколова. Л., 1967.

Глава XI

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В кинетических методах анализа измеряемым свойством системы, на основании которого судят о концентрации вещества, является скорость химической реакции. Пусть, например, вещества А и В реагируют между собой, образуя продукт реакции X:



В начальный момент времени концентрации веществ А и В будут равны, соответственно, a и b . Концентрация продукта реакции в этот момент, естественно, будет равна нулю. В какой-то момент времени после начала реакции концентрация образующегося продукта X будет равна x , а концентрации исходных веществ будут равны $(a - x)$ и $(b - x)$ соответственно. Скорость химической реакции при данной температуре, как известно, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, нередко в степени, отличной от единицы:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x), \quad (XI.1)$$

где k — константа скорости реакции.

Скорость химических реакций изменяется в очень широких пределах: некоторые реакции протекают за миллионные доли секунды и менее, а некоторые требуют для своего завершения месяцы и годы. Вполне понятно, что в химико-аналитических целях очень быстрые и очень медленные реакции являются малопригодными.

Хотя трудно установить какие-либо жесткие правила или критерии, ограничивающие применение тех или иных реакций в аналитических целях, все же некоторые пределы можно отметить. Почти повсеместно принято считать, что аналитическая реакция (в кинетических методах ее часто называют индикаторной реакцией) должна продолжаться не менее 1 мин и не более 2 ч. Более быстрые реакции, как правило, не применяются потому, что при использовании обычного оборудования химико-аналитической лаборатории скорость таких реакций трудно измерить с достаточной точностью. При наличии специального оборудования эти затруднения отпадают и соответствующее ограничение снимается. Реакции, продолжающиеся более 2 ч, нежелательны из-за большой длительности анализа. Оптимальным временем для измерения скорости реакции считается 10—15 мин.

Указанные пределы в значительной степени условны, поскольку можно в достаточно широких пределах регулировать скорость химической реакции, например, изменением температуры, концентрации реагирующих веществ или введением в раствор катализаторов (или ингибиторов).

Хотя в кинетических методах анализа в принципе могут быть использованы любые реакции, скорость которых может быть измерена достаточно точно, все же наиболее часто применяются так называемые каталитические реакции, скорость которых зависит от концентрации катализатора. При наличии в растворе катализатора в кинетическом уравнении (XI.1) появляется соответствующий множитель:

$$\frac{dx}{dt} = kC_K (a - x) (b - x), \quad (\text{XI.2})$$

где C_K — концентрация катализатора.

Концентрацию одного из участников реакции, например вещества В, можно взять заведомо в большом избытке, так что его убыль в результате протекания реак-

ции будет пренебрежимо мала и, следовательно, $b - x \simeq b$. Тогда, объединяя $kb = k$, вместо (XI.2) получаем

$$\frac{dx}{dt} = kC_K(a - x). \quad (\text{XI.3})$$

На рис. 57 приводятся типичные кинетические кривые, т. е. зависимости концентрации участника реакции от времени протекания реакции. График показывает возрастание во времени концентрации вещества X. Кривая 1 в начальный момент времени имеет линейный участок, т. е. в начальный момент времени угловой коэффициент кинетической кривой постоянен. На кривой 2 линейный участок даже в начальный момент времени отсутствует. Различный характер кинетических кривых вызывает разные способы их обработки.

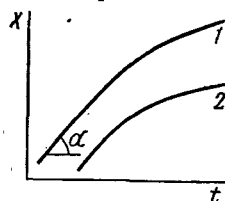


Рис. 57. Кинетические кривые

Рассмотрим сначала кривую 1. Уравнение (XI.3) показывает, что величина $\frac{dx}{dt}$ может быть постоянной только при условии постоянства $(a - x)$, а это, в свою очередь, будет возможно, если $a - x \simeq a$, т. е. если концентрация вещества А в ходе реакции существенно меняться не будет. Кинетическое уравнение для этого промежутка времени принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = kC_K a. \quad (\text{XI.4})$$

Это уравнение является основой различных вариантов методов, которые К. Б. Яцимирский назвал дифференциальными. Интегрирование дает

$$x = kC_K a t. \quad (\text{XI.5})$$

Несколько сложнее обработка данных, представленных кривой 2. Здесь не удастся достичь условий, при которых $a - x = a$, поэтому приходится интегрировать кинетическое уравнение (XI.3). Разделив переменные и проинтегрировав, получаем

$$\int \frac{dx}{a - x} = \int kC_K dt \quad (\text{XI.6})$$

или

$$-\ln(a-x) = xC_K t + \text{const} . \quad (\text{XI.7})$$

Постоянную интегрирования находим из начальных условий: при $t=0$, $x=0$ и, следовательно, $-\ln a = \text{const}$. Окончательно можно записать:

$$\ln \frac{a}{a-x} = xC_K t. \quad (\text{XI.8})$$

Методы анализа, основанные на применении этого уравнения, Яцимирский назвал интегральными.

Уравнения (XI.4), (XI.5) и (XI.8) в явном виде связывают кинетические характеристики реакции с концентрацией катализатора. Как видно, концентрация катализатора может быть найдена или непосредственно по скорости реакции, или по времени ее протекания, или по концентрации образующихся продуктов. В зависимости от того, какое свойство или какая характеристика реакции используются для определения концентрации, выделяют метод тангенсов, метод фиксированного времени, метод фиксированной концентрации.

Известны, кроме того, и другие методы, имеющие более частный характер, например метод индукционного периода, метод непосредственного дифференцирования и т. д.

В методе тангенсов измеряют скорость реакции обычно по возрастанию концентрации одного из образующихся продуктов X и строят график, аналогичный изображенному на рис. 57. Если кинетическая кривая в начальный период протекания реакции имеет линейный характер, применяют дифференциальный вариант метода тангенсов. Уравнение (XI.4) показывает, что в этом случае скорость реакции $\frac{dx}{dt}$, характеризуемая тангенсом угла наклона кинетической кривой, пропорциональна концентрации катализатора.

График в координатах тангенс угла наклона — концентрация определяемого вещества (прием получил название метода тангенсов именно поэтому) обычно линейен (рис. 58). При анализе неизвестного раствора измеряют скорость реакции в тех же условиях, в каких она определялась для построения калибровочного графика, определяют $\text{tg } \alpha$ и по калибровочному графику находят содержание анализируемого компонента C_x .

Если кинетическая кривая имеет вид кривой 2 (см. рис. 57), т. е. линейный участок отсутствует, применяется интегральный вариант метода тангенсов. В соответствии с уравнением (XI.8) кинетическую кривую в этом случае следует строить в координатах $\lg \frac{a}{a-x} - t$. Тангенс

угла наклона прямой в этих координатах, как показывает уравнение (XI.8), пропорционален концентрации катализатора и, следовательно, калибровочный график будет иметь такой же вид, как и в дифференциальном варианте.

Для измерения текущей концентрации очень удобны фотометрические методы, так как оптическая плотность

раствора прямо пропорциональна концентрации вещества. В этом случае при построении кинетической кривой на оси ординат вместо концентрации можно откладывать величину оптической плотности; тангенс угла наклона для построения калибровочного графика можно вычислять как dD/dt и т. д. Метод тангенсов с успехом применяется для самых

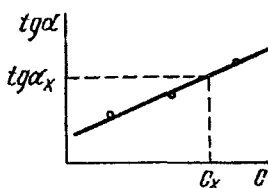


Рис. 58. Калибровочный график метода тангенсов

различных реакций, по точности определения он превосходит все остальные варианты кинетических методов.

В методе фиксированного времени определяют концентрацию продукта реакции или концентрацию одного из участников реакции за строго определенный промежуток времени. Если, например, продукт реакции окрашен, через определенный промежуток времени измеряют оптическую плотность раствора. При небольшой глубине протекания реакции применяют дифференциальный вариант. Из (XI.5) получаем

$$C_k = \frac{x}{\chi at} = \left(\frac{1}{\chi at} \right) x, \quad (\text{XI.9})$$

где t — заданный промежуток времени. Выражение в скобках постоянно, так как a и t фиксированы. Его численное значение может быть определено по стандартному раствору и использовано для последующих расчетов C_x по измеренной величине x .

Можно построить калибровочный график в координатах $C_k - x$, где C_k — концентрация определяемого вещества; а x — концентрация продукта реакции, образовав-

шегося за фиксированный отрезок времени. Вполне понятно, что фиксированный отрезок времени сохраняется один и тот же как при построении калибровочного графика, так и при анализе неизвестного раствора. При большой глубине протекания реакции применяется интегральный вариант, основанный на решении уравнения (XI.8) относительно C_k . Метод фиксированного времени, как видно, проще метода тангенсов, однако по точности он ему уступает.

В методе фиксированной концентрации измеряют время, в течение которого концентрация продукта реакции или одного из реагирующих веществ достигает определенного, заранее заданного значения. Этот метод по идее близок методу фиксированного времени. Если глубина протекания реакции невелика, используют дифференциальный вариант, так же как и в методе фиксированного времени, основанный на решении уравнения (XI.5) относительно C_k :

$$C_k = \frac{x}{\lambda a t} = \left(\frac{x}{\lambda a} \right) \frac{1}{t}, \quad (\text{XI.10})$$

где x — заданная концентрация продукта реакции.

Выражение в скобках постоянно, поскольку постоянны x и a , его численное значение может быть определено по стандартному раствору. Калибровочный график в методе фиксированной концентрации, как показывает уравнение (XI.10), следует строить в координатах C_k^{-1}/t , где C_k — определяемая концентрация, а t — время, необходимое для достижения заданной концентрации продукта реакции.

При более глубоком протекании реакции используется интегральный вариант, основанный на решении уравнения (XI.8):

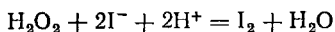
$$C_k = \left(\ln \frac{a}{a-x} \frac{1}{x} \right) \frac{1}{t}. \quad (\text{XI.11})$$

Калибровочный график, как видно, следует строить также в координатах C_k^{-1}/t . По точности метод фиксированной концентрации близок к методу фиксированного времени и уступает методу тангенсов.

Рядом известных достоинств обладает метод *добавок*. Принципиальная сущность этого метода уже рассматривалась, когда изучался спектральный анализ и фотометрия. Как и ранее, здесь необходимо провести два изме-

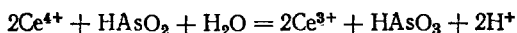
рения — сначала определить скорость реакции в анализируемом растворе, а затем скорость реакции в этом же растворе с добавкой известного количества стандартного раствора.

В настоящее время известны десятки каталитических реакций, с помощью которых могут быть определены свыше 40 элементов периодической системы. Например, реакция иодида с перекисью водорода без катализатора идет очень медленно:



В присутствии следов молибдена, вольфрама, циркония, гафния, ниобия, тантала и ряда других элементов она проходит за несколько минут. Скорость реакции легко определяется по возрастанию оптической плотности иодкрахмального раствора в единицу времени. Чувствительность реакции достаточно высока, например, с ее помощью можно определить 0,01 мкг/мл W, 0,02 мкг/мл Mo, 0,1 мкг/мл Zr или Hf и т. д.

Интересна реакция взаимодействия мышьяковистой кислоты с солями церия (IV), которая катализируется осмием, рутением и иодидом:



Исследование показало, что скорость реакции, катализируемой осмием, не зависит от концентрации церия, но увеличивается с ростом концентрации мышьяковистой кислоты. Если в качестве катализатора выступает рутений, скорость реакции перестает зависеть от концентрации мышьяковистой кислоты, но увеличивается с концентрацией церия. Эти особенности церий-арсенидной реакции открывают возможность определения осмия и рутения в одном растворе без предварительного разделения. По скорости реакции в растворах с увеличивающейся концентрацией церия можно определить рутений, а по скорости реакции при возрастающей концентрации мышьяковистой кислоты найти содержание осмия.

Церий-арсенидная реакция эффективно используется также в методе каталитического титрования. Сущность этого метода заключается в следующем. Так как иодид является катализатором реакции церия с арсеном, скорость этой реакции будет возрастать с увеличением концентрации иодида и уменьшаться с уменьшением его концентрации. Ионы Ag^+ обладают ингибиторным

эффектом, блокируя катализатор. При введении в раствор ионов Ag^+ происходит образование AgI , и концентрация ионов I^- падает, вызывая соответствующее уменьшение скорости церий-арсенитной реакции. При каталитическом титровании к анализируемому раствору, содержащему I^- в церий-арсенитной смеси, несколькими порциями добавляют титрованный раствор AgNO_3 и определяют скорость реакции. Точку эквивалентности находят из графика в координатах объем раствора AgNO_3 — скорость реакции, характеризуемая угловым коэффициентом dx/dt . Этим методом можно оттитровать иодид в очень разбавленных растворах (10^{-6} М и меньше).

С помощью кинетических методов анализа в большинстве случаев определяется не общая, а равновесная концентрация реагирующих веществ. В связи с этим кинетические методы успешно применяются для изучения различных равновесий в растворах (комплексообразования, кислотно-основного взаимодействия и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бенсон С. Основы химической кинетики: Пер. с англ./Под ред. Н. М. Эмануэля. М., 1964.
2. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. 2-е изд., испр. и доп. М., 1967.
3. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии: Пер. с англ./Под ред. К. Б. Яцимирского. М., 1972.
4. Бончев П. Р. Комплексообразование и каталитическая активность: Пер. с болгарского/Под ред. К. Б. Яцимирского. М., 1975.

Глава XII

ХРОМАТОГРАФИЯ

Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано, главным образом, на различной сорбируемости компонентов смеси. Немаловажное значение имеют также различия в растворимости, диффузии и других физико-химических свойствах. Существенным признаком хроматографического процесса является его динамический характер. В процессе хроматографирования так называемая подвижная фаза, содержащая анализируемую пробу, перемещается через неподвижную фазу. При этом происходит многократное повторение ак-

тов сорбция — десорбция, что является характерной особенностью хроматографического процесса и в значительной степени обуславливает эффективность тонких хроматографических разделений.

Хроматографический метод анализа разработан русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г., однако по достоинству метод был оценен значительно позднее. Заметное развитие хроматографических методов началось в 30-е годы, когда возникла острая потребность в новом методе разделения смесей, так как существовавшие в то время методы не могли обеспечить эффективное разделение веществ, разлагающихся при нагревании.

Хроматография продолжает бурно развиваться и в настоящее время. Применения хроматографии исключительно велики и многообразны и не ограничиваются областью только аналитической химии. Хроматографические методики и аппаратура используются для определения и исследования различных физико-химических свойств вещества и характеристик процессов (коэффициентов диффузии, удельной поверхности, термодинамических и кинетических характеристик адсорбции и т. д.). Методами препаративной хроматографии получают чистые вещества в лаборатории. Методы промышленной хроматографии используются в ряде производств.

Различные методы хроматографии можно классифицировать по агрегатному состоянию фаз, методике эксперимента и механизмам разделения.

По агрегатному состоянию фаз и механизмам разделения хроматографические методы обычно классифицируют следующим образом (см. табл. на с. 152).

По методике проведения хроматографического эксперимента различают следующие основные виды хроматографии: фронтальную; проявительную, или элюэнтную; вытеснительную.

1. Фронтальный метод. Это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например компонентов А и В в растворителе S. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах количество вещества — объем раствора, прошедшего через колонку. Эту зависимость обычно и называют хроматограммой или выходной кривой (рис. 59).

Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	жидкая	газообразная
Твердая	Адсорбционная Ионообменная Осадочная	Адсорбционная хроматография
Жидкая	Жидкостная распределительная хроматография	Газо-жидкостная распределительная хроматография

* Таблица имеет лишь иллюстративный характер и не включает поэтому некоторые виды хроматографии, например комплексообразовательную, тонкослойную и др., также имеющие большое значение.

Вследствие сорбции А и В сначала из колонки будет вытекать растворитель S, затем растворитель и менее

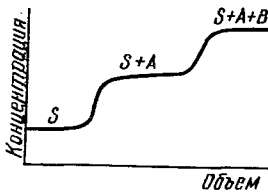


Рис. 59. Выходная кривая фронтального анализа

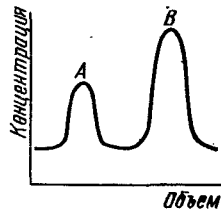


Рис. 60. Выходная кривая проявительного анализа

сорбирующийся компонент А, а затем и компонент В и, таким образом, через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет. Фронтальный метод используется сравнительно редко. Он применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент.

2. Проявительный (элюэнтный) метод. При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе S, и колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем S. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны — хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть. Типичная выходная кривая изображена на рис. 60. В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент А, а затем компонент В. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что является основой количественного анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси. Недостаток метода — уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем.

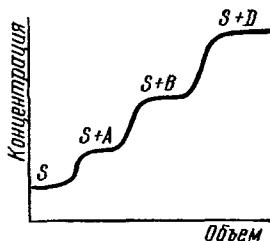


Рис. 61. Выходная кривая вытеснительного метода

3. Вытеснительный метод. В этом методе некоторое количество анализируемой смеси компонентов А и В в растворителе S вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. Выходная кривая этого метода представлена на рис. 61. При некоторых условиях длина ступени пропорциональна концентрации, что используется в количественном анализе. Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

Рассмотрим теперь основные механизмы хроматографического разделения.

1. Молекулярная адсорбционная хроматография жидкостей. Разделение в этом методе основано на различной молекулярной адсорбируемости компонентов смеси. Распределение вещества между сорбентом и раствором характеризуется изотермой адсорбции, показывающей зависимость количества адсорбированного вещества от

концентрации при постоянной температуре (уравнение Лангмюра):

$$a = a_{\infty} \frac{bC}{bC + 1}, \quad (\text{XII.1})$$

где a — количество адсорбированного вещества при равновесии; a_{∞} — максимальное количество мест на адсорбенте, которое может быть занято адсорбированным веществом; b — постоянная; C — концентрация.

Хотя изотермы адсорбции как растворенных веществ, так и газов описываются одним и тем же уравнением (XII.1), все же процесс адсорбции из раствора осложняется участием растворителя. Очевидно, чем меньше будет абсорбируемость растворителя, тем более эффективно будет сорбироваться растворенное вещество. Растворители в молекулярной абсорбционной хроматографии жидких веществ должны быть химически инертными по отношению к растворенным веществам и сорбенту и обладать высокой растворяющей способностью. В зависимости от химической природы хроматографируемых веществ и сорбентов в качестве растворителей применяют воду, спирты, ацетон, эфиры, диоксан, бензол, толуол и т. д.

Адсорбент в молекулярной хроматографии жидкостей должен быть химически инертным к компонентам смеси и растворителю, избирательным и обладать определенным постоянством свойств. Наиболее распространенными адсорбентами молекулярной хроматографии жидких веществ являются оксид алюминия, силикагели, активированные угли и цеолиты.

Оксид алюминия выпускается промышленностью в виде активированного оксида алюминия для хроматографирования, отечественный продукт имеет марку А-1 или А-2. Силикагели с разными физическими характеристиками и гранулометрическим составом производятся в виде кускового и гранулированного, мелкопористого и крупнопористого. Цеолиты известны так же, как природные или синтетические молекулярные сита. Своё название молекулярных сит они получили потому, что их поры имеют размеры, близкие к размерам молекул (от 4 до 10 Å в зависимости от марки), и адсорбция на них является своеобразным «просеиванием». Действительно, на молекулярных ситах могут сорбироваться только те вещества, молекулы которых могут проникнуть в поры. На-

пример, на молекулярных ситах с малыми размерами пор могут сорбироваться только легкие вещества, размеры молекул которых невелики, а тяжелые вещества, у которых размеры молекул превышают размеры пор, естественно, адсорбироваться не могут.

На обычных адсорбентах, как известно, более эффективно адсорбируются тяжелые вещества, поэтому предпочтительная адсорбция легких веществ на цеолитах сначала казалась непонятной. В СССР выпускаются синтетические цеолиты марок NaA, CaA и др. — это обычно соответствующие алюмосиликаты.

Аппаратурное оформление хроматографии жидкостей и пробоотбор могут быть самыми разнообразными. Применяют колонки с нисходящим и восходящим потоком, работающие как под давлением, так и в вакууме. Хотя на колонках с восходящим потоком достигается лучшее разделение, они применяются реже, чем более простые колонки с нисходящим потоком. В некоторых случаях четкость разделения увеличивается при применении вакуума.

Эффективность хроматографического разделения в принципе можно определить или по содержанию отдельных компонентов смеси в слоях сорбента без вымывания адсорбированных веществ, или по результатам анализа вытекающего раствора. При разделении люминесцирующих, окрашенных или радиоактивных веществ и некоторых других определение может быть выполнено непосредственно в колонке. Однако чаще проводится анализ раствора.

Для определения содержания вещества в вытекающем растворе в свою очередь можно или последовательно отбирать отдельные пробы и их анализировать, или проводить непрерывный анализ. Практически чаще всего применяют метод анализа отдельных проб в связи с его простотой и универсальностью. Отбор проб обычно осуществляют с помощью специальных автоматических устройств, концентрацию вещества в пробе определяют соответствующим химическим или физико-химическим методом.

В некоторых случаях целесообразен непрерывный анализ вытекающего раствора, хотя аппаратное оформление тогда становится сложнее. Для непрерывного анализа разработаны конструкции различных проточных кювет. Наиболее часто используются рефрактомет-

рические, диэлькометрические, кондуктометрические и некоторые другие кюветы.

Молекулярная адсорбционная хроматография жидкостей часто применяется в органической химии — в технологии и анализе. Этим методом весьма успешно изучают, например, состав нефти, керосина, углеводов и эффективно разделяют транс- и цис-изомеры, алкалоиды и т. д. Обычно используются вытеснительный или проявительный методы.

2. Газовая хроматография. Адсорбция газа на твердом адсорбенте также подчиняется уравнению изотермы адсорбции (XII.1). Адсорбционная хроматография является весьма эффективным способом разделения компонентов газовой смеси. В принципе с помощью хроматографической методики можно разделить любые газовые смеси. Однако практическое разделение достигается далеко не всегда вследствие наложения диффузионных, кинетических и других факторов, существенно осложняющих процесс адсорбции.

Основные узлы приборов газовой хроматографии. Отечественная промышленность и зарубежные фирмы выпускают большое количество хроматографов самых различных типов. Основными узлами хроматографа являются дозатор, хроматографическая колонка, детектор. Кроме того, в хроматографе имеются устройства для подачи газа-носителя, для преобразования импульса детектора в соответствующий сигнал и некоторые другие.

Дозаторы предназначены для точного количественного отбора пробы газа и введения ее в хроматографическую колонку. В качестве таких устройств используются, например, краны-дозаторы, с помощью которых отсекается определенный объем газа, или различного рода сосуды точно известного объема. Применяются также различные газовые бюретки, из которых газ выдавливается какой-либо инертной жидкостью, естественно, не взаимодействующей с компонентами анализируемой пробы. Нередко в лабораторной практике в качестве дозатора применяется обычный медицинский шприц.

Хроматографические колонки весьма различны по форме, размерам и конструкционным материалам. Применяются прямые, спиральные и другие колонки длиной от 1—2 м до нескольких десятков метров, внутренний диаметр колонок составляет обычно несколько миллиметров. В зависимости от свойств анализируемой систе-

мы в качестве конструкционных материалов для колонок используются сталь, латунь, стекло и др.

Большое влияние на сорбируемость газа оказывает температура, поэтому хроматографические колонки, как правило, термостатируются. Нередко термостатирование производится при температурах значительно ниже 0°C, что необходимо, например, для эффективного разделения низкокипящих газов.

Детектор предназначен для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку. Показания детектора обычно преобразуются в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему прибору, например, на ленту электронного потенциометра.

Детекторы подразделяются на дифференциальные, которые отражают мгновенное изменение концентрации, и интегральные, суммирующие изменение концентрации за некоторый отрезок времени. К группе дифференциальных относятся термохимический, пламенный, ионизационный и некоторые другие детекторы, катарометры и т. д. Одним из наиболее распространенных типов дифференциальных детекторов является катарометр. Принцип его работы основан на измерении сопротивления нагретой платиновой или вольфрамовой нити. Сопротивление зависит от состава омывающего газа. Количество теплоты, отводимое от нагретой нити при прочих постоянных условиях, зависит от теплопроводности газа, а теплопроводность смеси газов зависит от ее состава. Таким образом, чем больше теплопроводность определяемых компонентов смеси будет отличаться от теплопроводности газа-носителя, тем большей чувствительностью будет обладать катарометр. Наиболее подходящим газом-носителем с этой точки зрения является водород, теплопроводность которого значительно превышает соответствующую характеристику большинства других газов. Катарометр позволяет обнаружить 10^{-5} — 10^{-8} молей примеси. В последнее время металлические нити успешно заменяются термисторами, имеющими более высокий, чем у металлов, коэффициент электрической проводимости.

В основе работы термохимического детектора лежит измерение сопротивления платиновой проволоки, которое меняется вследствие изменения температуры при сгорании горючих газов. Газы на выходе из хроматографической колонки каталитически сжигаются на нагретой пла-

тиновой проволоке, которая одновременно является плечевым сопротивлением мостовой схемы.

Наибольшей чувствительностью обладают ионизационные или пламенно-ионизационные детекторы, позволяющие обнаружить 10^{-15} моля примесей. В пламенно-ионизационных детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. Чисто водородное пламя обладает очень низкой электрической проводимостью. При появлении в водороде многих примесей происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, что легко может быть измерено. Высокая чувствительность детекторов этого типа обусловила их широкое применение.

Повышенную чувствительность к некоторым веществам имеют селективные детекторы. Например, чувствительность термоионного детектора к фосфор-, азот- и галогенсодержащим соединениям в 10^3 — 10^5 раз выше, чем к углеводородам. От обычного пламенно-ионизационного детектора он отличается только наличием на конце горелки небольшого наконечника из соли щелочного или щелочноземельного металла, который и обеспечивает необходимую селективность.

В интегральных детекторах анализируемый газ на выходе из колонки поглощается каким-либо раствором, а затем анализируется или поглощающий раствор, или оставшийся непоглощенный газ.

Возможности хроматографического определения веществ в газовой фазе значительно возросли с открытием в 1952 г. метода газо-жидкостной хроматографии. В этом методе анализируемая газовая смесь проходит через колонку, наполненную в отличие от адсорбционной газовой хроматографии не просто адсорбентом, а твердым носителем, на поверхность которого нанесен тонкий слой жидкой фазы. Таким образом, с компонентами пробы здесь взаимодействует уже вещество жидкой пленки, а не твердый адсорбент.

Появление жидкой пленки изменяет природу физико-химических процессов в хроматографической колонке. Вместо процесса сорбции газа на твердом адсорбенте в колонке происходит процесс растворения газа в тонкой пленке, находящейся на твердом носителе. Эффективность разделения определяется не процессами сорбции — десорбции газа, как это было в адсорбционной газовой хроматографии, а процессами растворения газа в жид-

кой пленке и его выделения. Различие в растворимости газов оказалось более существенным, чем различие в их адсорбционных свойствах, поэтому газо-жидкостная хроматография открыла более широкие возможности в разделении и анализе многокомпонентных смесей. Очень важным преимуществом газо-жидкостной хроматографии является возможность работы в области линейной изо-термы, что обеспечивает получение практически симметричных хроматографических пиков.

Эффективность разделения в газо-жидкостной хроматографии зависит, главным образом, от правильности выбора жидкой фазы, в связи с чем к жидкой фазе предъявляется ряд жестких требований: жидкая фаза должна быть химически инертной по отношению к компонентам смеси и к твердому носителю, термически устойчивой, не растворять газа-носителя, иметь малую вязкость, быть нелетучей (или иметь летучесть незначительную) и обладать достаточно высокой селективностью.

В качестве жидкой фазы в газо-жидкостной хроматографии используют вазелиновое масло, силиконовое масло, фталаты (дибутил, диоктил и др.), диметилформамид, трикрезилфосфат и др. При выборе жидкой фазы обычно используют эмпирически найденные закономерности. Количество жидкой фазы зависит от свойств системы и составляет от 0,1 до 30% от массы твердого носителя. Пленка жидкости бывает очень тонкой, поэтому внешний вид носителя с пленкой остается таким же, каким он был у носителя без пленки.

В качестве твердых носителей применяются инертные вещества с развитой поверхностью, но малой микропористостью, чтобы исключить адсорбцию газа на поверхности. Наибольшее распространение в качестве носителя получили каолин, трепел, тефлон и т. д.

Существенно повышается эффективность разделения в капиллярной хроматографии. Название метода связано с тем, что в качестве хроматографической колонки используется капилляр с внутренним диаметром 0,1—0,5 мм и длиной в несколько десятков метров. Жидкая фаза наносится непосредственно на стенку этого капилляра, которая в данном случае играет роль носителя. Условия разделения, реализуемые в условиях капиллярной хроматографии, приводят к получению более четких полос, позволяют применять небольшие дозы анализируемого вещества и сокращают время анализа. Однако примене-

ние капиллярной хроматографии увеличивает требования к точности отбора пробы, чувствительности детектора и т. д.

Основные приемы анализа. В газовой хроматографии чаще всего используют методику проявительного анализа, при которой газ, выходящий из колонки, анализируется непрерывно с помощью какого-либо дифференциального детектора. Рассмотрим более подробно кривую проявительного анализа (рис. 62). Если точка A' соот-

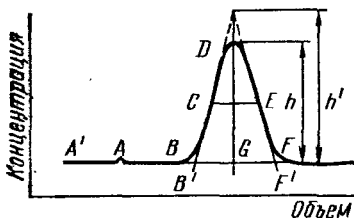


Рис. 62. Кривая проявительного анализа (хроматографический пик)

ответствует вводу анализируемой пробы, A — появлению на выходе из колонки какого-то несобрирующегося компонента, а B — появлению анализируемого вещества, то линию $A'AB$ и ее продолжение BF называют нулевой линией. Кривую BDF называют хроматографическим пиком и характеризуют высотой, шириной, площадью и удерживаемым

объемом. Высотой пика считают величину h либо h' . Последняя равна расстоянию от нулевой линии до точки пересечения касательных к кривой в точках перегиба. Шириной пика называют расстояние между точками контура на половине его высоты (CE), или на какой-то другой отметке по высоте, или расстояние между точками перегиба, или между точками пересечения нулевой линии с касательными к кривой в точках перегиба. Приведенному удерживаемому объему, или просто удерживаемому объему, соответствует отрезок AG , а общий удерживаемый объем характеризуется отрезком $A'G$.

Качественный хроматографический анализ, т. е. идентификация вещества по его хроматограмме, может быть выполнен сравнением хроматографических характеристик, чаще всего объемов удерживания, найденных при определенных условиях для компонентов анализируемой смеси и для эталона. В некоторых случаях можно ограничиться сопоставлением характеристик полученной хроматограммы с соответствующими величинами из справочных таблиц. Иногда эталонное вещество, наличие которого предполагается в анализируемой смеси, специально вводят в пробу и сравнивают высоту пиков на хрома-

тограммах, полученных до и после введения эталона. Увеличение высоты пика рассматривается как указание на присутствие предполагаемого компонента в пробе. Однако надежность этого метода невысока, так как удерживаемые объемы многих веществ близки между собой и нередко случаи возрастания высоты одного и того же пика при введении в пробу разных веществ.

Эти трудности преодолеваются, например, хроматографированием пробы на колонках с разными сорбентами. В таких схемах после разделения смеси на первой колонке фракции подаются на колонки второй ступени, где достигается более тонкое разделение, так как имеют дело с более простыми смесями, чем на первой колонке.

Накопленный экспериментальный материал позволил обнаружить ряд интересных зависимостей между хроматографическими характеристиками и физико-химическими свойствами вещества. Оказалось, например, что удерживаемый объем связан простой зависимостью с температурой кипения соединений одного гомологического ряда с числом атомов углерода в этих соединениях и т. д.

Эффективным оказалось сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования: ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией и др., а также использование селективных и последовательно работающих детекторов.

Количественный хроматографический анализ основан на измерении различных параметров пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ — высоты, ширины, площади и удерживаемого объема или чаще произведения удерживаемого объема на высоту пика. При достаточной стабильности условий хроматографирования и детектирования определяющим параметром пика можно считать его высоту. Расчет по площади пика позволяет несколько снизить требования к стабильности условий хроматографирования по сравнению с расчетом по высоте пика, однако само измерение площади вызывает появление новых источников ошибок. В случае узких пиков некоторые преимущества имеет измерение произведения удерживаемого объема на высоту пика. При неполном разделении ошибки возрастают из-за наложения и искажения контуров пиков. В этих случаях используют специальные приемы, опирающиеся, главным образом, на измерение высоты пиков.

В количественной хроматографии применяются мето-

ды абсолютной калибровки и внутренней нормализации, или нормировки. Используется также метод внутреннего стандарта. При абсолютной калибровке экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят калибровочные графики или рассчитывают соответствующие коэффициенты. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси и по калибровочному графику находят концентрацию анализируемого вещества. Этот простой и точный метод является основным при определении микропримесей.

При использовании метода внутренней нормализации принимают сумму каких-либо параметров пиков, например сумму высот всех пиков или сумму их площадей, за 100%. Тогда отношение высоты отдельного пика к сумме высот или отношение площади одного пика к сумме площадей при умножении на 100 будет характеризовать процентное содержание компонента в смеси. При таком методе необходимо, чтобы зависимость величины измеряемого параметра от концентрации была одинаковой для всех компонентов смеси.

Широкое применение и большое значение газовой хроматографии в практике вызвано тем, что с ее помощью можно идентифицировать отдельные компоненты сложных газовых смесей и определять их количественно; выполнение анализа не требует больших затрат времени, и метод является достаточно универсальным. Известно огромное количество различных хроматографических методов анализа газов. Методом газовой и газо-жидкостной хроматографии анализируют нефтяные и рудничные газы, воздух, продукцию основной химии и промышленности органического синтеза, нефть и продукты ее переработки, многочисленные металлорганические соединения и т. д. Хроматография газов используется в биологии и медицине, в технологии переработки древесины, в лесохимии и пищевой промышленности, в технологии некоторых высокотемпературных процессов и многих других.

Специально следует отметить применение газовой хроматографии для автоматизации производственных процессов. Датчик такого промышленного хроматографа используется не только как регистрирующий прибор, но и как регулирующее устройство, подающее сигналы непосредственно исполнительным механизмам. Таким образом, промышленный хроматограф может контролировать

и регулировать важнейшие параметры технологического процесса — температуру, давление, расход сырья и т. д. Наиболее распространены промышленные хроматографы ХП-499, РХ-5 и др.

3. Распределительная жидкостная хроматография.

Распределительная хроматография на колонках по идее близка к газо-жидкостной хроматографии. На твердый носитель также наносится пленка жидкой фазы, однако через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают не газовую пробу, а жидкий раствор. В связи с этим такой вид хроматографии называют жидкостно-жидкостной распределительной или чаще просто распределительной хроматографией. Жидкость, нанесенную на носитель, называют неподвижной жидкой фазой, а растворитель, передвигающийся через носитель, — подвижной жидкой фазой. В качестве твердого носителя может быть использован почти любой из тех, которые применяются в газо-жидкостной хроматографии. Применяют также крахмал, целлюлозу, некоторые полимеры и ряд других веществ.

Распределительную жидкостную хроматографию с применением колонок называют распределительной хроматографией на колонках или распределительной колоночной хроматографией.

Кроме обычных носителей, используемых для заполнения колонок, в распределительной хроматографии применяют свой специфический носитель, позволяющий обходиться вообще без колонки. Таким носителем является специальная хроматографическая бумага, а методика, основанная на ее применении, называется распределительной хроматографией на бумаге или распределительной бумажной хроматографией в отличие от колоночной. Следует отметить, что бумажная хроматография может быть не только распределительной, но и осадочной.

Важной характеристикой в бумажной распределительной хроматографии является величина $R_f = x/x_f$, где x — смещение зоны компонента; x_f — смещение фронта растворителя (рис. 63). В начальный момент времени хроматографируемая проба наносится на начальную

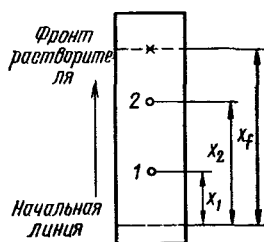


Рис. 63. Бумажная хроматография

(стартовую) линию бумажной полоски и подвергается действию подвижной фазы (растворителя). При движении в порах бумаги растворитель увлекает отдельные компоненты с разной скоростью, определяемой коэффициентом распределения вещества между подвижной и неподвижной жидкими фазами. Если компоненты окрашены, через некоторое время на хроматограмме можно будет видеть отдельные цветные пятна. Компонент 1 будет иметь $R_{f_1} = x_1/x_f$, компонент 2 $R_{f_2} = x_2/x_f$ и т. д.

В идеальном случае коэффициент R_f определяется только природой вещества, параметрами бумаги и свойствами растворителей, но не зависит от концентрации вещества и присутствия других компонентов. В действительности коэффициент R_f в некоторой степени оказался зависящим от этих факторов и техники эксперимента. Тем не менее при достаточном постоянстве условий опыта и не слишком больших колебаниях в составе смеси эти коэффициенты остаются вполне постоянными и могут быть использованы для идентификации компонентов смеси.

Хроматографическая бумага и растворители должны удовлетворять определенным требованиям. Например, бумага должна быть химически чистой, нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижному растворителю и быть однородной по плотности. Имеют значение также такие свойства, как структура молекул целлюлозы в бумаге, набухаемость, ориентация волокна и др., влияющие на скорость движения растворителя.

В СССР выпускается четыре сорта специальной бумаги для хроматографирования, различающиеся по номерам (№ 1, 2 и т. д.). Менее плотную бумагу под номерами 1 и 2 называют «быстрой», так как скорость движения растворителя в ней выше, чем в более плотной (№ 3 и 4), которую называют «медленной». Для получения хроматографической бумаги некоторые сорта обычной бумаги подвергают специальной химической обработке.

В атмосфере водяных паров бумага поглощает значительное количество влаги (до 20—25% своей массы), поэтому во многих случаях, когда неподвижной жидкой фазой является вода, никакого дополнительного увлажнения бумаги не делают. При выборе в качестве неподвижной фазы некоторых органических веществ гидро-

фильную бумагу превращают в гидрофобную путем, например, ее пропитки растворами различных гидрофобных веществ (парафина, растительного масла и др.).

Возможности разделения в распределительной хроматографии зависят, главным образом, от коэффициентов распределения компонентов анализируемой смеси между неподвижной и подвижной фазами или от коэффициента R_f . При очень больших R_f компоненты пробы не успевают разделиться, а при малых R_f слишком малой оказывается скорость процесса разделения. В связи с этим решающее значение приобретает выбор эффективно работающих растворителей. В выбранных растворителях отдельные компоненты пробы должны иметь разную растворимость, иначе разделения вообще не произойдет. Кроме того, в растворителе, являющемся подвижной фазой, растворимость каждого компонента должна быть меньшей, чем в растворителе неподвижной фазы, но все же составлять вполне заметную величину. Это ограничение связано с тем, что если растворимость вещества будет очень велика, вещество будет двигаться вместе с фронтом растворителя, а если растворимость будет очень мала, вещество останется на начальной линии (рис. 63).

Для разделения водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы обычно берут органический растворитель, а неподвижной — воду. Если вещество растворимо в органических растворителях, вода используется уже в качестве подвижной фазы, а органический растворитель является неподвижной фазой. Это так называемый метод обращенных фаз.

При формулировании требований к растворителям обычно оговариваются, что растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги, быть недефицитными и безвредными для человека.

Индивидуальные растворители в распределительной хроматографии используются относительно редко. Чаще всего для этой цели применяются смеси высших и низших спиртов (бутилового или амилового с метиловым и этиловым), насыщенные водные растворы фенола, крезола и др., смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком и т. д. Применение различных смесей растворителей позволяет плавно изменять величину R_f и тем самым создавать благоприятные условия разделения.

По технике выполнения различают следующие виды бумажной хроматографии: одномерную, двумерную, круговую и электрофоретическую. Одномерная и двумерная хроматограммы могут быть получены в восходящем и нисходящем потоке растворителя. Двумерная хроматография открывает более широкие возможности в разделении сложных смесей, чем одномерная. Для получения двумерных хроматограмм процесс производят дважды во взаимно противоположных направлениях: после обработки пробы одним растворителем хроматограмму поворачивают на 90° и хроматографируют вторично уже другим растворителем. Такая методика позволяет получить более тонкие разделения компонентов смеси.

Весьма эффективным оказалось сочетание хроматографии и электрофореза, т. е. получение электрофоретических хроматограмм на бумаге. Воздействие электрического поля можно производить или одновременно с хроматографированием, или последовательно, т. е. сначала провести электрофорез, а затем хроматографирование.

Большие успехи в разделении смесей достигнуты с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ). В этом методе вместо хроматографической бумаги используется носитель, например, силикагель или оксид алюминия, нанесенный тонким слоем на стеклянную пластинку. Основным достоинством тонкослойной хроматографии является более быстрое выполнение анализа, так как в тонком слое носителя растворитель движется быстрее, чем в бумаге, а также возможность применять более широкий круг реагентов, в том числе использовать реагенты, разрушающие бумагу.

Качественный состав пробы в методе бумажной распределительной хроматографии может быть установлен или по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме, или по величине R_f каждого компонента. В результате хроматографирования получают чаще всего бесцветную хроматограмму, которую приходится «проявлять» путем обработки специальным реактивом, образующим окрашенное или люминесцирующее соединение с компонентами анализируемой смеси. Метод надежен и прост, особенно если применяемый реактив специфичен. Однако вследствие недостаточного выбора специфичных реактивов метод имеет ограниченное применение.

Более универсальным является качественный анализ по величине R_f . По этому методу проводят хроматогра-

фирование анализируемого образца и смеси известного состава в одних и тех же строго стандартизованных условиях и по этим данным определяют R_f каждого компонента. Идентификацию компонентов смеси производят по совпадению величин R_f , полученных из данных для анализируемого раствора и для смеси с известным составом.

Количественные определения в распределительной хроматографии выполняются по чисто хроматографическим характеристикам — площади пятна на хроматограмме и интенсивности его окраски, которые пропорциональны концентрации, или по методу вымывания. В последнем случае хроматограмму разрезают на отдельные части по числу пятен, каждое пятно обрабатывают соответствующим экстрагентом и определяют количество экстрагированного вещества любым подходящим методом — фотометрическим, полярографическим и т. д.

Методики, основанные на использовании хроматографических характеристик, довольно многообразны. Количество вещества можно определить, например, методом шкалы, когда на одной и той же хроматограмме получают пятно раствора с неизвестной концентрацией и пятна нескольких стандартов. Концентрацию неизвестного раствора находят прямым сравнением площади пятна и интенсивности его окраски у исследуемого и у стандартного растворов. Более точным является метод, основанный на измерении площади пятна или интенсивности его окраски. Методами распределительной жидкостной хроматографии успешно анализируют смеси катионов в неорганическом качественном анализе, смеси аминокислот и других органических кислот, смеси красителей и т. д.

4. Осадочная хроматография. Разделение вещества в осадочной хроматографии основано на образовании малорастворимых соединений. Успешное разделение смеси достигается многократным повторением процесса образования осадка и его растворения в ходе хроматографирования.

Практически осадочную хроматограмму можно получить пропусканием анализируемого раствора через хроматографическую колонку, содержащую носитель и осадитель, или пропусканием раствора осадителя через колонку, содержащую носитель и определяемые вещества. В качестве носителя часто применяется оксид алюминия. Вместо колонки с носителем может быть использована

также хроматографическая бумага. Тогда метод называют осадочной бумажной хроматографией.

Основой теоретических расчетов в бумажной хроматографии является произведение растворимости ПР. Величины ПР и их отношение определяют возможности разделения компонентов, относительное расположение осадков на хроматограмме и т. д.

Если осадки окрашены, качественный анализ производится по цвету зоны и ее расположению в колонке или на бумаге. Многие реакции классического капельного анализа на бумаге являются, по сути дела, реакциями осадочной хроматографии. В случае бесцветных осадков в колонку после хроматографирования вводят специфичные реактивы, образующие окрашенные соединения с определяемыми ионами.

В количественном анализе используется зависимость длины зоны или площади пятна от концентрации раствора. Методом осадочной хроматографии исследуются, главным образом, неорганические вещества. В качестве осадителей применяют обычные реагенты качественного анализа. При определении, например, кобальта, никеля и меди применяют рубеноводородную кислоту, алюминий и железо осаждают ферроцианидом и т. д.

5. Ионообменная хроматография. Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Хотя явление, известное ныне как ионный обмен, фактически было известно с середины прошлого века, широкое применение ионообменных процессов в практике началось после создания синтетических ионообменников — так называемых ионообменных смол или ионитов. Используемые ранее естественные ионообменники (различные алюмосиликаты и другие соединения) не обладали достаточной воспроизводимостью свойств, не были химически устойчивыми и т. д. и поэтому существенного практического применения не имели.

Применяемые в настоящее время синтетические ионообменники лишены многих недостатков, присущих естественным ионообменникам, и обладают рядом важных достоинств — они имеют высокую обменную емкость и воспроизводимые ионообменные и другие свойства, устойчивы к действию кислот и оснований, не разрушаются в присутствии многих окислителей и восстановителей и т. д.

Обычно синтетический ионообменник представляет собой полимер, например поперечносшитый полистирол, содержащий различные функциональные группы, которые и определяют наиболее характерные свойства смол. Известны также синтетические неорганические иониты, например различные пермутиты, активированный оксид алюминия, гели на основе соединений железа или соединений циркония и т. д. Однако практическое применение органических ионообменных смол намного больше.

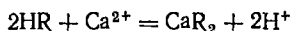
В зависимости от знака заряда функциональных групп ионообменные смолы являются катионитами или анионитами. Катиониты содержат кислотные функциональные группы [$-\text{SO}_3^-$, $-\text{CO}_2^-$, PO_3^{2-} , $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$], поэтому каркас катионита, несущий фиксированные отрицательные заряды, заряжен отрицательно. Отрицательные заряды каркаса компенсируются положительными зарядами противоионов, так что в целом катионит остается электронейтральным. Однако противоионы, в данном случае катионы, в отличие от функциональных групп каркаса обладают подвижностью и могут переходить в раствор в обмен на эквивалентное количество ионов из раствора. Этот обмен приводит к установлению подвижного равновесия между ионами, находящимися в фазе смолы и ионами в растворе.

Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные $-\text{NR}_3^-$; третичные $-\text{NR}_2\text{H}^+$, первичные $-\text{NH}_2^+$, аммониевые, пиридиновые или другие основания, а в качестве подвижных противоионов выступают анионы. Амфотерные иониты, или амфолиты, способны осуществлять одновременный обмен катионов и анионов.

Важной характеристикой ионообменника является его обменная емкость, определяемая в первом приближении числом функциональных групп каркаса. Обменную емкость ионита численно можно выразить количеством эквивалентов противоиона на единицу массы или объема смолы. В аналитической химии емкость обычно выражают числом грамм-эквивалентов обменивающегося иона на 1 г сухой смолы в H^+ -форме для катионита и Cl^- -форме для анионита. Оговорка относительно сухой смолы необходима, так как в контакте с водой смола набухает в 1,5—2 раза, а некоторые виды смолы поглощают 5 г воды и более на 1 г собственной массы.

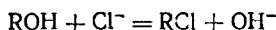
Взаимодействие ионообменной смолы с раствором электролита вызывает ряд сложных процессов, наиболее важными из которых являются ионный обмен, физическая абсорбция ионов и молекул на смоле и набухание смолы за счет поглощения растворителя и проникновения электролита внутрь смолы.

Процесс собственно ионного обмена протекает стехиометрически. Если, например, катионит в водородной форме RH ввести в раствор, содержащий ионы Ca^{2+} , в системе установится равновесие



т. е. в растворе появятся ионы водорода, а эквивалентное количество ионов Ca^{2+} будет поглощено катионитом.

Аналогичный процесс обмена имеет место при взаимодействии раствора, содержащего, например, хлорид с анионитом RON :



Распределение каждого иона между смолой и раствором можно характеризовать коэффициентом распределения P :

$$P_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{CaR}_2]}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad \text{или} \quad P_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{RCl}]}{[\text{Cl}^-]}.$$

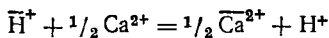
Концентрация иона в растворе обычно выражается моляльностью, а в фазе ионита — мольными долями.

Более строго ионообменное равновесие характеризуется константой ионного обмена:

$$K^0 = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{CaR}_2}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HR}}^2},$$

где a — активности частиц.

Уравнение ионного обмена нередко записывают так же, как



где горизонтальная черта показывает принадлежность иона к фазе ионита. По Никольскому, константа ионного обмена имеет вид

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CaR}_2}^{1/2}}{a_{\text{Ca}^{2+}}^{1/2} a_{\text{HR}}}.$$

Активности ионов в фазе смолы выражают в мг-экв/г смолы. Во многих случаях оказываются достаточными концентрационные константы равновесия:

$$K_{H/Ca} = \frac{[H^+]^2 [CaR_2]}{[Ca^{2+}] [HR]^2}.$$

Константы обмена связаны с коэффициентами распределения соотношением

$$K_{H/Ca} = P_{Ca}/P_H^2.$$

Хотя количественный подход к ионообменным равновесиям на основании закона действующих масс, когда константы равновесия выражены через концентрации, а не через активности, является приближенным, все же во многих случаях он оказывается весьма полезным. На основе так называемых концентрационных констант ионного обмена могут быть, например, построены ряды сродства катионов к данной смоле, позволяющие предвидеть возможности ионообменных разделений.

К настоящему времени установлен ряд эмпирических закономерностей и правильностей, связывающих константы ионного обмена со свойствами ионов. Так, в частности, найдено, что с ростом заряда сродство ионов к смоле увеличивается и, например, в ряду $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$ оно возрастает.

С повышением температуры избирательность поглощения несколько уменьшается, хотя этот эффект не очень велик.

Введение в раствор веществ, способных образовывать комплексные соединения с присутствующими ионами, сдвигает равновесие ионного обмена, так как в результате комплексообразования уменьшается равновесная концентрация иона в растворе.

Методы ионообменной хроматографии используются преимущественно для целей разделения. Количественные определения компонентов после разделения могут быть выполнены любым подходящим методом.

Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

Например, катионы щелочных металлов легко элюируются разбавленным раствором соляной кислоты

(рис. 64). Как видно, элюирование раствором 0,1 н. HCl позволяет легко разделить Na^+ и K^+ .

В качестве другого примера можно указать на методу разделения ионов циркония (IV) и гафния (IV). Для разделения эти катионы сначала переводятся в анионные сульфатные комплексы, которые поглощаются анионитом. При последующем элюировании 1 М H_2SO_4 , содержащим сульфат натрия, происходит их полное разделение (сначала вымывается гафний, а затем цирконий).

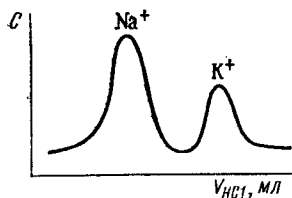
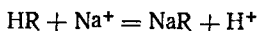


Рис. 64. Элюирование поглощенных на катионите ионов Na^+ и K^+ раствором 0,1 н. HCl

Применение ионообменной хроматографии к анализу смеси редкоземельных элементов с использованием в качестве элюантов растворов лактата, цитрата, этилендиаминтетраацетата и других привело к разработке эффективного способа разделения этих элементов.

Ионообменные методы применяются для определения суммарного содержания катионов или анионов в растворе и для анализа растворов чистых солей. При пропускании через катионит в H^+ -форме раствора, например, соли натрия в результате ионообменного процесса



в растворе появляется эквивалентное количество H^+ -ионов. Концентрация ионов H^+ может быть определена, например, титрованием и, таким образом, найдена концентрация Na^+ в исходном растворе.

Ионообменные процессы могут быть использованы также для перевода в раствор малорастворимых соединений. Для этого взвесь малорастворимой соли MX следует обработать ионитом HR до наступления равновесия



и десорбировать M^+ с ионита подходящим растворителем. Возможность разделения будет определяться величиной сродства M^+ к R и растворимостью соли MX . Известны методики растворения с помощью ионного обмена таких осадков, как BaSO_4 , AgCl и др.

Рассмотренные способы применения ионообменных

смола, конечно, не исчерпывают всего многообразия, однако уже они показывают широкие возможности, которые открывает использование ионитов в аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. М., 1968.
2. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., 1962.
3. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. 2-е изд., испр. и доп. М., 1974.
4. Ольшанова К. М., Потапова М. А., Морозова Н. М. Практикум по хроматографическому анализу/Под ред. К. М. Ольшановой. М., 1970.
5. Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах: Пер. с франц. М., 1967.
6. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., 1970.
7. Рيمان В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии: Пер. с англ./Под ред. К. В. Чмутова, М., 1973.
8. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители: Справочник. М., 1972.

Глава XIII

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Масс-спектральные методы анализа основаны на способности газообразных ионов разделяться в магнитном поле в зависимости от массы, точнее в зависимости от отношения m/e , если m — масса, а e — заряд иона. Относительные количества ионов каждого сорта измеряются детектором. Таким образом, конструкция прибора для масс-спектрального анализа (масс-спектрометра) должна включать три основных узла — источник ионов, анализатор и детектор. Принципиальная схема масс-спектрометра приводится на рис. 65.

Системой введения анализируемое вещество подается в источник ионов. Конструкцию источника ионов выбирают в зависимости от свойств анализируемой пробы. В случае твердых проб обычно используется ионный источник, состоящий из двух частей — одна часть предназначена для испарения пробы, а другая — для собственно ионизации. Нередко также для анализа твердых проб применяются источники с поверхностной ионизацией, в

которых процессы испарения и ионизации не разделены. При анализе газообразных проб операция испарения, естественно, отпадает.

Ионизация газообразной пробы может быть вызвана фотонами, ионами, электрическим полем, электронным ударом и другими способами. Наибольшее распространение в аналитической практике получили приборы, в которых ионизация осуществляется электронной или ионной бомбардировкой пробы или искровым разрядом. Для ионизации электронным ударом используется стабили-

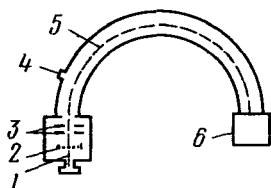


Рис. 65. Принципиальная схема масс-спектрометра:

1 — газообразная проба, 2 — пучок электронов; 3 — ускоряющие пластины; 4 — к вакуум-насосу; 5 — путь ионов в магнитном поле; 6 — детектор

лизованный пучок электронов 2, перпендикулярный потоку пробы (рис. 65). Энергия электронов невелика и обычно составляет 10—100 эВ. При бомбардировке молекул или атомов электронами одновременно происходит ряд процессов. В условиях масс-спектрального анализа, как показывает опыт, образуются преимущественно положительные однозарядные ионы, значительно реже — двухзарядные и практически не встречаются ионы с более высоким зарядом. Если энергия бомбардирующих электронов доста-

точно велика, чтобы вызвать разрыв химических связей, происходит фрагментация молекул и в потоке появляются так называемые ионы-осколки.

Образовавшиеся положительно заряженные ионы с зарядом e проходят ускоряющим пластины 3 (рис. 65), разность потенциалов между которыми достаточно высока (несколько тысяч вольт). Здесь они приобретают энергию eV , а их скорость возрастает до v . Энергия eV , очевидно, будет равна $mv^2/2$ кинетической энергии ионов, покидающих ионный источник со скоростью v :

$$eV = mv^2/2. \quad (\text{XIII.1})$$

После ускорения в электрическом поле ион под прямым углом пересекает магнитное поле напряженностью H , подвергаясь таким образом, действию силы Hev , направленной перпендикулярно движению иона. Поэтому траекторией движения иона будет окружность радиу-

са r . Приравнивая силы Hev и mv^2/r

$$Hev = mv^2/r, \quad (\text{XIII.2})$$

находим v :

$$v = r \frac{He}{m}. \quad (\text{XIII.3})$$

Подставляем эту величину в (XIII.1):

$$eV = \frac{mr^2H^2e^2}{2m^2}. \quad (\text{XIII.4})$$

Отсюда получаем радиус окружности:

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2V \frac{m}{e}}. \quad (\text{XIII.5})$$

Ионы, описывающие дугу радиуса r , попадают в детектор b . Детектирование ионов производится фотографическим или электрическим способом. При фотографическом детектировании пучок ионов попадает на фотопластинку, вызывая почернение, пропорциональное числу ионов. В электрических детекторах масс-спектрометров ионный ток измеряется электрометром или электронным умножителем или другим аналогичным устройством. Сигналы обычно регистрируются быстродействующим потенциометром. В последнее время разработаны устройства, передающие информацию с детектора на ЭВМ, что позволяет значительно ускорить обработку данных.

Перепишем уравнение (XIII.5) в виде

$$m/e = r^2H^2/2V. \quad (\text{XIII.6})$$

Для получения масс-спектра в принципе можно менять любую переменную правой части этого уравнения (r , H или V) и измерять почернение фотопластинки или ионный ток. Радиус r обычно не меняется, он задается конструкцией прибора и остается постоянным для всех ионов. Таким образом, меняя H при постоянном V или меняя V при постоянном H , можно направлять на детектор ионы с разной величиной m/e . Масс-спектр представляют зависимостью в виде спектрограммы или таблицы, содержащей величины m/e и соответствующие им интенсивности. Пропорциональность между экспериментально измеренным V и отношением m/e можно найти путем калибровки по веществу с известным масс-спектром.

Масс-спектры многих веществ изучены достаточно подробно и составлены специальные атласы масс-спектров. При использовании таких атласов учитывается, конечно, что, например, двухзарядный ион с массой 56 дает такую же линию в спектре, как и однозарядный ион с массой 28, а также условия получения спектра — температуру ионного источника, энергию электронов и т. д.

Количественные измерения в масс-спектрометрии производят по величине тока, фиксируемого детектором, или по почернению фотопластины. В первом случае расчеты основаны на том, что пик ионного тока I пропорционален содержанию компонента или его парциальному давлению:

$$I = kC = \alpha P,$$

где k , α — коэффициенты пропорциональности, C — концентрация; P — давление.

Практические применения масс-спектрометрии весьма многообразны. Большую роль сыграли измерения масс-спектров при изучении изотопного состава различных веществ. Основные знания о стабильных изотопах фактически получены с помощью этого прибора. Одним из достоинств масс-спектрального анализа является возможность одновременного определения нескольких элементов и использование в работе небольших навесок (1 мг и меньше). Метод применим для анализа металлов, полупроводников и других неорганических и органических веществ. Он позволяет определять примеси на поверхности и по всему объему пробы. Концентрационная чувствительность большинства элементов составляет величину порядка $10^{-5}\%$. Большие перспективы открывает метод, сочетающий хроматографическое разделение и масс-спектрометрическое определение полученных продуктов.

Помимо чисто аналитического масс-спектрометрия имеет разнообразные физические и физико-химические применения: установление строения молекул, определение термодинамических характеристик газообразных веществ и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумиловский И. Н., Стаховский Р. И. Масс-спектральные методы/Под ред Н. Н. Шумиловского. М., 1966.
2. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л., 1972.

3. Робш Дж. Масс-спектральные методы анализа. — В кн.: Физические методы анализа следов элементов. Ред. Дж. Моррисон: Пер. с англ./Под ред. И. П. Алимарина. М., 1967.

4. Драго Р. Физические методы в неорганической химии: Пер. с англ. М., 1967.

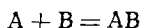
5. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии: Пер. с англ./Под ред. А. А. Петрова. М., 1964.

Глава XIV

ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методы термометрического или энтальпийного титрования основаны на измерении теплового эффекта реакции титрования или величин, пропорциональных этому тепловому эффекту. В частном случае тепловой эффект может не отличаться от нуля, однако специально рассматривать этот случай нет необходимости в связи с его сравнительно редкой реализуемостью в практических условиях титрования.

Если реакция титрования вещества А титрантом В протекает в соответствии с уравнением



и изменение энтальпии при титровании n_A молей вещества А равно $\Delta H_{\text{титр}}$, а изменение энтальпии в расчете на один моль вещества А равно ΔH , то

$$\Delta H_{\text{титр}} = n_A \Delta H. \quad (\text{XIV.1})$$

В то же время $\Delta H_{\text{титр}}$ связано с теплоемкостью системы C_p и изменением температуры ΔT вследствие теплового эффекта реакции соотношением

$$\Delta H_{\text{титр}} = C_p \Delta T. \quad (\text{XIV.2})$$

Сочетание (XIV.1) и (XIV.2) дает

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_p} n_A. \quad (\text{XIV.3})$$

При соблюдении некоторых условий (постоянство ионной силы и небольшое изменение температуры) величина ΔH в ходе титрования будет оставаться постоянной, а существенное увеличение концентрации титранта по сравнению с концентрацией вещества А обеспечит достаточное постоянство теплоемкости системы C_p , так как исходный раствор разбавляться практически не будет. Тор-

да отношение $\Delta H/C_p$ также останется постоянным и вместо (XIV.3) можно записать

$$\Delta T = kn_A \quad (\text{XIV.4})$$

Уравнение (XIV. 4) показывает, что изменение температуры при титровании прямо пропорционально числу молей вещества А, вступившего в реакцию титрования. На рис. 66 приведен график изменения температуры в ходе титрования.

Отрезок AB (или $A'B'$) на этом рисунке, показывающий температуру системы перед началом титрования, иногда называют основной линией, BC (или $B'C'$) характеризует изменение температуры раствора в ходе титрования, а отрезок CD (или $C'D'$) показывает изменение температуры после достижения точки эквивалентности C (или C' , если реакция эндотермична).

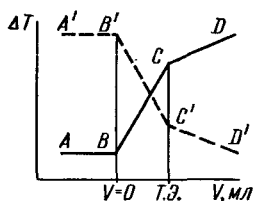


Рис. 66. Кривые термометрического (энталпийного) титрования:

— реакция экзотермическая, — — — реакция эндотермическая

Практически получаемые кривые в той или иной степени отличаются от идеализированной, так как экспериментально измеряемый тепловой эффект наряду с изменением энтальпии в реакции титрования включает эффект разбавления титранта, тепловыделение при перемешивании раствора и т. д.

Изменение температуры при титровании может быть вызвано также разностью температур анализируемого раствора и титранта, выделением теплоты при прохождении через термистор электрического тока и т. д.

Не все эти факторы действуют отрицательно. Иногда температуру титранта специально устанавливают ниже или выше температуры анализируемого раствора (в зависимости от знака теплового эффекта), чтобы более четко фиксировать точку эквивалентности.

Как показывает рис. 67, если реакция титрования экзотермична, то применение титранта с более низкой температурой, чем у анализируемого раствора, благоприятствует четкости фиксирования точки эквивалентности 3. При одинаковой температуре обоих растворов 2 или при более высокой температуре титранта 1 точка эквивалентности фиксируется менее четко.

Однако в большинстве своем посторонние тепловые эффекты оказывают неблагоприятное воздействие, вызывая, например, плавное закругление кривой в конце титрования, что осложняет определение точки эквивалентности и является дополнительным источником погрешности. При закруглении кривой точку эквивалентности определяют путем графической экстраполяции линейных участков кривой титрования. Более точно точку эквивалентности можно определить путем построения диффе-

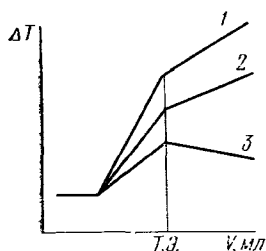


Рис. 67. Кривые термометрического титрования при разной температуре титранта (реакция титрования экзотермична)

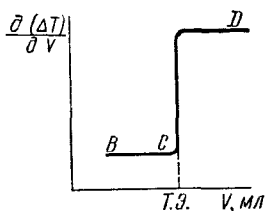


Рис. 68. Дифференциальная кривая термометрического титрования

ренциальной кривой титрования, которую можно получить с помощью, например, электронного дифференциатора или иным путем. Типичная дифференциальная кривая термометрического титрования представлена на рис. 68. Точка эквивалентности на этой кривой фиксируется более четко.

В первых работах по термометрическому титрованию температуру измеряли термометром Бекмана и после каждого добавления стандартного раствора систему выдерживали до достижения термического равновесия. Стандартный раствор добавляли из бюретки небольшими порциями каждые 5—10 мин, и таким образом весь процесс титрования продолжался примерно 1 ч. Вполне понятно, что такая методика не имела заметных преимуществ перед обычными методиками объемного анализа.

Практическое значение термометрического титрования значительно возросло с применением в качестве датчиков температуры термисторов и использованием порш-

невых бюреток или аналогичных устройств для автоматизированной подачи титранта в анализируемый раствор. Сопротивление термистора очень чувствительно к изменению температуры — каждый градус увеличения температуры вызывает уменьшение сопротивления термистора на 1—5%. Инерция термистора невелика — он реагирует на изменение температуры в течение 3—5 с. Эти ценные качества термисторов и позволили разработать современные методы термометрического титрования. Термистор обычно включается в мостовую схему. Изменение температуры раствора вызывает изменение сопротивления термистора, что приводит к «разбалансу», который может быть зарегистрирован на самопишущем потенциометре.

В термометрическом титровании могут быть использованы реакции нейтрализации, окисления — восстановления и любые другие, тепловые эффекты которых достаточно велики, чтобы произвести точные измерения. Важным достижением термометрических методов является возможность прямого титрования слабых кислот с высокой точностью. Например, борная кислота титруется в водном растворе без добавления маннита. Больше того, опыт показал, что термометрическое титрование без добавления маннита дает более высокую точность, чем потенциометрическое после добавления маннита. Также может быть оттитрован ряд слабых органических кислот, аминокислот, слабых оснований и т. д. Термометрическое титрование различных восстановителей бихроматом показывает более высокую точность, чем титрование с применением дифениламина в качестве индикатора. Известны методы термометрического титрования, основанные на реакциях осаждения сульфатов, галогенов, оксалатов и других малорастворимых соединений, методы, основанные на образовании этилендиаминтетраацетатных и других комплексов и т. д.

Существенным достоинством метода термометрического титрования является его универсальность. Один и тот же термометрический прибор может быть использован для самых различных определений, так как здесь не нужны специфические индикаторы, селективные электроды и т. д. Термометрическое титрование квалифицируется в настоящее время как один из наиболее перспективных методов анализа — он обладает высокой точностью, универсальностью и возможностью легкой автоматизации.

ЛИТЕРАТУРА

Барк Л. С., Барк С. М. Термометрическое титрование: Пер. с англ./Под ред. П. Я. Яковлева, М. В. Шашура. М., 1973.

Общая литература

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии: Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа, т. 3. 2-е изд., перераб. М., 1970.

2. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. 5-е изд., перераб. и доп. М., 1974.

3. Юинг Г. В. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ./Под ред. Г. Н. Баласонова. М., 1963.

4. Руководство по аналитической химии. Пер. с нем./Под ред. Ю. А. Клячко. М., 1975.

5. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия: Пер. с англ. М., 1977.

6. Физико-химические методы анализа/Под ред. В. Б. Алесковско-го, К. Б. Яцимирского. 2-е изд., перераб. и испр. Л., 1971.

7. Ляликов Ю. С., Булатов М. И., Бодю В. И., Крагун С. В. Сборник задач по физико-химическим методам анализа. М., 1972.

8. Сборник вопросов и задач по аналитической химии/Под ред. В. П. Васильева М., 1976.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбенты** хроматографические 151, 154, сл.
Адсорбции изотерма 154
Активационный анализ 94
Амперометрическое титрование 132
 — до полной остановки 135
 — — необратимой системы 136
 — — обратной системы 135
 — — по току определяемого вещества 133
 — — по току продукта реакции 134
 — — по току титранта 133
Аннигиляция 88
Атомно-абсорбционный спектральный анализ 34
 — схема 35
Болометр 52
Бугера — Ламберта — Бера закон 39
 — отклонения 40
Бумага хроматографическая 163, 164, сл.
Высокочастотное титрование 106
Гейгера — Мюллера счетчик 91
Генераторы
 — высокочастотные 108
 — искровые 13
Генерация реагента 141
Глобар 51
Детекторы в хроматографии 156, 157, сл.
Добавок метод
 — в полярографии 126
 — спектроскопии эмиссионной 31
 — фотометрии 60
Дозатор 156
Дуговой разряд 13
Закон (ы)
 — аддитивности светопоглощения 40
 — Бугера — Ламберта — Бера 39
 — Фарадея 137
Излучение радиоактивное 87
 — — методы определения 90
Изотерма адсорбции 154
Изотопы радиоактивные 97
Ильковича уравнение 125
Иониты 168
 — классификация 169
Ионный обмен 168
 — константа 170
Капилляр, характеристика 125
Катарометр 157
Катиониты 169
Катод ртутный 137
Кинетический метод анализа 143
Колебания атомов, молекул 44
Колонки для хроматографии 156, 159
Кондуктометрические методы анализа 101
Кондуктометрическое титрование 103
Константа (ы)
 — ионного обмена 170
 — устойчивости 58
Кривая (ые)
 — выходящая вытеснительного метода 153
 — проявительного (элюэнтного) метода 152
 — фронтального метода 151
 — полярографические 123
 — титрования амперометрического 133
 — кондуктометрического 104, 106
 — потенциометрического 119
 — радиометрического 99
 — спектрофотометрического 67
 — характеристическая фотопластинки 15
Кулонометр (ы) 139
Кулонометрический анализ 138
Кулонометрическое титрование 141
Кюри 88
Линии спектральные
 — — гомологические пары 25
 — — исчезновения, метод 28
 — — интенсивность 24
 — — «последние» 19
 — — резонансные 11
 — — уширенные 26
 — — число 19
Ломакина формула 23
Люминесцентный метод анализа 69
Максимумы на полярограммах 124
Масс-спектральный метод анализа 173
Метры — Z, Q, F 107
Монохроматизаторы 51
Нейтронный активационный метод анализа 94
Нерста штифт 51
Нефелометрический метод анализа 84
Объем удерживаемый 160
Подвижность ионов 102
Полуволны потенциал 123
Полураспада период 89
Полярографический анализ 121
 — метод добавок 126
 — калибровочных кривых 125
Полярография, см. также полярографический анализ
 — амальгамная с накоплением 130
 — импульсная 130
 — осциллографическая 129
Потенциал(ы)
 — полуволны 123
 — скачок 119
 — стандартные 109
Потенциометрическое титрование 118
Примеси
 — концентрирование 33

Радиоактивационный метод анализа 94
Радиоактивность 87
— естественная изотопов 94
— измерение 90
Радиоактивный распад, виды 87
Радиометрическое титрование 98
Разбавление
— изотопное, метод 97
Резонанс ядерный, магнитный 76
Релея уравнение 85
Светофильтры
— абсорбционные 51
— интерференционные 51
Смоля ионообменные 168
Спектр (ы)
— атомные 5
— вращательные 44
— инфракрасные 45
— колебательные 44
— линейчатые 5
— люминесценции 70
— электронные 46
— эмиссионные 5
— ультрафиолетовые 46
— ЯМР 81
Спектральный анализ 5
— — визуальный 27
— — качественный 19
— — количественный 21
— — полуколичественный 27
— — фотозлектрический 32
Спектрограммы, расшифровка 19
Спектрографы 19
Стилометры 18
Стилоскоп 18
Сцинтилляционный метод регистрации радиоактивных излучений 93
Счетчик (и)
— Гейгера—Мюллера 91
— сцинтилляционный 93
— черенковский 93
Титраторы высокочастотные 108
Титрование
— амперометрическое 132
— высокочастотное 106
— каталитическое 149
— кондуктометрическое 103
— кулонометрическое 141
— потенциометрическое 118
— радиометрическое 98
— термометрическое 177
— фотометрическое 67
Ток
— диффузионный 123
— миграционный 122
Турбидиметрия 86
Уровни энергетические
— — атомов и ионов 11
— — молекул 43

Фаза (ы)
— неподвижная 150, 163, 165
— подвижная 150, 163, 165
Фарадея законы 137
Фон
— в полярографии 122
Фотометрия пламени 33
Фотоластинка 15
— характеристическая кривая 15
Фотоэлемент 16
— с внешним фотоэффектом 17
— с запирающим слоем 18
Хроматограммы
— бумажные 163
— двумерные 166
— колоночные 163
— одномерные 166
— осадочные 163, 167
— электрофотетические 166
Хроматография 150, сл.
— адсорбционная 153, 156, сл.
— бумажная 163
— вытеснительная 153
— газовая 166
— газо-жидкостная 158
— жидкостная 163, сл.
— ионно-обменная 168
— капиллярная 159
— колоночная 163
— осадочная 163, 167
— препаративная 151
— проявительная (элюэнтная) 153
— распределительная 163, сл.
— тонкослойная 166
— фронтальная 152
Хронокондуктометрическое титрование 106
Штифт Нернста 51
Экстракционно-фотометрические методы анализа 65
Электрогравиметрический метод анализа 137
Электрод (ы)
— вольфрамовый 120
— вращающиеся 132
— генераторный 141
— для амперометрического титрования 132
— для полярографического метода анализа 121, 131
— ртутный капелльный 121
— стеклянный 114
Электродиз внутренний, метод 138
Электропроводность растворов 101
Эмиссионный спектральный анализ 5
Ядерный магнитный резонанс, метод 76

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава I. Эмиссионный спектральный анализ	5
1. Теоретические основы эмиссионной спектроскопии. Спектральные термы	5
2. Основные узлы спектральных приборов	12
3. Качественный спектральный анализ	19
4. Количественный спектральный анализ	21
5. Атомно-абсорбционный спектральный анализ	34
Глава II. Абсорбционная спектроскопия	38
1. Теоретические основы абсорбционной спектроскопии. Спектры поглощения	39
2. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии	50
3. Качественный анализ	53
4. Количественный анализ	54
Глава III. Люминесцентный анализ	69
Глава IV. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	76
Глава V. Нефелометрия и турбидиметрия	84
Глава VI. Радиометрические методы анализа	87
1. Основные характеристики и способы измерения радио- активного излучения	87
2. Применение радиоактивности в анализе	94
Глава VII. Кондуктометрия (анализ по электрической про- водимости)	101
Высокочастотное титрование	106
Глава VIII. Потенциометрия	109
Потенциометрическое титрование	118
Глава IX. Полярография	121
Амперометрическое титрование	132
Глава X. Электролиз и кулонометрия	137
Глава XI. Кинетические методы анализа	143
Глава XII. Хроматография	150
Глава XIII. Масс-спектральный анализ	173
Глава XIV. Термометрическое титрование	177
Предметный указатель	182