

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методы идентификации и определения
веществ



E.LANBOOK.COM

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Под редакцией профессора Л. Н. Москвина

Издание второе, стереотипное

ДОПУЩЕНО

Учебно-методическим объединением по классическому университетскому образованию в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химия»



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2020

УДК 543
ББК 24.4я73

А 64 Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ : учебник для вузов / М. И. Булатов, А. А. Ганеев, А. И. Дробышев [и др.] ; под редакцией Л. Н. Москвина. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 584 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-5931-5

Цикл книг содержит важнейшие разделы современной аналитической химии. Специфика учебников по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами: наличие единой концепции, объединяющей все разделы аналитической химии. С позиции этой концепции в основе каждого аналитического метода лежат определенные характеристические свойства веществ, проявляемые ими в условиях определенных внешних воздействий на них. Проявления этих свойств позволяют идентифицировать, определять и разделять вещества.

Данный учебник охватывает методы непосредственного определения и идентификации аналитов независимо от природы объектов анализа: традиционные химические методы гравиметрии и титриметрии, кинетические и термохимические методы. В отдельные разделы выделены электрохимические методы и методы, основанные на взаимодействии веществ с электромагнитным излучением и корпускулярными потоками. В число рассматриваемых электрохимических методов входят их равновесные и неравновесные варианты. Последний раздел охватывает все многообразие спектральных методов анализа: оптическую атомную спектрометрию, рентгеновские спектральные методы, молекулярную спектрометрию в различных областях спектра, колебательную спектрометрию, радиоспектроскопические методы и методы, основанные на рассеянии, преломлении и поляризации света.

Учебник рассчитан на студентов, обучающихся по программам специалитета, магистратуры и аспирантуры направлений подготовки и специальностей, входящих в УГС: «Химия» и «Химические технологии». Книга также будет полезна магистрам и аспирантам, специализирующимся в области аналитической химии.

УДК 543
ББК 24.4я73

Рецензенты:

Ю. А. КАРПОВ — доктор химических наук, академик РАН;
Т. Н. ШЕХОВЦОВА — профессор,
зам. зав. кафедрой аналитической химии, зам. председателя Методической
комиссии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, председатель
Комиссии по преподаванию аналитической химии НСАХ РАН.

Обложка
Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2020
© Коллектив авторов, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предисловии к первому изданию настоящего учебника утверждалось, что аналитическая химия относится к числу наиболее динамично развивающихся областей естествознания и есть потребность в отслеживании динамики этого развития — включения в учебники сведений о новых аналитических методах. С момента подготовки рукописи первого издания прошло около 10 лет. Для аналитической химии это достаточно большой срок, чтобы пополниться новыми методами и новыми подходами к выполнению химического анализа. Авторы во втором издании попытались учесть эту тенденцию, несколько дополнив отдельные разделы учебника. С этой целью приглашены новые авторы для более полного и профессионального освещения таких разделов, как магнитно-резонансные явления, масс-спектральный элементный и изотопный анализ, новые аналитические возможности, открывающиеся перед аналитической химией за счет внедрения хемометрических подходов к обработке и представлению аналитической информации. При этом речь в первую очередь идет не о дополнительных сведениях в общем курсе аналитической химии, а о сведениях, расширяющих специальные курсы для студентов, магистров и аспирантов, специализирующихся в отдельных областях аналитической химии. Кроме того, специфика преподавания общего курса аналитической химии состоит в том, что по мере расширения объема аналитических знаний происходит переосмысление содержания, назначения и места аналитической химии в кругу других естественнонаучных дисциплин, в изменении акцентов при оценке значимости и взаимосвязи отдельных разделов аналитической химии. Это переосмысление нашло отражение как в общей концепции учебника, так и в распределении материала в предлагаемом учебнике по отдельным томам.

Но в целом авторы остались верны выбранной при подготовке первого издания общей концепции учебника, основанной на представлениях об аналитической химии как о науке, изучающей характеристические свойства веществ, лежащие в основе методов их определения и разделения. Сохранена и общая схема компоновки материала. В первом томе последовательно рассматриваются важнейшие методы определения аналитов непосредственно в объектах анализа или в продуктах их переработки на стадии пробоподготовки. Второй том посвящен методам разделения и гибридным методам, основанным на сочетании методов разделения и определения. Наконец, в третьем томе рассматриваются практические аспекты выполнения

химических анализов: метрология химических измерений, правила пробоотбора анализируемых сред, находящихся в различных агрегатных состояниях, а также разные варианты химического анализа: качественный, количественный, изотопный, элементный, молекулярный; кроме того, обсуждается специфика анализа важнейших объектов. Кроме того, этот том ко второму изданию дополнен рассмотрением важнейших хеометрических подходов к выполнению анализов.

Как и предыдущее издание, философскую концепцию учебника характеризует девиз всех естествоиспытателей, провозглашенный Галилеем: «Измеряйте все, что вы можете измерить, и делайте измеряемым то, что вы не можете сейчас измерить». В соответствии с этим девизом задача учебника — помочь новому поколению химиков овладеть арсеналом аналитических методов и научиться «измерять все», что можно с их помощью измерить. Другой, не менее важной, задачей учебника является желание его авторов привлечь в аналитическую химию молодых людей, способных «сделать измеряемым то, что сейчас нельзя измерить», будущих ученых-аналитиков, призванных создавать новые методы химического анализа.

Первый том учебника написан коллективом авторов, представляющих Санкт-Петербургский государственный университет: профессорами Л. Н. Москвиным (Введение, главы 1*, 2*, 3*, 4, 5, 7*, 9, 12*, 14*), А. А. Ганеевым (гл. 10*), А. И. Дробышевым (гл. 10*, Приложение), С. С. Ермаковым (гл. 6, 7*, 8*), В. М. Немцем (гл. 10*, 13, 16, 17), В. Г. Семеновым (гл. 11, 14), В. И. Чижиком (гл. 15), доцентом Н. М. Якимовой (гл. 1*–5*), и Санкт-Петербургский Технологический институт (Технический университет): проф. И. П. Калининным (гл. 12*), доцентом М. И. Булатовым (гл. 1*, 2*, 3*).

Учебник по содержанию и объему фактического материала полностью соответствует Программе общего курса аналитической химии для классических университетов и, помимо этого, по многим разделам охватывает содержание специальных курсов, входящих в университетские программы подготовки профессиональных химиков-аналитиков — специалистов, магистров и аспирантов. Авторы надеются, что, кроме того, учебник окажется полезным для обучающихся на курсах подготовки и переподготовки профессиональных аналитиков.

Авторы выражают благодарность к. х. н. Н. М. Якимовой за помощь в координации работ по подготовке рукописи.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A — оптическая плотность (Absorbance) атомного пара или раствора
 a_i — активность i -иона
 $c(X)$ — молярная концентрация вещества X , моль·л⁻¹ (ммоль·л⁻¹)
 $c^0(X)$ — исходная (аналитическая) концентрация вещества X , моль·л⁻¹
 $c(f_{\text{экр}}(X)X)$ — молярная концентрация эквивалента вещества X (нормальная концентрация), моль·л⁻¹
 D — коэффициент диффузии
 E — окислительно-восстановительный потенциал системы, В
 $E_{\text{Ox/Red}}^o$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары, В
 $E_{\text{Ox/Red}}^{o'}$ — условный (формальный) стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары, В
 F — число Фарадея, в гравиметрии — гравиметрический фактор
 $F(L)$ — функция закомплексованности
 $f_{\text{экр}}(X)$ — фактор эквивалентности вещества X
 $f_{\text{экр}}(X)X$ — эквивалент вещества X
 G — свободная энергия, Дж
 h — постоянная Планка
 I — ионная сила раствора, в спектральных методах — интенсивность электромагнитного излучения
 K^0, K, K' — константы равновесий, термодинамические, концентрационные, условные
 $K_1^0, K_2^0, \dots, K_1, K_2, \dots, K_1', K_2', \dots$ — ступенчатые константы устойчивости: термодинамические, концентрационные, условные
 K_a, K_b — константы диссоциации (кислотности, основности) слабой кислоты и слабого основания соответственно
 K_D — коэффициент распределения
 K^u — константа протонирования аниона слабой кислоты
 K_c — коэффициент селективности
 K_s^0, K_s, K'_s — произведение растворимости (константа растворимости) термодинамическое, концентрационное, условное соответственно
 K_w — ионное произведение воды

L — лиганд, комплексующий реагент
 m — масса вещества
 $M(X)$ — молярная масса вещества X , г·моль⁻¹
 $M(f_{\text{экв}}(X)X)$ — молярная масса эквивалента вещества X , г·моль⁻¹
 N_A — число Авогадро
 n — координационное число
 $n(X)$ — количество молей вещества X , моль (ммоль)
 $\bar{n}(f_{\text{экв}}(X)X)$ — число моль-эквивалентов вещества X , моль (ммоль)
 \bar{n} — функция образования (среднее координационное число лигандов)
 Ox — окисленная форма редокс-пары
 pH, pM, pe — логарифмический показатель активностей (концентраций) ионов водорода, ионов металла и электронной активности
 $[M^{n+}], [A^-], [R^-]$ — равновесные концентрации стехиометрических (реакционных) форм
 Red — восстановленная форма редокс-пары
 R — реагент (титрант), R — газовая постоянная
 S — растворимость, моль·л⁻¹
 T — температура в Кельвинах, в фотометрии — пропускание света
 V — объем раствора
 v^+ — скорость химической реакции
 $|z|$ — заряд иона
 $z_{\text{экв}}(X) = f_{\text{экв}}^{-1}(X)$ — число эквивалентности вещества X
 α — мольная (молярная) доля равновесной формы компонента; функция распределения; степень диссоциации
 β^0, β, β' — полные (общие) константы устойчивости, термодинамические, концентрационные и условные соответственно
 β — буферная емкость
 γ_i — коэффициент активности иона
 Δ — систематическая погрешность, ошибка титрования, %
 ϵ_λ — молярный коэффициент поглощения, л·моль⁻¹·см⁻¹
 η — индекс крутизны кривой титрования, вязкость, перенапряжение
 Λ — длина волны электромагнитного излучения
 μ — химический потенциал
 ν — частота излучения
 ρ — плотность раствора, г·см⁻³
 τ — степень оттитрованности, %
 φ — объемная доля
 $\varphi_{\text{кв}}, \varphi_{\text{эн}}$ — квантовый и энергетический выход люминесценции соответственно
 ω — массовая доля

Примечание: для отнесения параметров, приведенных в данном перечне, к определенным видам веществ используются соответствующие подстрочные индексы, смысл которых уточняется в тексте.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМИНЫ И АББРЕВИАТУРЫ

Абсорбция — поглощение материальных частиц или электромагнитных излучений в объеме жидкости, газа (пара) или твердого тела.

Адсорбция — поглощение материальных частиц поверхностью твердого тела или жидкости.

Активность — эффективная концентрация ионов в водных растворах с учетом электростатического и других видов взаимодействия между ними и с растворителем.

Акцептор — атом (ион или молекула), принимающая электрон или протон.

Аналит — вещество, определяемое в объекте анализа.

Аналитический процесс — процесс, в котором проявляются характеристические свойства аналита.

Аналитическая реакция — химическая реакция, в процессе или в результате протекания которой определяется аналит.

Аналитический сигнал — измеряемый параметр процесса, в котором проявляется характеристическое свойство аналита, величина которого функционально связана с концентрацией или количеством последнего.

Аналитическая форма — химическая форма аналита, проявляющая присущее ему характеристическое свойство по регистрируемому аналитическому сигналу, в процессе проявления которого он обнаруживается и определяется.

Гидратация — взаимодействие молекул воды с частицами (ионами или молекулами) растворенных в ней веществ.

Градуировочный график (градуировочные кривые) — графическое изображение функциональной зависимости аналитического сигнала от концентрации или количества аналита.

Диссоциация электролитическая — распад молекул электролитов на ионы при взаимодействии с растворителем.

Идентификация — установление тождественности распознаваемого аналита известному веществу.

Индикаторы — регистрируемые визуально или инструментальными методами органические и неорганические вещества, изменяющие свои индивидуальные характеристики (окраску, люминесценцию) в зависимости от химического состава среды, в которой они находятся: ее кислотности, концентрации определенных ионов и т. п.

Ионизация — процесс распада нейтральных атомов или молекул на ионы или его результат.

Качественный анализ — установление компонентного состава объектов анализа.

Количественный анализ — определение концентрации или абсолютного количества компонентов в объекте анализа.

Концентрация — количество вещества в единице объема среды, подвергаемой анализу или используемой при его проведении.

Матрица — вещество, в среде которого находятся выделяемые или определяемые компоненты.

Метод анализа — совокупность химических, физико-химических и (или) физических принципов получения информации о химическом составе объектов материального мира.

Методика анализа — перечень аналитических процедур с указанием правил и средств их выполнения при проведении химических анализов конкретных объектов на принципах какого-либо метода анализа.

Погрешность — отклонение результатов измерения физической величины от ее истинного значения.

Протолиты — вещества, проявляющие кислотно-основные свойства (кислота, основание).

Реагент — вещество, использующееся в аналитической реакции с аналитом или для создания условий, необходимых для протекания этой реакции.

Результат количественного анализа — среднее значение результатов параллельных определений.

Селективность в методах идентификации — относительная характеристика предпочтительности протекания целевой аналитической реакции аналита с реагентом по отношению к другим веществам.

Селективность в методах разделения — относительная характеристика предпочтительности выделения аналита в определенной фракции компонентов разделяемой смеси.

Сенсор химический — миниатюрный преобразователь информации об изменении химического состава (концентрации отдельных компонентов) жидких и газообразных сред в электрический или оптический сигнал.

Сольватация — взаимодействие молекул растворителя с частицами (ионами, молекулами) растворенного вещества.

Спектр поглощения (излучения) — графическое изображение зависимости интенсивности электромагнитного излучения от длины волны или частоты колебаний.

Спектрометрия — разделы аналитической химии, изучающие возможности получения аналитической информации на основании регистрации спектров излучения или поглощения электромагнитных излучений в определенном диапазоне длин волн.

Спектроскопия — разделы физики, изучающие спектры электромагнитных излучений в определенном диапазоне длин волн, условия их проявления и способы регистрации.

Титрант — раствор реагента, используемый в титриметрии.

Характеристическое свойство — свойство, проявляемое только каким-либо одним веществом или группой веществ в условиях определенных внешних воз-

действий на них, позволяющее по величине аналитического сигнала, являющегося параметром его проявления, идентифицировать это вещество, определить его количество или отделить его от других веществ.

Электрод — система, состоящая из двух или более ионо- и электропроводящих фаз, иногда только электропроводящая часть этой системы.

Электролиты — вещества, молекулы которых способны к электролитической диссоциации в растворах полярных растворителей с образованием ионов при взаимодействии с молекулами этих растворителей.

ААСА — атомно-абсорбционный спектральный анализ

АФСА — атомно-флуоресцентный спектральный анализ

АЭСА — атомно-эмиссионный спектральный анализ

ВДЭ — вращающийся дисковый электрод

ВРКЭ — вращающийся ртутный капающий электрод

ВЧ — высокочастотный

ДИП — дифференциальная импульсная полярография

ДЭС — двойной электрический слой

ИВА — инверсионная вольтамперометрия

ИСП — индуктивно-связанная плазма

ИЮПАК — международный союз по чистой и прикладной химии

ЛПК — лампа с полым катодом

МИР — метод изотопного разбавления

НАА — нейтронно-активационный анализ

НИП — нормальная импульсная полярография

ОЭС — оже-электронная спектроскопия

ПАВ — поверхностно-активное вещество

РТЭ — ртутно-графитовый электрод

РКЭ — ртутно-капающий электрод

РФА — рентгенофлуоресцентный анализ

РЭА — рентгеноэмиссионный анализ

РАА — рентгеноабсорбционный анализ

РФЭС — рентгенофотоэлектронная спектроскопия

СРКЭ — статический ртутный капающий электрод

УМЭ — ультрамикроэлектрод

УПЭ — угольный пастовый электрод

УПЭЭ — угольный пастовый электроактивный электрод

ФЭУ — фотоэлектронный умножитель

ФЭ — фотоэффект

ЭМИ — электромагнитное излучение.

ВВЕДЕНИЕ

*Всякий научный прогресс
есть прогресс метода.*

М. С. Цвет

Аналитическая химия. Основные вехи истории. Аналитическая химия в своих практических приложениях начиналась с органолептических методов, к которым, в видоизмененной форме, в виде методов биотестирования и биодетектирования она вернулась на последнем этапе развития. Если же говорить об аналитической химии как о научной дисциплине, в качестве ее основоположника необходимо признать Роберта Бойля (1627–1691), мысли которого, высказанные в XVII веке, сохраняют актуальность и для современной аналитической химии, остающейся преимущественно экспериментальной наукой: «Если бы интересы истинной науки люди принимали к сердцу ближе, чем свои личные интересы, то они оказали бы величайшую услугу миру, посвятив все свои силы производству опытов и собиранию наблюдений, а не высказыванию теорий, не проверенных опытным путем». О правоте Р. Бойля можно судить по тому факту, что предложенная им «лакмусовая бумажка» пережила века и ныне трансформировалась в разнообразные тест-методы, а теории того времени, такие как теория флогистона, не пережили и одного века. Наконец, сохранилась предложенная им методология научного познания в аналитической химии, основанная на обобщении экспериментальных наблюдений. Приведенное высказывание Р. Бойля и комментарии к нему никак не умаляют роль теории в современной химии и, в частности, в аналитической. Речь идет о приоритетах. Для аналитической химии приоритетным по-прежнему остается эксперимент, а для обобщения накопленных экспериментальных данных и выбора направлений экспериментальных исследований необходима теория.

Существенное влияние на развитие аналитической химии оказали М. В. Ломоносов (1711–1765) и А. Л. Лавуазье (1743–1794), которые сделали важный шаг, перейдя в химии от качественных наблюдений к количественным измерениям. Так, в своем «Курсе истинной физической химии» М. В. Ломоносов доказывал необходимость изучения количественного состава исследуемых объектов: «Для объяснения частных качеств тел и их изменений обязательно требуется познание их состава. Отсюда задача химии — исследовать как состав доступных чувствам тел, так и то, из чего впервые образуются составные тела, — именно начала». При этом под «началами» М. В. Ломоносов понимал «первоначальные частицы», то есть атомы, из которых сложены все тела. Он говорил об общей задаче химии, но необхо-

димо принимать во внимание, что в то время химия не делилась на аналитическую и другие основополагающие разделы.

Значимой датой для аналитической химии явился 1860 г., когда содружество профессора химии Р. В. Бунзена (1811–1899) и профессора физики Г. Р. Кирхгофа (1824–1887) привело к созданию первого спектрального метода анализа — пламенного варианта атомно-эмиссионной спектроскопии. С этого момента в аналитической химии появились физические методы.

Год 1869-й — год открытия Д. И. Менделеевым (1834–1907) Периодического закона — одинаково значим для всех химиков, но для аналитиков — особенно. Появилась возможность обобщить и систематизировать многочисленные экспериментальные данные о характеристических свойствах химических элементов, накопленные к этому времени.

В XX в. точкой отсчета основных событий, повлиявших на развитие и формирование аналитической химии в ее современном облике, можно назвать открытие в 1903 г. русским ботаником М. С. Цветом (1872–1919) хроматографии. По мнению самого создателя хроматографии, сущность этого открытия заключалась в создании, с одной стороны, нового метода разделения веществ, а с другой — метода абсорбционного анализа. В последнем смысле хроматография явилась первым и до сих пор остается важнейшим гибридным методом, то есть сочетающим в себе методы разделения и определения. О самом термине «гибридный» и истории его возникновения в дальнейшем будет сказано более подробно. Близким по времени открытия (1919 г.) и практической важности для аналитической химии явилось создание Ф. Астоном (1877–1945) масс-спектрографа. Открытие масс-спектрометрии расширило арсенал гибридных методов анализа. Последние и, в первую очередь, различные варианты хроматографических методов стали важнейшими и наиболее востребованными в химическом анализе. Достаточно сказать, что в настоящее время более 50% анализов, ежегодно проводимых в мире, выполняются хроматографическими методами.

В дальнейшей истории аналитической химии наряду с гибридными методами все большую роль начинают играть электрохимические, и особенно спектральные. Здесь необходимо вспомнить Я. Гейровского (1890–1967), предложившего в 1925 г. полярографический метод — открытие, отмеченное Нобелевской премией. В развитии спектральных методов элементного анализа наиболее значимыми событиями явилось создание Уолшем в 1955 г. пламенного варианта атомно-абсорбционной спектроскопии, а Б. Львовым в 1961 г. — ее электротермического варианта. Эти события произошли почти через 100 лет после появления атомно-эмиссионной спектроскопии и, наряду с постоянным расширением возможностей последней за счет совершенствования техники возбуждения и регистрации атомных спектров, способствовали существенному прогрессу методов элементного анализа.

Аналитическая химия второй половины XX в., как губка, впитывала важнейшие открытия и достижения в различных естественных науках (в первую очередь в физике) и в технике. И если в «неторопливом» XIX в. временной разрыв, например, между открытием гальванического элемента и его применением в анализе составил 12 лет, то в XX в. временного разрыва между появлением новых технических идей и их воплощением в аналитических приборах практически нет. Во многих случаях аналитическая химия стала полигоном для испытаний и проверки практических возможностей новых процессов, технологий и технических устройств. Появились

лазеры — и практически сразу же возникли лазерные методы анализа. Микропроцессоры и персональные компьютеры органично вписались как в старые, так и во вновь создаваемые аналитические приборы.

При этом речь идет не о простом применении открытий, сделанных в других сферах человеческой деятельности, для решения аналитических задач, а об органичном слиянии идей и рождении новых методов анализа на стыке аналитической химии, физики и техники.

Трансформация взглядов на аналитическую химию и ее содержание. Дискуссии о содержании и назначении аналитической химии как области естественных наук в целом и химии в частности продолжают до сих пор. При этом отошли в прошлое крайние точки зрения на аналитическую химию, с одной стороны, как на междисциплинарную область знаний — аналитику, поднимающуюся на один уровень с основополагающими естественнонаучными дисциплинами, а с другой стороны, как на «кухарку для науки» или «науку о химических измерениях», по смыслу тождественную химической метрологии. Отделение аналитической химии (ОАХ) Федерации европейских химических обществ на конференции «Евроанализ» в 1993 г. приняло последнее по времени принятия определение: «Аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени)». Принятое определение послужило основой при подготовке единого учебника по аналитической химии для университетов Европы: «Analytical Chemistry. The Approved Text to the Fecs Curriculum Analytical Chemistry. Ed. R. Keller, J.-M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, Wiley-VCH. 1998». В 2004 г. этот учебник был переведен на русский язык: «Аналитическая химия. Проблемы и подходы». В 2 томах, пер. с англ. под редакцией Ю. А. Золотова. Москва: «Мир», «АСТ», 2004».

При всем уважении к ведущим преподавателям аналитической химии в Европе, принявшим участие в написании вышеупомянутого учебника, нельзя безоговорочно принять приведенное определение аналитической химии, а соответственно, и согласиться с основанной на нем концепцией общеевропейского учебника. Сохранением научной дисциплины не может быть применение чего бы то ни было. Даже прикладные разделы естественных наук призваны создавать новые методы и технологии, искать новые научные и технические решения, а не только применять их. В этом состоит принципиальное отличие предлагаемого вашему вниманию учебника от европейских аналогов. Есть и другие отличия, которые будут отмечены в дальнейшем.

Стремление включить в определение аналитической химии глагол «применяет» идет от сторонников трактовки ее содержания как чисто утилитарной сферы деятельности в соответствии с такими выше упоминавшимися ее определениями, как «кухарка для науки» или «наука о химических измерениях». Это стремление идет от ошибочного отождествления аналитической химии как науки с областью ее практических приложений — химическим анализом. Подобное отождествление аналогично тому, как если бы кто-то попытался подменить неорганическую химию технологией неорганических материалов или неорганическим материаловедением. В обоих случаях при всей важности практических приложений знаний, получаемых в рамках основополагающих разделов химических наук, эти приложения не могут подменять сами фундаментальные науки. Одним из негативных следствий подобного отождествления является стирание грани между теми, кто,

согласно Галилею, «измеряет все, что можно измерить доступными средствами», и теми, кто посвятил себя тому, чтобы «сделать измеряемым то, что сейчас невозможно измерить», то есть созданию новых методов химического анализа. Но даже если из обсуждаемого определения убрать глагол «применяет», согласно ему, на долю аналитиков остается только «развитие методов, средств и общей методологии получения информации о составе и природе вещества». Тем самым фактически априори признается, во-первых, что изначально методы и средства рождаются в недрах других научных дисциплин, и во-вторых, что эти разрозненные методы и средства существуют без основополагающей идеи, их объединяющей.

Аналитическая химия как наука о характеристических свойствах веществ. В качестве такой идеи, объединяющей различные аналитические методы в единую научную дисциплину, и предлагается концепция поиска и изучения характеристических свойств.

Характеристические свойства — это свойства, проявляемые только каким-либо одним веществом или группой веществ в условиях определенных внешних воздействий на них. Наблюдая проявление характеристических свойств, можно обнаруживать и идентифицировать вещества, определять их содержание или отделять их друг от друга. Например, для ионов группы щелочноземельных элементов и свинца характеристическим является свойство образовывать малорастворимые сульфаты, а для ионов Fe(III) — способность образовывать окрашенные комплексы с тиоцианат-ионами, и т. п. Внешним воздействием на аналит, вызывающим проявление этих свойств, в приведенных примерах является химическая реакция в растворе с определенным реагентом. Понятие «характеристические» является относительным. Для ионов щелочноземельных элементов образование малорастворимых сульфатов характеристично по отношению к ионам большинства других элементов Периодической системы, но не характеристично по отношению друг к другу и к свинцу. Характеристические свойства веществ очень редко проявляются в естественных условиях. Такими характеристическими свойствами являются запах, вкус, цвет, форма кристаллов, на некоторых из этих свойств основаны органолептические методы обнаружения веществ. Естественно, что человечество для распознавания окружающих его веществ начинало с наблюдений проявления этих свойств. Первыми аналитиками были дегустаторы вин, по вкусу и запаху контролировавшие процессы брожения и качество конечного продукта, и древние металлурги — по цвету и геометрической форме кристаллов выбиравшие сырье для получения меди и (или) железа. Эти свойства не потеряли своего значения и сегодня. До сих пор для оценки качества вин или духов их производители в дополнение к самым современным методам химического анализа привлекают дегустаторов. Геологи продолжают поиск полезных ископаемых, изначально ориентируясь на внешние характеристические параметры минералов. Да и современный химик в лаборатории, забыв надписать колбы с реактивами, пытается отличить их по внешним признакам. И все-таки это — исключение, а не правило. Во-первых, характеристические свойства, проявляемые в естественных условиях, дают информацию о веществе на качественном уровне. Во-вторых, как правило, они недостаточно характеристичны.

Еще в глубокой древности люди поняли, что желтый цвет — недостаточная характеристика, чтобы отличить золото от медных сплавов, и предпочли для распознавания золота использовать другое характеристическое свойство — его химическую инертность. Но это свойство не проявляется в естественных условиях. И тогда

было найдено решение, предопределившее все дальнейшие подходы к созданию аналитических методов. В каждом случае помимо самого характеристического свойства необходимо найти такие условия внешнего воздействия на вещество, чтобы заставить его «раскрыться», проявить потенциально присущие ему характеристические свойства. В случае с золотом таким внешним воздействием явился обжиг на воздухе. При этом естественно, что медь и другие «неблагородные» металлы окислялись до оксидов и переходили в шлаки, а золото оставалось в элементарном состоянии. Этот метод получил название «купелирование» — испытание огнем. По аналогичной схеме развивался другой древнейший метод анализа, начинавшийся с визуальных наблюдений, — анализ на пробирном камне; первое известное упоминание о нем относится к IV веку до новой эры. Его сущность заключается в визуальном сравнении оттенков и ширины штрихов, оставляемых анализируемыми образцами, содержащими благородные металлы, на специальном «пробирном камне». Учитывая уже отмечавшуюся недостаточную характеристичность цвета металла, этот метод нашел развитие в дополнительной процедуре обработки штрихов растворами реагентов. В этом случае в качестве характеристического свойства металлов использовалась их способность растворяться в соответствующих средах. И купелирование, и анализ на пробирном камне до сих пор находят практическое применение при анализе объектов, содержащих благородные металлы.

Исходя из высказанных предпосылок, предложено следующее определение аналитической химии: «Аналитическая химия — это научная дисциплина, изучающая свойства веществ, проявление которых характеристично для их химического состава, и создающая и развивающая методы химического анализа на принципах регистрации аналитических сигналов, являющихся проявлением этих характеристических свойств при определенных внешних воздействиях». Именно на основе этого определения разработана программа преподавания общего курса аналитической химии в Санкт-Петербургском государственном университете, в соответствии с которой и создан предлагаемый учебник.

В современной аналитической химии поиски характеристических свойств веществ и условий, в которых они могут проявиться, неразрывны. Более того, характеристические свойства, при современном понимании строения вещества, часто достаточно очевидны. Проблемы появляются при попытках заставить вещество проявить эти свойства. Простейший пример: каждому элементу присущ определенный изотопный состав с определенными массами и зарядами ядер; таким образом, абсолютные характеристические свойства элементов априори ясны. А вот поиск наиболее рациональных условий их проявления в масс-спектрометрии, в которых эти свойства становятся носителями аналитической информации, продолжается до сих пор.

Характеристические свойства, изучаемые аналитической химией, как и основанные на них методы анализа, далеко не всегда являются химическими. Электрическая проводимость — физико-химическое характеристическое свойство растворов электролитов по отношению к растворам недиссоциированных в них веществ. Избирательное поглощение или испускание электромагнитных излучений в различных областях спектра — характеристические физические свойства изотопов, атомов и (или) молекул.

Часто в основе методов определения лежит сочетание двух или нескольких характеристических свойств. При этом одно из них может быть химическим, второе физическим или физико-химическим. Простейший пример: гравиметрия. С точки

зрения характеристического свойства и условий его проявления при проведении аналитических измерений, а именно определения массы аналита, это — физический метод. В то же время важнейшей стадией гравиметрического анализа является избирательное образование осадка при взаимодействии аналита с определенным реагентом. На этой стадии характеристичной является способность определяемого вещества к образованию малорастворимого соединения в результате химической реакции. Кроме того, для расчета результатов анализа необходимо знать стехиометрию образующих осадок компонентов, что также является характеристическим химическим признаком. По совокупности последних характеристических признаков и сложившейся традиции, гравиметрия относится к химическим методам. Этот пример показывает, насколько условно отнесение разделов аналитической химии к той или иной области естествознания.

В то же время любое из вышеупомянутых характеристических свойств связано с химической природой проявляющих их веществ. В гравиметрии химическая природа аналитов проявляется, с одной стороны, в способности в тех или иных условиях образовывать малорастворимые соединения, а с другой — в стехиометрическом соотношении компонентов, образующих это соединение; наконец, характеристическим параметром является атомная или молекулярная масса аналита. Поэтому изучение как самих характеристических свойств, так и закономерностей их проявления объединяется в рамках одной научной дисциплины — аналитической химии. А различная природа характеристических свойств химических веществ, лежащих в основе методов их определения, приводит к тому, что в современной аналитической химии в соизмеримой степени востребованы сведения о физических, химических, а в последние годы — и о биохимических свойствах веществ, которые в максимальной степени характеристичны для них. При этом собственно аналитическая химия не претендует на открытие и изучение природы процессов и явлений, лежащих в основе проявления веществами характеристических свойств. Это — задачи соответствующих смежных областей естественных наук. Аналитическую химию интересует выявление корреляций в системе: химический состав — характеристические свойства, чтобы на основе установленных зависимостей создавать методы определения веществ. Так, есть атомная спектроскопия — раздел физики, изучающий природу атомных спектров, и атомная спектрометрия — раздел аналитической химии, изучающий возможности получения аналитической информации на основании регистрации спектров излучения или поглощения электромагнитных излучений атомами.

Независимо от природы характеристического свойства, как уже отмечалось выше, измеряемым параметром процесса, в котором проявляется характеристическое свойство аналита, является *аналитический сигнал*, величина которого непосредственно или косвенно связана с его концентрацией или количеством. Та химическая форма аналита, в которой он проявляет характеристическое свойство, называется *аналитической*. При этом аналит может изначально присутствовать в объекте анализа в требуемой аналитической форме. Чаще же ее образование является результатом специальных химических или физических превращений: химических реакций, растворения образцов на стадии пробоподготовки, процессов испарения, возбуждения, ионизации и т. п.

Аналитические сигналы как параметры аналитического процесса, непосредственно функционально связанные с концентрациями или количествами аналита, характерны для методов, основанных на физико-химических или физических яв-



Рис. В1

Общая схема взаимосвязи разделов аналитической химии и химического анализа

лениях. Такими сигналами являются разность потенциалов, сила тока или электропроводность в электрохимических методах. В методах, основанных на испускании или поглощении электромагнитных излучений, аналитическими сигналами могут быть спектры ЭМИ, характеризующиеся интенсивностью излучения определенных длин волн, или величина интенсивности излучения при определенной длине волны.

Косвенно связанные с проявлением характеристических свойств аналитов аналитические сигналы характерны для химических методов анализа. Например, в разнообразных титриметрических методах аналитическим сигналом является объем титранта — раствора реагента определенной концентрации, необходимого для завершения аналитической реакции с аналитом, но этот аналитический сигнал не поддается непосредственной регистрации. Для его измерения прибегают к регистрации других, косвенно связанных с ним, легко непосредственно измеряемых параметров аналитического процесса. В тех же уже упоминавшихся титриметрических методах в качестве регистрируемых параметров аналитического процесса, позволяющих измерять величину аналитического сигнала, прибегают к регистрации параметров, позволяющих зафиксировать завершение аналитической реакции реагента, регистрируя разность потенциалов или электропроводность, или визуально, наблюдая за изменением окраски индикатора, введенного в реакционную смесь раствора аналита и титранта.

Вид функциональной зависимости, связывающей величину аналитического сигнала с концентрацией, специфичен для каждого метода и определяется природой характеристического свойства. Соответственно, различна и его размерность. Например, в титриметрических методах аналитический сигнал будет выражаться в единицах объема титранта. В спектральных методах формально аналитический сигнал должен выражаться в единицах интенсивности ЭМИ. Но в специфической для каждого метода размерности величины аналитического сигнала обычно нет необходимости, так как, например, при регистрации светового потока с помощью фотоэлемента его величина непосредственно преобразуется в электрический сигнал. Обратные преобразования электрического сигнала в единицы интенсивности светового потока не имеют смысла. Тенденция к представлению аналитического сигнала в электрических единицах является общей для аналитической химии, независимо от природы процессов и явлений, проявляющихся в характере функциональной зависимости величины аналитического сигнала от концентрации аналита. Это позволяет унифицировать подходы к регистрации, обработке и представлению аналитической информации.

Приняв концепцию характеристических свойств, можно проследить основные направления развития аналитической химии и четкую границу между «аналитической химией» и «химическим анализом» (рис. В1). В представленной на рисунке схеме пунктирной линией обозначена условная граница между аналитической химией и химическим анализом.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия как наука развивается в двух основных направлениях. С одной стороны, идет постоянный поиск процессов и явлений, в которых обеспечивается проявление индивидуальных характеристических свойств, позволяю-

щих максимально избирательно определять минимальные количества веществ. С другой — постоянно идет поиск новых возможностей для разделения веществ, их концентрирования и выделения в удобных для последующего определения химических формах, агрегатных и фазовых состояниях.

Почему существует необходимость в параллельном развитии методов определения и методов разделения? Существует по крайней мере две основных причины этого. Одна из них заключается в том, что возможности создания простых и доступных методов непосредственного определения аналитов в объекте анализа близки к исчерпанию. Каждый новый шаг на этом пути дается за счет усложнения методов и соответствующего удорожания аналитических приборов. Вторая причина связана с недостаточной характеристичностью индивидуальных свойств многих аналитов для создания методов их непосредственного определения в объектах анализа. Так, если атомные спектры настолько характеристичны, что большинство задач элементного анализа может быть решено без предварительного отделения аналитов от сопутствующих примесей, то широкополосные молекулярные спектры обычно взаимно перекрываются, и для анализа на молекулярном уровне более предпочтительными оказываются гибридные методы, обеспечивающие дополнительную селективность определения аналитов за счет их предварительного разделения. Говоря о вышеупоминавшихся гибридных методах, необходимо отметить, что в англоязычной и русскоязычной литературе понятие «гибридные» имеет разный смысл. Английский аналог этого термина “Hy-phenated” буквально переводится, как «пишущийся через дефис», то есть подчеркивает сложное словообразование, как минимум, из двух корней. В русскоязычной литературе, согласно изначальной идее академика Ю. А. Золотова, впервые предложившего этот термин, его смысл — объединяющий методы разделения и определения. В авторской формулировке: «Гибридные методы анализа сочетают выделение (концентрирование) компонентов смеси и их количественное определение». Англоязычным содержанием термина «гибридный» можно объяснить тот факт, что в вышеупоминавшемся общеевропейском учебнике гибридные методы по критерию сложности оказались объединенными в один раздел с проблемами миниатюризации аналитических систем и контроля технологических процессов, что уже совсем алогично. Исходя из схемы, представленной на рисунке В1, в предлагаемом учебнике гибридные методы выделены в самостоятельный раздел, помещенный во втором томе — вместе с методами разделения как основой гибридных методов. В этом проявляется еще одна специфическая особенность учебника. Наконец, это первый учебник аналитической химии, в котором четко проводится грань между наукой «аналитическая химия» и ее прикладными аспектами, объединенными общим понятием «химический анализ».

Говоря о границе между аналитической химией и химическим анализом, условно обозначенной на рисунке В1 пунктирной линией, необходимо определить такие важнейшие понятия, как метод и методика. *Метод* (в аналитическом понимании) — это совокупность близких по природе химических, физико-химических и (или) физических принципов получения информации о химическом составе объектов материального мира. *Методика* — перечень аналитических процедур с указанием порядка, правил и средств их выполнения при проведении химических анализов конкретных объектов на принципах какого-либо метода анализа. В рамках аналитической химии-науки создаются аналитические методы, то есть производится поиск новых характеристических свойств и устанавливается характер

функциональной зависимости величины аналитического сигнала от концентрации. Методики химического анализа создаются на стыке методов аналитической химии и правил выполнения химических анализов, относящихся к компетенции химической метрологии, которая может рассматриваться, с одной стороны, в качестве одного из разделов химического анализа, а с другой — в качестве раздела метрологии: науки об измерениях вообще.

Согласно логике представленной на рисунке В1 схемы взаимосвязи разделов аналитической химии, проблемы химической метрологии включены в третий том этого учебника, посвященный химическому анализу и, в частности, рассмотрению принципов разработки методик химического анализа. В том же томе будут представлены сведения о специфике химического анализа в зависимости от того, выполняется он дискретно или непрерывно, о математических приемах фильтрации и сглаживания аналитических сигналов в последнем случае и, наконец, о специальных приемах обработки и получения аналитической информации, которые объединены понятием хеометрики.

Открываемый настоящим введением, первый том посвящен методам непосредственного обнаружения и определения веществ по присущим им характеристическим свойствам (левая ветвь развития аналитической химии на рисунке В1). При этом рассматриваемые методы объединены в группы в зависимости от природы характеристических свойств, лежащих в их основе.

При рассмотрении методов анализа основное внимание будет сосредоточено на общих закономерностях, лежащих в их основе, и на принципиальных схемах осуществления аналитических процессов, вызывающих проявление характеристических свойств и создающих условия для измерения величины аналитического сигнала. При этом не предполагается оценка методов с метрологических позиций, так как метрологические характеристики строго приложимы только к методикам анализа конкретных объектов.

Часть первая

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ КАК ИСТОЧНИК АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

1.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ

В соответствии с общей схемой систематизации методов обнаружения и определения веществ, к группе химических относятся методы, объединенные общим приемом проявления характеристических свойств аналитов в результате протекания химических реакций в растворах. В химических методах анализа для получения аналитической информации применяются все основные типы химических реакций, протекающих в растворах:

- › реакции с переносом протонов — кислотно-основные;
- › реакции с переносом электронов — окислительно-восстановительные;
- › реакции комплексообразования;
- › реакции образования малорастворимых соединений.

Используемые в химических методах реакции называют аналитическими, потому что с их помощью можно непосредственно или опосредованно провести идентификацию и (или) количественное определение аналитов. Аналитическая реакция должна приводить к таким изменениям в системе, которые можно надежно зарегистрировать либо визуально, либо инструментальными методами с помощью тех или иных приборов. Независимо от типа химической реакции, критериями ее пригодности в химических методах анализа являются полнота и высокая скорость ее протекания. При этом получение достоверной информации обеспечивается созданием оптимальных условий как для протекания самой химической реакции, так и для измерения аналитического сигнала. Сказанное в первую очередь относится к основным, признанным классическими, методам химического анализа: гравиметрии и титриметрии. В гравиметрии характеристичность проявляется в способности аналитов вступать в реакции с образованием малорастворимых соединений с определенным стехиометрическим соотношением аналита и реагента. В титриметрических методах характеристической является способность аналитов к химическим превращениям в растворах при взаимодействии с определенными типами реагентов. В зависимости от природы этих превращений различают титриметрические методы, основанные на кислотно-основных, окислительно- восстано-

вительных реакциях, реакциях комплексообразования и образования малорастворимых соединений.

Для того, чтобы понятие «количественный анализ» приобрело конкретное содержание, необходимо определить величину, принимаемую в химическом анализе за единицу количества вещества.

Моль — количество вещества системы, которое содержит столько определенных условных частиц (УЧ) (атомов, молекул, ионов), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12, то есть $6,022 \cdot 10^{23}$ УЧ.

При использовании термина «моль» эти УЧ должны быть обязательно указаны. Для обозначения количества вещества X используется символ $n(X)$. Эта единица (моль) лежит в основе молярных величин вещества.

Молярная масса M — это масса 1 моля вещества, выраженная в единицах массы, то есть $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, или более часто употребляемая величина — $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, общая масса « n » молей вещества составляет $m = M \cdot n$ г.

Относительная молекулярная масса M_r — средняя масса «формульного» состава соединения, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, отнесенная к $1/12$ массы атома углерода-12, принимаемой в качестве атомной единицы массы. Молярная масса и относительная молекулярная масса численно равны.

Из других характеристик количества вещества необходимо отметить для газообразных соединений — молярный объем V_0 , а для ионных — молярный заряд Q .

V_0 — это объем, занимаемый при нормальных условиях 1 молем газообразного вещества, $22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Q_m — молярный заряд моля однозарядных ионов или электронов, равный постоянной Фарадея $F = 96495 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для z -зарядных частиц $Q_m = F_z \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Химические методы количественного анализа базируются на *законах сохранения массы вещества, постоянства состава и законе эквивалентов*. Согласно *закону сохранения массы*, общая масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции. В первоначальной формулировке М. В. Ломоносова, относящейся к 1748 г., речь шла о сохранении веса. Окончательная формулировка предложена А. Лавуазье в 1789 г.

Закон постоянства состава вещества утверждает: в каждом химическом соединении, независимо от способа его получения, соотношение масс составляющих его элементов является постоянной величиной. Закон постоянства состава был сформулирован Ж. Прустом в начале XIX в. и позднее был экспериментально подтвержден Дальтоном. Тем не менее, и после К. Бертолле высказывал сомнения в его справедливости. Завершил эту дискуссию Н. С. Курнаков в начале XX в. Он показал, что помимо соединений определенного состава, так называемых «дальтоидов», существует широкий класс соединений переменного состава — «бертоллидов». В результате закон постоянства состава вещества перестали принимать как универсальный химический закон, а стали рассматривать только как частный случай более общих закономерностей. Однако этот закон сохранил свое значение для химических методов анализа, в которых в качестве аналитических реакций практически используются только реакции образования дальтоидов. Основой для всех количественных расчетов в аналитической химии является *закон химических эквивалентов*: в химических реакциях элементы или их соединения взаимодействуют друг с другом в строго определенных массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам.

Понятие эквивалента. Под эквивалентом вещества X , обозначаемым $f_{\text{экв}} X(X)$, понимают такую реальную или условную частицу, которая способна в данной реакции присоединять или замещать:

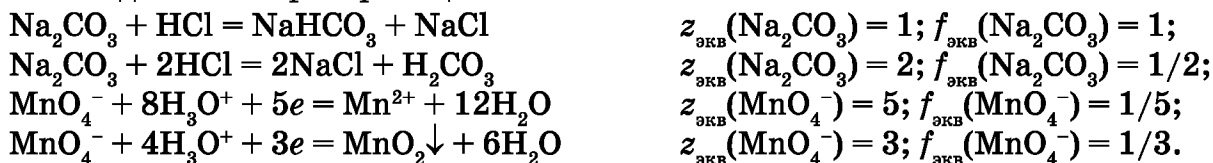
- › один ион водорода в кислотно-основных реакциях;
- › один электрон в окислительно-восстановительных реакциях;
- › один лиганд в реакциях комплексообразования.

При использовании термина «эквивалент» всегда необходимо указывать, к какой конкретной химической реакции он относится, так как эквивалент одного и того же вещества может быть различным в разных химических реакциях. Например, при взаимодействии H_3PO_4 с NaOH в зависимости от образующихся конечных продуктов NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 или Na_3PO_4 эквивалентами являются H_3PO_4 , $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$, $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$, соответственно.

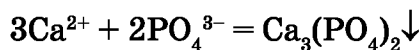
Единицей количества эквивалента вещества является моль эквивалента. Число молей эквивалента, содержащихся в моле вещества, называется *числом эквивалентности* ($z_{\text{экв}}$). Оно равно числу присоединяемых или замещаемых протонов в кислотно-основных реакциях или числу электронов, участвующих в полуреакциях окисления-восстановления. Дополнительной характеристикой является *фактор эквивалентности* вещества в данной реакции, равный обратной величине числа эквивалентности: $f_{\text{экв}} = 1/z_{\text{экв}}$.

Фактор эквивалентности показывает, какая доля условной частицы вещества (атома, иона, молекулы), вступающая в определенную реакцию, эквивалентна по своему действию одному иону водорода, или гидроксид-иону в кислотно-основных реакциях, или одному электрону в реакциях окисления-восстановления. Фактор эквивалентности химического элемента, выступающего в роли центрального атома в реакции комплексообразования, показывает какая доля атома элемента эквивалентна одному лиганду образующегося комплексного соединения.

Сказанное иллюстрируют значения числа эквивалентности и фактора эквивалентности для некоторых реакций:



Число эквивалентности часто совпадает с зарядом (положительным или отрицательным) реагирующей частицы. Например, в реакции



$$z_{\text{экв}}(\text{Ca}^{2+}) = 2, f_{\text{экв}}(\text{Ca}^{2+}) = 1/2; z_{\text{экв}}(\text{PO}_4^{3-}) = 3, f_{\text{экв}}(\text{PO}_4^{3-}) = 1/3.$$

Молярная масса эквивалента вещества X , согласно правилам ИЮПАК обозначаемая как $M(f_{\text{экв}}(X)X)$, равна отношению молярной массы вещества к числу эквивалентности $M(f_{\text{экв}}(X)X) = M(X)/z_{\text{экв}}$ или произведению молярной массы вещества на его фактор эквивалентности $M(f_{\text{экв}}(X)X) = M(X) \cdot f_{\text{экв}}(X)$.

Бытующий взгляд на классические методы анализа как на устаревшие и потерявшие свое значение для современной аналитической химии не отражает реальной ситуации. По сравнению с большинством других методов они обеспечивают получение наиболее точных результатов. Поэтому они сохраняют свою «экологическую нишу» по крайней мере в двух случаях: во-первых, при определении основных компонентов объекта анализа и, во-вторых, при подготовке стандартных

образцов состава для градуировки аналитических приборов, функционирующих на принципах других менее точных методов. Кроме того, титриметрические методы пережили второе рождение после появления множества инструментальных средств фиксации конечных точек титрования и решения проблемы их автоматизации в форме автотитраторов. Но эти новации не изменили общих принципов классических химических методов анализа и лежащие в их основе закономерности, рассматриваемые в последующих разделах.

1.1.2. РАСТВОРЫ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Что такое растворы? Растворами называют гомогенные системы, состав которых в широких пределах можно изменять непрерывно. Таким образом, растворы могут рассматриваться как однородные смеси молекул, атомов или ионов, являющиеся фазами переменного состава. В зависимости от их агрегатного состояния различают жидкие и твердые растворы и газовые смеси. Практически единственно возможным случаем, когда речь идет об аналитических реакциях, являются жидкие растворы, и поэтому во всех случаях упоминания растворов, если это специально не оговаривается, имеются в виду последние. Несмотря на неэквивалентные соотношения растворенного вещества и растворителя, растворы нельзя рассматривать как чисто механические смеси. Более того, по некоторым признакам растворы близки к химическим соединениям. В частности, при растворении веществ всегда поглощается или выделяется тепловая энергия и происходит неаддитивное изменение объема. Во многих случаях при растворении веществ образуются непрочные соединения частиц растворенного вещества с молекулами растворителя — сольваты, а в частном случае водных растворов — гидраты. Гидратная вода иногда настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении последнего из раствора молекулы воды входят в состав его твердой фазы, образуя кристаллогидраты, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Процесс растворения, как правило, обратим, то есть одновременно с растворением — переходом вещества из исходного твердого состояния в растворенное на поверхности еще не растворенного вещества — выделяется какое-то количество молекул уже растворенного вещества, которое увеличивается по мере возрастания концентрации растворенного вещества. Наконец наступает такой момент, когда за единицу времени выделяется в твердую фазу столько же молекул, сколько и растворяется. Отвечающий этому равновесному состоянию раствор называется насыщенным. Он содержит максимально возможное для данного объема растворителя и температуры количество растворенного вещества.

Для априорного выбора растворителя определенных классов веществ до сих пор используется эмпирическое правило: «подобное растворяется в подобном». Сущность этого правила заключается в том, что если у самого растворителя молекулы неполярны или малополярны (например, углеводороды, бензол, эфир), то он будет хорошо растворять вещества с неполярными или малополярными молекулами, хуже — вещества с большей полярностью молекул, и практически не будет растворять вещества ионного типа. Наоборот, растворитель с полярными молекулами (например, вода) будет, как правило, хорошо растворять вещества, образованные полярными молекулами, или имеющие структуру ионных кристаллов.

Интегральной характеристикой полярности молекул растворителя является величина его *диэлектрической проницаемости* (ϵ), которая показывает, во сколько

раз меньше по сравнению с вакуумом ($\epsilon_0 = 1$) притяжение или отталкивание между электрическими зарядами в этой среде. По величине ϵ различают растворители с высокой ($\epsilon > 50$), средней ($\epsilon \sim 12-50$) и низкой ($\epsilon < 12$) диэлектрической проницаемостью. Диэлектрическая проницаемость жидкостей понижается с увеличением температуры. Например, для воды при увеличении температуры от 20°C до 100°C значение ϵ уменьшается с 80,4 до 55,1.

При образовании растворов изменяются свойства не только растворенного вещества, но и растворителя, так как происходит уменьшение концентрации его свободных молекул. Важными следствиями уменьшения концентрации свободных молекул растворителя при образовании растворов являются понижение давления пара, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания. Согласно закону Рауля — Вант-Гоффа, эти изменения в свойствах растворов происходят прямо пропорционально числу растворенных частиц, то есть молярной концентрации растворенного вещества. Однако в случае водных растворов кислот, оснований и солей наблюдается долго не находившее объяснений существенное расхождение между экспериментальными данными и предсказываемыми теорией изменениями вышеперечисленных свойств растворов по отношению к чистой воде.

Теория электролитической диссоциации. В поисках объяснений наблюдаемой аномалии Аррениус сопоставил эффект изменений в свойствах водных растворов кислот, оснований и солей, непропорциональных концентрации растворенных частиц, с тем фактом, что именно эти растворы обладают электрической проводимостью, и выдвинул гипотезу об увеличении числа частиц за счет частичного распада молекул растворенных веществ (кислот, оснований и солей) в воде — гипотезу о диссоциации молекул растворенных веществ. В предложенной им гипотезе распад молекул на ионы Аррениус рассматривал как чисто физический процесс. Возможность взаимодействия растворенного вещества с растворителем при этом даже не обсуждалась.

Принятое в настоящее время понимание процессов диссоциации молекул в растворах стало возможным лишь на основе синтеза гипотезы Аррениуса и химической теории растворов Д. И. Менделеева, в дальнейшем развитой И. А. Каблуковым, согласно которой в водных растворах содержатся не свободные, а гидратированные ионы, причем именно гидратация, а в общем случае — сольватация, и являются основной причиной диссоциации молекул. Такая трактовка процесса диссоциации молекул растворенных веществ в настоящее время является общепринятой. Растворитель вызывает диссоциацию молекул в тем большей степени, чем больше величина его диэлектрической проницаемости, так как, чтобы вызвать распад молекулы растворенного вещества на ионы, энергия их электростатического взаимодействия с диполями молекул растворителя должна превысить энергию химической связи ионов в молекуле. В растворителях менее полярных, чем вода, энергия ион-дипольных взаимодействий оказывается значительно меньше, чем энергия химической связи в молекуле. Поэтому в большинстве малополярных органических растворителей, таких как диэтиловый эфир или тетрахлорид углерода, распад молекул на ионы вообще не происходит. И лишь в незначительной степени ионизация может происходить в растворителях промежуточной полярности, таких, например, как метиловый или этиловый спирт.

Вещества, растворы которых способны проводить электрический ток, получили общее название *электролитов*, а не проводящие электрический ток — *неэлек-*

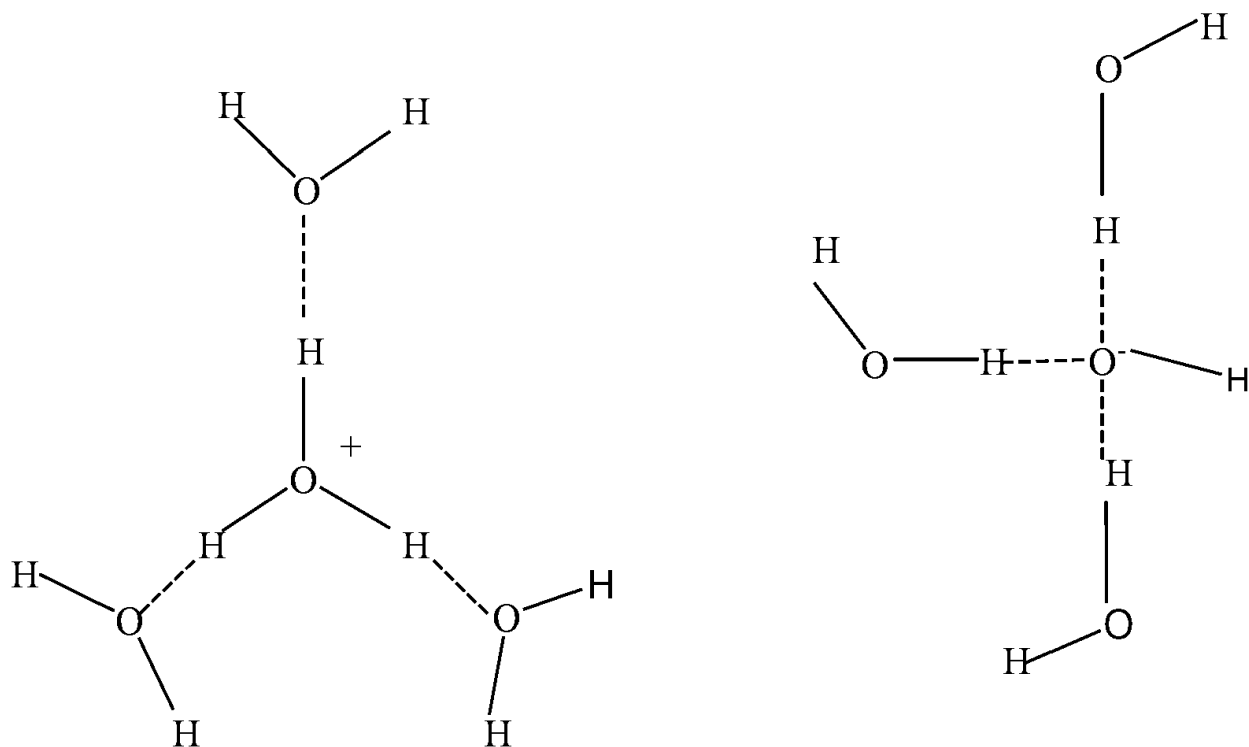


Рис. 1.1
Строение ионов H_3O^+ и OH^-

тролитов. Соответственно, обобщенная теория, объясняющая процесс ионизации молекул в растворе, получила название **теории электролитической диссоциации**. Характер ионов, образующихся при диссоциации электролитов в водных растворах, различен.

Принято считать, что при диссоциации кислот образуются ионы гидроксония (H_3O^+) и соответствующие анионы, а при диссоциации оснований образуются гидроксид-ионы (OH^-) и катионы. При диссоциации солей — соответствующие катионы и анионы. В настоящее время доказано, что протон присутствует в водных растворах как ион H_3O^+ , имеющий пирамидальное строение (рис. 1.1).

В этом соединении центральный атом кислорода связан водородными связями с тремя молекулами воды. Гидроксид-ион присутствует в воде также в форме сложного иона $H_7O_4^-$, поэтому запись реакции диссоциации воды: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ или гидратации протона $H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$ является данью традиционным представлениям. Тем не менее, в дальнейшем тексте учебника, в основном для удобства, будут использованы традиционные представления о существовании в растворах ионов H^+ или H_3O^+ .

Процесс ионизации молекул является обратимым. Количественными характеристиками равновесного состояния процесса электролитической диссоциации являются:

- › **константа диссоциации** — константа равновесия реакции диссоциации;
- › **степень диссоциации (α)** — отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул.

При этом к **сильным электролитам** относятся вещества, которые в водных растворах практически полностью распадаются на ионы, то есть вещества, для которых $\alpha \approx 1$, а к **слабым** — вещества, для которых $\alpha \ll 1$. Степень диссоциации

электролитов зависит от концентрации раствора. При разбавлении раствора равновесие смещается в сторону ионизации, поэтому степень диссоциации электролита при разбавлении раствора увеличивается.

Способы выражения концентрации растворов. Важнейшей аналитической характеристикой растворов является **концентрация** — содержание входящих в раствор компонентов. В аналитической практике используют различные способы выражения концентрации в растворах как аналитов, так и применяемых для их определения реагентов.

Молярная концентрация c — число молей вещества, содержащихся в 1 дм³ (литре) раствора. Имеет размерность моль·л⁻¹ или сокращенно М. Реже используется численно равная ей величина содержания миллимолей в миллилитре раствора.

Молярная концентрация эквивалента $c(f_{\text{экв}} X)$ — число молей эквивалентов вещества X, содержащихся в одном литре раствора. Имеет размерность моль·л⁻¹, как и молярная концентрация.

Моляльная концентрация — число молей вещества в 1 кг растворителя; этот способ выражения концентрации в аналитической химии используется редко.

Массовая концентрация — отношение массы растворенного вещества m_x к объему V . Единица массовой концентрации — кг·л⁻¹ или кратная ей единица г·мл⁻¹. Последнюю называют **титром Т** и широко используют в титриметрических методах анализа для выражения концентрации стандартного раствора титранта.

Титр по определяемому веществу — масса определяемого (титруемого) вещества в граммах, соответствующая 1 мл стандартного раствора титранта.

Помимо вышеперечисленных широко распространенных способов выражения концентрации существуют и другие, более редко встречающиеся, специфические для аналитической химии способы.

Парциальная доля — отношение числа частей какого-либо компонента к общему числу частей, содержащихся в объекте и выраженных в одинаковых единицах. В зависимости от выбранных единиц различают **молярную (α)**, **массовую (ω)** и **объемную (φ) доли**:

$$\alpha_i = n_i / \sum n; \omega_i = m_i / \sum m; \varphi_i = V_i / \sum V.$$

Массовую долю часто выражают в процентах. Концентрацию раствора в этом случае называют **процентной**.

В случае растворов с процентной концентрацией для перехода к выражению их концентрации в других единицах необходимо знать плотность раствора ρ , равную отношению массы раствора к его объему: $\rho = m/V$, г·см⁻³ (г·мл⁻¹).

Так, масса m вещества А, содержащаяся в растворе с процентной концентрацией $\omega_A\%$ объемом V_A (мл) плотностью ρ , составит

$$m_A = \omega_A \cdot \rho \cdot V_A / 100, \text{ г.}$$

Отсюда титр этого раствора будет равен

$$T_A = \omega_A \cdot \rho \cdot V_A / 100 \quad V_A = \omega_A \cdot \rho / 100, \text{ г·мл}^{-1}.$$

Для выражения микроконцентраций аналитов в объектах анализа, особенно в англоязычной и научной литературе, используются массовые или объемные соотношения, выраженные в числе частей аналита в единицах массы или объема аналита на определенное число массовых или объемных частей матрицы:

- › *ppm* — одна часть на миллион частей;
- › *ppb* — одна часть на миллиард;
- › *ppt* — одна часть на триллион.

При отсутствии дополнительных уточнений имеются в виду массовые соотношения. В случае объемных соотношений указывается *ppmV* и т. п. Эти единицы связаны с соответствующими массовыми или объемными долями соотношениями: $ppm = \omega \cdot 10^6$; $ppb = \omega \cdot 10^9$; $ppt = \omega \cdot 10^{12}$; $ppmV = \phi \cdot 10^6$ и т. п.

Кроме перечисленных выше единиц существует специальная единица выражения активности ионов гидроксония, так называемый «водородный показатель»:

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

По аналогии с *pH* часто используют единицу

$$pX = -\lg a_{X^{\pm}},$$

где *X* — ион или электрон без указания знака величины заряда.

Термодинамическая характеристика растворов. Термодинамической характеристикой растворов, заменяющей концентрацию, является активность. При создании концепции активности ее автор, Н. Дж. Льюис, исходил из понятия «идеальная система». Для газа это — идеальный газ, где отсутствуют любые взаимодействия, кроме упругих соударений, для раствора — идеальный (совершенный) раствор, где энергии взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества между собой и друг с другом одинаковы. Присутствие каждого компонента в системе характеризуется величиной химического потенциала. Для идеальной системы химический потенциал компонента связан с активностью компонента раствора следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i.$$

При использовании активности вместо концентрации все уравнения для описания термодинамических свойств растворов, а также их графическое отображение сохраняют свой относительно простой вид (прямая пропорциональность, линейные зависимости), свойственный идеальным системам.

Поскольку величина, стоящая под знаком логарифма, должна быть безразмерна, то либо коэффициентам активности, когда концентрация выражена в единицах определенной размерности, приписывают «обратную» размерность ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ и т. п.), либо принимают, что коэффициент активности безразмерен, а концентрация отнесена к единичной концентрации той же размерности.

1.1.3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРЕ

В основе любой химической реакции лежит изменение свободной энергии системы (энергии Гиббса или изобарно-изотермического потенциала):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH и ΔS — соответствующие изменения энтальпии и энтропии системы.

Если в реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ продукты реакции (C, D) обладают меньшим запасом свободной энергии, чем исходные компоненты (A, B), то химическая реакция самопроизвольно идет в сторону образования конечных продуктов ($\Delta G < 0$). В противном случае для того, чтобы реакция пошла, ей необходимо сообщить до-

полнительную энергию ($\Delta G > 0$). Таким образом, изменение энергии Гиббса реакции можно считать движущей силой химической реакции, то есть мерой химического сродства.

В системе, включающей несколько находящихся в растворе компонентов, претерпевающих взаимные превращения, последние происходят до тех пор, пока система не достигнет состояния равновесия, при котором концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции будут оставаться неизменными во времени. При этом если система является однородной по фазовому составу, то есть как реагирующие вещества, так и продукты реакции находятся в растворенном состоянии, то соответственно устанавливается **гомогенное равновесие**. Если система включает несколько сосуществующих фаз, например, помимо растворенных реагирующих веществ присутствует образовавшийся в результате их взаимодействия осадок, в системе устанавливается **гетерогенное равновесие**. Состояние химического равновесия в системе характеризуется неизменностью ее свободной энергии и других термодинамических характеристик, то есть $\Delta G = 0$. Это — единственное при данных условиях (T, P) устойчивое состояние данной системы. Соответствующие этому состоянию значения активностей компонентов системы являются равновесными (что отмечено звездочками). Их алгебраическое произведение представляет собой термодинамическую константу равновесия K_p^o . Для обратимой химической реакции: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$:

$$K_p^o = \frac{a_C^{*c} a_D^{*d}}{a_A^{*a} a_B^{*b}},$$

где a^* — равновесное значение активностей компонентов системы. Данное уравнение является выражением **термодинамического закона действующих масс**. В рассматриваемом случае действующие массы выражены через активности компонентов. Однако правомочным также является выражение константы равновесия (K_c) через равновесные концентрации $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

В этом случае речь идет о **концентрационной константе равновесия**. Значение константы равновесия характеризует полноту протекания реакций. При наличии побочных реакций, протекающих с участием компонентов основной аналитической реакции, состояние равновесия характеризуется с помощью **условных констант равновесия** K' , которые учитывают влияние на равновесие побочных реакций и справедливы только для конкретных условий (с изменением состава раствора они могут изменяться).

Для рассматриваемого случая одновременного протекания основной и побочных реакций в общем виде условная константа равновесия имеет вид:

$$K_p' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b},$$

где c_A, c_B — суммарные равновесные концентрации всех форм исходных компонентов основной реакции, не связанных в ее продукты; c_C и c_D — суммарные равновесные концентрации всех форм продуктов реакции, содержащих компоненты C и D , соответственно.

Если отношение равновесных концентраций химических форм участвующих в реакции компонентов к их суммарным равновесным концентрациям во всех фор-

мах выразить через молярные доли, то приходим к зависимости между условными и концентрационными константами.

$$K'_p = \frac{[C]^c \alpha_A^a [D]^d \alpha_B^b}{[A]^a \alpha_C^c [B]^b \alpha_D^d} = \frac{[C]^c [D]^d \alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d [A]^a [B]^b} = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d},$$

где α_A и α_B — молярные доли реакционных форм исходных компонентов А и В реакции, α_C и α_D — молярные доли форм продуктов реакции С и D.

Из всех возможных форм выражения констант равновесия наиболее строгими характеристиками химических реакций в растворах являются термодинамические константы, и обычно их величины приводятся в справочной литературе. Зная K^0 , можно вычислить концентрационные константы при наличии априорной информации о величинах коэффициентов активности компонентов реакции. Знание величины константы равновесия позволяет приблизительно оценить глубину протекания реакции. Если $K^0 \gg 1$, то реакция в основном протекает с образованием продуктов реакции, а если $K^0 \ll 1$, то их выход незначителен. Общим приемом повышения полноты протекания реакции в сторону образования конечных продуктов является добавление в систему вещества или веществ, взаимодействующих с ними, или их выведение из реакционной среды, что, как правило, производится при образовании газообразных конечных продуктов. Условная константа равновесия при этом увеличивается, обеспечивая более полное протекание аналитической реакции.

Для того, чтобы рассчитать компонентный состав системы в условиях равновесия, недостаточно знать константы равновесия. Необходимо учитывать условия материального баланса и электронейтральности. Под условием *материального баланса* понимают неизменность содержания определенного вида атомов (или групп атомов) в процессе химического превращения веществ в изолированной системе. Например, в растворе комплексного соединения ML_n наряду с ним существуют ионы М, ионы или молекулы лиганда L и комплексные частицы ML_1, ML_2, \dots, ML_n ; условия материального баланса будут выражаться уравнениями:

$$c_M = [M] + \sum_{i=1}^{i=n} [ML_i] \text{ и } c_L = [L] + \sum_{i=1}^{i=n} i[ML_i],$$

где c_M и c_L — общие аналитические концентрации М и L во всех химических формах, моль·л⁻¹; [M], $[ML_i]$ и [L] — равновесные концентрации комплексов ML_i , компонентов М и L, моль·л⁻¹.

Если равновесные концентрации сосуществующих в растворе комплексных частиц ML_i выразить через их общие константы устойчивости комплексов β_i^L , получим выражения условий материального баланса для М и L:

$$c_M = [M](1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i^L [L]^i), \quad (1.1)$$

$$c_L = [L] + [M] \sum_{i=1}^{i=n} i \beta_i^L [L]^i, \quad (1.2)$$

где $\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$.

Из уравнения (1.1) следует, что молярная доля отдельной комплексной формы $[ML_i]$ от суммарной равновесной концентрации всех частиц, содержащих ион металла М, составит:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{c_M} = \frac{\beta_i^L [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i^L [L]^i}. \quad (1.3)$$

При этом если $\alpha_M = \alpha_0 = [M]/c_M$, то $\alpha_0 + \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i = 1$.

Сущность *условия электронейтральности* состоит в том, что раствор, содержащий различные ионы, всегда должен оставаться электронейтральным. При этом учитывается каждый вид ионов, присутствующих в растворе, в том числе и не принимающих непосредственного участия в рассматриваемой реакции. Условие электронейтральности имеет вид:

$$\sum c_i z_i = 0,$$

где c_i и z_i — концентрации и заряды каждого из i -ионов, присутствующих в растворе.

Атомы, молекулы или ионы, образующие в результате реакции химическое соединение, входят в него в определенных соотношениях, называемых стехиометрическими. Соответственно, между реагирующими веществами и продуктами реакции в состоянии равновесия также устанавливаются стехиометрические соотношения. Например, в реакции $aA + bB = cC + dD$, где « a » условных частиц вещества А реагирует с « b » условными частицами вещества В с образованием « c » частиц вещества С и « d » частиц вещества D, одна частица вещества А по возможности при соединении реагирующих с ней частиц вещества В стехиометрична b/a частицам последнего, а частица вещества В стехиометрична a/b частицам вещества А. Коэффициенты a, b, c, d называются стехиометрическими коэффициентами.

В химических реакциях стехиометрические отношения между реагирующими веществами проявляются в соотношении их количеств « n » в молях, способных прореагировать друг с другом:

$$n(A):n(B) = a:b.$$

1.1.4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Термодинамика позволяет ответить на вопрос, в каком направлении и почему протекает химическая реакция в зависимости от того, как в ходе реакции изменяется свободная энергия системы. Но далеко не всегда термодинамические данные являются надежным гарантом протекания той или иной химической реакции. Дополнительно необходимы сведения о кинетике химической реакции. Скорость протекания химической реакции также можно рассматривать как один из видов проявления характеристических свойств реагирующих веществ. Например, комплексный ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ может существовать в слабокислых водных растворах только потому, что в реакции $[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_3O^+ \leftrightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_3$ равновесие достигается за несколько дней, хотя из значения константы равновесия этой реакции ($K \approx 10^{35}$) следовало бы ожидать немедленного разрушения аммиачного комплекса Co(III). Такие соединения (комплексы) называют инертными. Кинети-

ка помимо количественных закономерностей для оценки времени, необходимого для завершения реакции, позволяет установить механизм химических превращений реагирующих веществ. И, что особенно важно с точки зрения аналитических следствий, закономерности кинетики химических реакций позволяют установить связь между концентрациями реагирующих веществ и скоростью реакции.

Скорость химической реакции определяется, как изменение концентрации любого из реагирующих или образующихся в результате реакции веществ в единицу времени. Скорость обратимой химической реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ выражается как:

$$v = \frac{dc_i}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt},$$

где v — скорость реакции, c_i — концентрация одного из веществ, участвующих в реакции или образующихся в результате ее протекания.

Для протекания элементарного акта рассматриваемой реакции необходимо одновременное участие « a » частиц вещества А и « b » частиц вещества В. Число частиц, вступающих во взаимодействие в элементарном акте, характеризует «молекулярность реакции». В зависимости от числа взаимодействующих частиц реакция может быть моно-, би- и тримолекулярной. Наиболее распространены в природе бимолекулярные реакции, так как вероятность столкновения двух молекул является максимальной, а мономолекулярные реакции относятся к частному случаю химически неустойчивых соединений.

Согласно Закону действующих масс, **скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных числу частиц данного вещества, участвующих в элементарном акте:**

$$v = k[A]^a[B]^b,$$

где k — константа скорости реакции.

Показатели степени в приведенном уравнении характеризуют **порядок реакции** по соответствующему реагенту, называемый иногда **частным порядком** в отличие от **общего порядка реакции**, равного сумме показателей степеней концентраций всех реагентов, участвующих в реакции, то есть числу всех частиц, участвующих в одном элементарном акте. Таким образом, a — порядок данной реакции по веществу А, b — порядок реакции по веществу В, $(a + b)$ — общий порядок реакции.

Порядок реакции имеет разный смысл для простых и сложных реакций. В первом случае порядок реакции равен числу частиц, участвующих в элементарном акте. Он всегда положителен и целочисленен. В сложных реакциях, представляющих собой ряд последовательных стадий, порядок суммарной реакции обычно определяется порядком скорость-определяющей стадии. Поэтому частные порядки сложных реакций могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами. В самом общем случае порядок сложных реакций может быть как целочисленным, так и дробным, переменным и даже отрицательным. Выяснение порядка сложных реакций требует изучения механизма химической реакции. Соответствующие им сложные функциональные зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ не представляют практического интереса для аналитической химии.

Для аналитических целей наиболее интересны реакции первого порядка, когда $v = k[A]$.

В реакции $aA + bB = cC + dD$ к псевдопервому порядку по веществу А можно прийти, задавая по условиям эксперимента избыток реагента В. Тогда для этой реакции $v = k'[A]$, где $k' = k[B]^b$ — константа скорости реакции псевдопервого порядка по веществу А.

С позиции кинетики химических реакций состояние равновесия характеризуется равенством скоростей прямых и обратных реакций. В случае простых реакций скорость прямой и обратной реакции v_+ и v_- , соответственно, равны:

$$v_+ = k_1[A]^a[B]^b, \quad v_- = k_{-1}[C]^c[D]^d,$$

где k_1 и k_{-1} — константы скоростей прямой и обратной реакций.

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_{-1}[C]^c[D]^d.$$

Отсюда следует выражение для константы равновесия химической реакции:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}.$$

В отличие от выражения для константы равновесия согласно термодинамическому закону действующих масс, в данном случае в него входят значения равновесных концентраций реагирующих и образующихся веществ. Возможность подстановки величин активностей компонентов в выражение для кинетической константы равновесия реакции остается предметом дискуссии физико-химиков.

1.1.5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОТЕКАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Влияние температуры. Влияние температуры на химические реакции может проявляться в смещении равновесия реакции, как в сторону ее продуктов, так и в сторону исходных веществ в зависимости от теплового эффекта реакции ΔH . Направление смещения равновесия при изменении температуры определяется знаком теплового эффекта реакции, а степень смещения равновесия — его величиной ($\pm \Delta H$). Повышение температуры в случае экзотермических реакций препятствует их протеканию и смещает равновесие в сторону исходных веществ. В случае эндотермических реакций при повышении температуры наблюдается противоположный эффект — смещение равновесия в сторону продуктов реакции. Понижение температуры соответственно вызывает обратные эффекты — интенсифицирует экзотермические реакции и препятствует протеканию эндотермических. Количественно влияние температуры на величину константы равновесия описывается соотношением:

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}.$$

Температура влияет и на скорость протекания химических реакций. В большинстве случаев при повышении температуры скорость реакций возрастает. По эмпирическому правилу Вант-Гоффа при увеличении температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается в 2–4 раза. При этом влияние температуры на величину константы равновесия проявляется в меньшей степени, так как изменяются константы скорости как прямой, так и обратной реакции. Есть еще одно проявление опосредованного влияния температуры на химические реакции,

на которое редко обращают внимание. Это влияние, вызванное изменением плотности растворителей при изменении температуры. Так, в наиболее общем случае водных растворов, при приготовлении растворов с учетом массы взятой для приготовления раствора воды необходимо принимать во внимание изменение плотности воды от максимального значения $1,00 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ при 4°C до $0,958 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ при 100°C . При этом изменение плотности достигает 4%. Но даже при 50°C плотность уменьшается до $0,983 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, то есть почти на 2%. Такие изменения могут оказаться значимыми при приготовлении растворов для выполнения прецизионных анализов, требующих максимальной точности, таких, например, как определение основного компонента в образцах благородных металлов или, в общем случае, при проверке качества стандартных образцов.

Влияние растворителя. Как уже отмечалось выше, реагирующие ионы в растворах находятся в сольватированном состоянии, и в большинстве случаев химические реакции сопровождаются изменением их сольватной оболочки. В результате процессов сольватации, и особенно сольволиза, растворитель всегда участвует в побочных химических реакциях, которые во многих случаях являются конкурирующими по отношению к аналитической реакции, а в некоторых случаях — сопутствующими ей, например, при диссоциации кислот и оснований в водных растворах. В некоторых случаях реакциями сольволиза можно пренебречь, например, при рассмотрении реакций окисления-восстановления, но в большинстве случаев, и особенно при расчете протолитических равновесий, взаимодействие кислот и оснований с растворителем необходимо учитывать.

Наиболее универсальным и обычно применяемым растворителем является вода. Свойства воды как растворителя определяются способностью ее молекул выступать донором или акцептором при образовании водородных связей. Способность к образованию водородных связей у воды выражена особенно сильно потому, что в каждой молекуле имеются два атома водорода и две неподеленные электронные пары, которые могут быть акцепторами атомов водорода. Эти структурные особенности, являющиеся следствием характеристических свойств молекул воды, приводят к тому, что в кристаллической структуре льда каждый атом кислорода окружен четырьмя атомами водорода: двумя связанными ковалентно и двумя мостиковыми водородными связями. При плавлении льда часть водородных связей разрушается, и в жидком состоянии в динамическом равновесии существуют молекулярные ассоциаты, включающие до 100 молекул воды. Отдельные молекулы воды находятся в состоянии постоянного обмена с этими ассоциатами-кластерами. Кластерной структурой объясняются многие аномальные свойства воды, такие как увеличение плотности при таянии льда, высокие значения поверхностного натяжения, удельная теплоемкость и теплота испарения.

Молекулы воды представляют собой диполи. При наличии в воде заряженных ионов последние ориентируют вокруг себя дипольные молекулы воды, образуя «гидратные оболочки». Образование последних вызывается, в основном, ион-дипольными электростатическими взаимодействиями. При этом в случае равенства электрических зарядов наиболее гидратированными оказываются ионы меньших размеров, благодаря большей плотности заряда, ориентирующего диполи воды. Соответственно, многозарядные ионы гидратируются сильнее, чем однозарядные.

Проявляются различия в гидратации катионов и анионов. В случае катионов переходных металлов за счет образования донорно-акцепторной связи с атомом кислорода образуются аквакомплексы стехиометрического состава. Молекулы

воды, входящие в координационную сферу последних, проявляют повышенную склонность к кислотной диссоциации, в результате которой в координационной сфере остается гидроксид-ион. Превращение из аква- в гидроксокомплексы характерно для гексааквакомплексов Al(III) , Co(III) , Fe(III) .

Процесс образования гидроксокомплексов в результате диссоциации молекул воды в аквакомплексах может протекать более глубоко с образованием полимерных молекул. Например, в случае Fe(III) выделено несколько групп полимеров с различным числом атомов железа в полимерной цепи: 3–13, 13–33, 33–100. При этом свойства полимеров каждой группы различны.

В случае гидратации моноатомных анионов небольших размеров, таких как F^- и Cl^- , процесс гидратации сопровождается образованием водородных связей. Водородные связи образуются и при гидратации больших оксоанионов между молекулами воды и атомами кислорода.

Таким образом, процесс гидратации часто является значительно более сложным, чем простые электростатические ион-дипольные взаимодействия. Помимо уже отмеченных ковалентных и водородных связей, в случае присутствия в воде растворенных газообразных веществ, молекулы которых имеют электронную конфигурацию благородных газов, могут образовываться специфические соединения включения — клатраты, имеющие стехиометрическое соотношение между числом молекул газа и воды, несмотря на отсутствие химической связи между ними.

В клатратах образующие их молекулы-гости входят в полости, существующие в пространственной структуре воды. В соединениях включения молекулы-гости и молекулы-хозяева связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Для клатратов благородных газов Ar , Kr и Xe на каждую молекулу газа приходится 6 молекул воды. В случае других газов известны и более сложные образования.

Влияние состава раствора. Практически всегда основная аналитическая реакция, протекающая в растворе, помимо уже рассмотренных процессов взаимодействия с растворителем, осложняется электростатическими ион-ионными взаимодействиями и побочными конкурирующими реакциями. Интегральным параметром, характеризующим влияние электростатических ион-ионных взаимодействий, является ионная сила — I (моль·л⁻¹):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2,$$

где z_i — заряд иона i -того типа, n — число ионов различных типов, c_i — их концентрация в растворе. Влияние ионной силы раствора на активность присутствующих в нем ионов позволяет учесть теория растворов электролитов Дебая — Хюккеля, согласно которой:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \approx -0,509 z_i^2 \sqrt{I},$$

где γ_i — коэффициент активности i -того иона, A — константа. Это уравнение справедливо при $c \leq 0,01$ моль·л⁻¹, и поэтому называется предельным уравнением Дебая — Хюккеля.

При высоких концентрациях характер зависимости коэффициентов активности от ионной силы раствора существенно усложняется. В диапазоне концентраций, соответствующих $0,01 < I < 0,1$ М:

$$\lg \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}},$$

где в дополнение к A вводится константа B , также зависящая от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя. Для воды при 25°C $A \approx 0,5$, $B \approx 0,33 \cdot 10^8$. Величина эмпирической константы « a » зависит от размеров ионов и характеризует среднее расстояние сближения сольватированных ионов при допущении, что они являются жесткими сферами. В среднем для водных растворов « a » равно $(3-4) \cdot 10^{-8}$ см, а соответственно, произведение aB в этом случае близко к единице. Отсюда для водных растворов:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

При больших значениях ионной силы раствора ($0,1 \leq I \leq 0,5$) коэффициенты активности ионов вычисляют по уравнению Дэвиса:

$$\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right).$$

Посторонние ионы, присутствующие в растворе, могут оказывать влияние не только за счет электростатических взаимодействий, учитываемых величиной ионной силы раствора. Они могут участвовать в побочных реакциях. Химические реакции называют побочными, когда компоненты основной аналитической реакции одновременно взаимодействуют и с посторонними веществами, содержащимися в растворе. При этом если в побочных реакциях участвуют исходные компоненты аналитической реакции, то полнота ее протекания уменьшается, а если участвуют продукты реакции — увеличивается. Побочные реакции могут приводить к связыванию в нереакционноспособные формы определенной доли реагирующих веществ и тем самым уменьшать полноту протекания основной реакции (уменьшается выход продукта реакции). Для учета этих специфических влияний необходимо принимать во внимание все виды ионов, присутствующих в растворе. Если в реакции комплексообразования $M + L \leftrightarrow ML$ продукт реакции ML взаимодействует с присутствующим в растворе посторонним компонентом L_1 с образованием смешанного комплекса MLL_1 ($ML + L_1 \leftrightarrow MLL_1$), то равновесие основной реакции смещается в сторону продукта ML и полнота протекания реакции увеличивается. Такие реакции протекают, в частности, при взаимодействии катионов металлов с комплексоными в присутствии третьих компонентов (OH^- , H_2O_2 , NH_3 и т. п.). Для большинства ионов металлов характерно образование смешанных гидроксокомплексонатов MOHL , особенно сильно этот эффект проявляется у ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Tl^{3+} . Другим примером является осаждение ионов серебра хлорид-ионами в аммиачном растворе, где кроме аналитической реакции $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}$ могут протекать и побочные реакции ионов Ag^+ как с избытком Cl^- -ионов, так и с молекулами аммиака:



Образующиеся комплексные ионы связывают часть ионов серебра в нереакционноспособные формы и препятствуют полноте образования осадка AgCl .

Существенное увеличение полноты протекания реакции слабых кислот со щелочью происходит в присутствии некоторых катионов металлов, которые с анионами этих кислот образуют устойчивые комплексы или осадки. Например, при проведении реакции со щелочью таких кислот, как $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_3PO_4 присутствие в растворе ионов Ce^{3+} настолько сильно смещает равновесие, что по существу, «превращает» эти слабые кислоты в сильные. Взаимное влияние аналитической реакции и побоч-

ной может иметь свою специфику, которую нельзя учесть при отсутствии априорной информации о характере этой специфики. Среди побочных реакций, особенно при окислительно-восстановительных процессах, в частности, встречаются так называемые индуцированные сопряженные реакции, которые в отсутствие основной реакции не происходят. Например, при окислении Fe(II) перманганатом калия в среде HCl кроме основной реакции окисления Fe(II) до Fe(III) протекает индуцируемая сопряженная реакция окисления хлорид-ионов перманганатом калия, которая в отсутствие основной реакции между Fe(II) и ионами MnO_4^- не происходит.

Из факторов, характеризующих состав раствора, наиболее существенна кислотность среды, от которой зависят как химические формы существования аналитов в растворе, так и направленность аналитических процессов. От кислотности раствора зависит состояние многих ионов. Например, ионы хрома (VI) в кислой среде существуют в виде $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а в щелочной — в виде CrO_4^{2-} . В наиболее общем случае кислотность влияет на формы существования в водных растворах ионов переходных металлов. На примере ионов Fe(III) уже говорилось об их возможных гидролитических превращениях, для предотвращения которых необходимо повышение кислотности раствора. Гидроксиды некоторых металлов (Al, Cr, Sn, Pb, Zn и др.) обладают амфотерными свойствами, то есть в зависимости от кислотности среды ведут себя либо как кислоты, либо как основания.

Очень существенно кислотность среды влияет на протекание окислительно-восстановительных реакций. Ионы MnO_4^- проявляют наибольшую окислительную способность в сильноокислой среде и наименьшую — в сильнощелочной. Арсенат-ионы AsO_4^{3-} в кислой среде окисляют иодид-ионы до элементарного I_2 , а в щелочной среде — наоборот, I_2 окисляет AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-} .

Кислотность раствора может существенно влиять и на реакции осаждения за счет протекания побочных реакций протонизации осадителя A^- (если это анион слабой кислоты): $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{HA} + \text{H}_2\text{O}$.

1.2. РЕАКЦИИ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.2.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

Общие представления о кислотах и основаниях. Современные представления о кислотно-основных свойствах веществ и кислотно-основных равновесиях основаны на протонной (протолитической) теории кислот и оснований, предложенной Бренстедом и Лоури. Согласно протолитической теории, кислотой называют вещество, являющееся донором протонов, то есть способное отдавать протоны другому веществу. Основание, напротив, является акцептором протонов, то есть веществом, способным принимать протоны. Кислотно-основное, или протолитическое, взаимодействие состоит в обратимом переносе протона от молекулы кислоты к молекуле основания. При этом кислота, потеряв протон, превращается в сопряженное с ней основание, а основание, приняв протон, становится сопряженной кислотой:



где HA — исходная кислота, B — взаимодействующее с ней основание, BH — сопряженная с B кислота, A — сопряженное с HA основание.

Сосуществование двух сопряженных кислотно-основных пар и составляет сущность кислотно-основного равновесия.

При изложении теории электролитической диссоциации Аррениус впервые развил представления о кислотах как о веществах, молекулы которых распадаются в водных растворах с образованием ионов водорода. Однако его теория, не учитывающая никаких химических взаимодействий растворенного вещества с растворителем, послужила только стимулом для разработки других теорий, в частности теории Бренстеда и Лоури.

Г. Н. Льюис и М. И. Усанович предложили апротонные теории, не связывающие кислотные свойства веществ с обязательным присутствием в их составе ионов водорода. По теории Льюиса, к кислотно-основным взаимодействиям относятся все реакции комплексообразования, основанные на возникновении донорно-акцепторной связи. Согласно Льюису, кислоты — это вещества, способные при образовании ковалентной связи принимать пару электронов (выступать в роли акцепторов пары электронов), а основания — ее отдавать (то есть быть донорами пары электронов).

Теорию Льюиса в 1963 г. существенно дополнил и развил Р. Г. Пирсон. В отличие от Льюиса, который считал важнейшим положением своей теории появление ковалентной связи при образовании кислотно-основного комплекса, Пирсон рассматривает и другие типы взаимодействий между электрофильными и нуклеофильными частицами, вплоть до образования электростатических ионных связей. По его представлениям, к кислотно-основным реакциям относятся реакции образования электростатически заряженных комплексов (катионных и анионных) и формирования кристаллической решетки солей. По теории Пирсона, все кислоты и основания делятся на жесткие и мягкие. При этом жесткими называют соединения, имеющие молекулы с реакционноспособными центрами, обладающими малodeформируемой электронной структурой. Ими могут быть соединения, образованные атомами с высокой электроотрицательностью, такими как N, O и F (жесткие основания): F^- , OH^- , O^{2-} , NH_3 , N_2H_4 , CH_3COO^- , PO_4^{3-} и т. п., или катионы с большим зарядом (жесткие кислоты): Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и т. п. Мягкие соединения, наоборот, имеют легкодеформируемую электронную структуру и высокую поляризуемость: мягкие кислоты Cu^+ , Ag^+ , Cr^0 , Fe^0 , Pt^{2+} , I_2 , BH_3 и т. п.; мягкие основания: Br^- , S^{2-} , H^- , CO, R_2S , ароматические соединения и т. п. Жесткость и мягкость являются характеристиками, определяющими термодинамическую стабильность соединений, образующихся при их взаимодействии. Жесткие кислоты в образовании соединений предпочитают отдавать жестким основаниям. Аналогично комбинируются мягкие кислоты и мягкие основания. Теория Пирсона оказалась полезной для априорной оценки на качественном уровне относительной стабильности образующихся продуктов химических реакций.

Все предыдущие теории кислот и оснований были обобщены в теории, предложенной Усановичем. Согласно этой теории, кислотами являются вещества, отдающие в химических реакциях катионы или принимающие анионы и (или) электроны. Соответственно, основаниями являются вещества, способные отдавать анионы (электроны) и принимать катионы. Одним из главных практических следствий теории Усановича явилось установление взаимосвязи между природой центрального иона и силой кислоты. Сила кислоты увеличивается по мере увеличения силы, отталкивающей протон в группе OH от положительного центрального иона. В пределах одного периода Периодической системы сила кислоты растет с увеличением за-

ряда и уменьшением радиуса центрального иона: $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$. Аналогично в пределах одной группы элементов: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4$.

Ограниченный интерес к теориям Льюиса, Пирсона и Усановича в аналитической химии объясняется тем, что с их помощью трудно объяснить кислотные свойства обычных протонсодержащих кислот и практически невозможен расчет кислотно-основных равновесий в аналитической химии. Поэтому в аналитической химии общепринятой и наиболее востребованной оказалась протолитическая теория Н. Бренстеда и Т. Лоури. Эта теория устанавливает количественные закономерности, характеризующие диссоциацию кислот и оснований в различных растворителях, и учитывает не только физические, но и химические факторы, влияющие на эти процессы.

Молекулы многих веществ, обладающие кислотно-основными свойствами, в зависимости от условий могут проявлять свойства как доноров, так и акцепторов протонов (H_2O , HCO_3^- , H_2PO_4^- и т. п.). Вещества, проявляющие двойственный характер по отношению к протонам, называют **амфипротными**, или **амфолитами**.

Растворители и их влияние на кислотно-основные равновесия. С позиции кислотно-основных равновесий растворители классифицируют по способности к взаимодействию с протонами. По этому признаку растворители делятся на апротонные и протолитические. Молекулы апротонных растворителей (бензол, толуол и т. п.) не способны отдавать или принимать протоны при растворении в них веществ. Растворенные в апротонных растворителях кислоты и основания не способны к диссоциации.

Протолитические растворители подразделяются на **протогенные**, **протофильные** и **амфипротные**.

Протогенные (кислотные) растворители — это вещества, молекулы которых малосклонны к присоединению протонов, но легко их отдают. В таких растворителях легко диссоциируют основания, а диссоциация кислот незначительна. Примерами таких растворителей являются безводные карбоновые кислоты — муравьиная, масляная, уксусная.

Молекулы протофильных (основных) растворителей легко присоединяют протоны. В таких растворителях диссоциация кислот усиливается. Среди таких растворителей наиболее известны пиридин и гидразин.

Молекулы амфипротных (амфотерных) растворителей могут как присоединять, так и отдавать протоны в зависимости от кислотно-основных свойств растворяемых веществ. В эту группу входит большое число растворителей (вода, метанол, этанол, фенолы), в которых диссоциируют как кислоты, так и основания. Большинство применяемых в химическом анализе растворителей, и в первую очередь вода, носят амфипротный характер и поэтому подвергаются автопротолизу, то есть самоионизации, по реакции:



В образовавшейся при автопротолизе паре ионов катион H_2L^+ называется ионом *лиония* (сольватированный протон), а анион L^- — ионом *лиата*.

Степень ионизации чистого амфипротного растворителя характеризуется константой автопротолиза K_L^o :

$$K_L^o = a_{\text{H}_2\text{L}^+} a_{\text{L}^-},$$

где $a_{\text{H}_2\text{L}^+}$ и a_{L^-} — активности ионов лиония и лиата.

В случае воды константа автопротолиза соответствует уравнению

$$K_W = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

Для крайне разбавленных растворов справедливо выражение $K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, которое называется **ионным произведением воды**.

Величина K_W , как и любая константа равновесия, зависит от температуры. K_W изменяется от $0,36 \cdot 10^{-14}$ при 10°C до $74 \cdot 10^{-14}$ моль²·л⁻² при 100°C .

Знание температурной зависимости K_W особенно важно для учета влияния автопротолиза на кислотность раствора. Так, при переходе от 18°C до 100°C pH чистой воды изменяется от 7,07 до 6,07.

При взаимодействии с амфипротными растворителями в зависимости от собственных донорно-акцепторных свойств по отношению к протону вещества могут проявлять как кислотные, так и основные свойства.

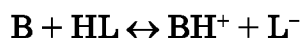
Сопряженная пара кислота — основание существует в амфипротном растворителе HL в состоянии равновесия:



Константу равновесия реакции кислоты с растворителем

$$K_a^o = \frac{a_{\text{H}_2\text{L}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

называют **константой кислотной ионизации**, синонимом которой является термин «константа диссоциации». Аналогично для реакции основания B с растворителем



константу равновесия

$$K_b^o = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{L}^-}}{a_{\text{B}}}$$

называют **константой основной ионизации**.

Для реакции между основанием A^- , сопряженным с кислотой HA, и протонсодержащим растворителем $\text{A}^- + \text{HL} \leftrightarrow \text{HA} + \text{L}^-$ константу основной ионизации можно выразить аналогично

$$K_b^o = \frac{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{L}^-}}{a_{\text{A}^-}}.$$

Константы кислотной и основной ионизации взаимосвязаны. При перемножении константы кислотной ионизации кислоты HA и сопряженного с ней основания A^- получаем константу автопротолиза:

$$K_a^o \cdot K_b^o = a_{\text{H}_2\text{L}^+} \cdot a_{\text{L}^-} = K_L^o.$$

Из приведенного соотношения следует, что чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание. С учетом кислотно-основных равновесий в системе растворенное вещество — амфипротный растворитель сила кислот и оснований в значительной степени определяется природой растворителя.

Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей. Если равновесие реакции (1.4) сдвинуто вправо (случай сильной кислоты HA), в растворе вместо молекул кислоты преимущественно будут присутствовать ионы люния H_2L^+ , которые являются самой сильной кислотой в данном растворителе. Подобные превращения характерны для всех сильных кислот, которые превраща-

ются в них и тем самым выравниваются по силе. Эффект выравнивания силы кислот называют **нивелирующим эффектом растворителя**. Так, в воде минеральные кислоты с $pK_a < 0$, такие как HCl, HBr, HClO_4 , HNO_3 , проявляют практически одинаковые кислотные свойства.

Эффект нивелирования проявляется и в случае сильных оснований ($pK_b < 0$), которые превращаются в самое сильное основание — ион лиата. Влияние растворителя как в случае кислот, так и оснований проявляется в зависимости от силы образующихся ионов лиония и лиата. Чем слабее кислотные свойства ионов лиония (или основные — ионов лиата), тем большее число кислот (или, соответственно, оснований) нивелируется в этом растворителе. Так, в жидком аммиаке, являющимся более сильным акцептором протонов, чем вода, то есть проявляющим по отношению к последней более слабые кислотные свойства, за счет эффекта нивелирования в число сильных кислот попадает даже уксусная кислота. И, наоборот, при переходе от растворителей со слабовыраженными кислотными свойствами к более кислотным растворителям увеличивается число кислот, проявляющих в таких растворителях свою индивидуальную природу. Так, например, HCl, HBr, HClO_4 и HNO_3 , проявляющие, как уже отмечалось выше, практически одинаковые кислотно-основные свойства в водных растворах, в ледяной уксусной кислоте существенно различаются по величине констант их кислотной диссоциации.

Значения pK_a «сильных» минеральных кислот в ледяной уксусной кислоте составляют:

HClO_4	5,8
HCl	8,9
HBr	6,4
HNO_3	9,4
H_2SO_4	8,2

Наблюдаемый эффект называется **дифференцирующим эффектом растворителя**. Дифференцирующий эффект растворителя проявляется и в случае оснований при переходе от менее основного к более основному растворителю, например, от воды к пиридину.

Проявление протондонорных и протонакцепторных свойств растворителей не является однозначной функцией их какого-либо одного параметра. Наиболее четко корреляции прослеживаются между кислотно-основными свойствами и константами автопротолиза.

Значения констант pK_L^o автопротолиза различных растворителей составляют:

H_2SO_4	3,8
H_2O	14,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	19,1
HCOOH	6,2
CH_3OH	16,7
NH_3	33,0
CH_3COOH	12,6

В приведенном ряду растворителей в порядке возрастания их pK_L^0 происходит ослабление протондонорных и увеличение акцепторных свойств. Чем слабее выражены донорные свойства растворителя, тем в большей степени он будет дифференцировать основания и выравнивать силу кислот. Чем сильнее будут донорные свойства растворителя, тем в большей степени он проявляет нивелирующее действие к растворенным основаниям и дифференцирующее — по отношению к кислотам. Нивелирование силы кислот и оснований происходит до значений pH , обусловленных константой автопротолиза растворителя, поскольку в растворе не может быть кислоты сильнее, чем ионы лиония, а основания — сильнее, чем лиат.

Кисотно-основные равновесия в водных растворах. При оценке состояния равновесия кислот и оснований в водных растворах $HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$ и $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ используются константы равновесий как прямых, так и обратных реакций. Так, при расчете равновесий слабой кислоты HA применяют константу ее кислотной диссоциации (K_a), константу основной диссоциации сопряженного с ней основания A^- (K_b) и константу образования (устойчивости) кислоты ($K_{A^-}^H$), обычно называемую константой протонирования сопряженного основания A^- . Взаимосвязь этих констант определяется соотношением:

$$K_a = 1 / K_{A^-}^H = K_W / K_b.$$

Аналогичные соотношения между константами основной диссоциации K_b , константами образования K_B^{OH} и константой кислотной диссоциации сопряженной кислоты BH^+ (K_a) используют и при расчете равновесий слабых оснований:

$$K_a = 1 / K_B^{OH} = K_W / K_b.$$

При рассмотрении многопротонных кислот и оснований необходимо учитывать, что первой ступени кислотной диссоциации кислоты соответствует последняя ступень протонирования сопряженного основания, и наоборот. Для кислоты $H_m A$ взаимосвязь констант кислотной и основной диссоциации (сопряженного основания) выражается следующим образом:

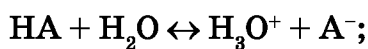
$$K_{a_1} = 1 / K_m^H = K_W / K_{b_m} \text{ и } K_{a_m} = 1 / K_1^H = K_W / K_{b_1}.$$

Для слабого основания $M(OH)_n$ — аналогично:

$$K_{b_1} = 1 / K_n^{OH} = K_W / K_{a_n} \text{ и } K_{b_n} = 1 / K_1^{OH} = K_W / K_{a_1}.$$

Самым общим случаем, с которым приходится сталкиваться при расчете кислотно-основных равновесий, является равновесие в системе кислота — сопряженное основание — вода.

Водные растворы кислоты HA и ее сопряженного основания (аниона A^-) характеризуются наличием равновесий ионизации кислоты (протонизации аниона кислоты) и воды:



Если общие (аналитические) концентрации кислоты и сопряженного основания обозначить через c_{HA} и c_A , то, согласно уравнению материального баланса, их равновесные концентрации будут соответственно равны:

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{общ}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{воды}}) = c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]; \quad (1.5)$$

$$[\text{A}^-] = c_{\text{A}^-} + ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{общ}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{воды}}) = c_{\text{A}^-} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]. \quad (1.6)$$

Константа ионизации кислоты НА в водных растворах:

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

Откуда следует уравнение для расчета равновесной концентрации ионов H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}. \quad (1.7)$$

Подставляя в уравнение (1.7) равновесные концентрации $[\text{HA}]$ и $[\text{A}^-]$ из уравнений (1.5) и (1.6), получаем основное уравнение для вычисления равновесной концентрации ионов H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a (c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{c_{\text{A}} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}. \quad (1.8)$$

Если рассматривать не ионизацию слабой кислоты НА в водном растворе, а наоборот, протонирование аниона этой кислоты, то из выражения константы основной ионизации основания A^- следует:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_b (c_{\text{A}} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{(c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}. \quad (1.9)$$

Заменяя в этом уравнении $[\text{OH}^-]$ на $K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $K_b = K_w/K_a$, получим уже упоминавшееся уравнение (1.8).

Растворы сильных кислот и оснований. В водном растворе сильные кислоты и основания практически полностью ионизированы. Равновесные концентрации молекул кислоты $[\text{HA}] \approx 0$. Из уравнения (1.5) при $[\text{HA}] \approx 0$ получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HA}} + [\text{OH}^-] = c_{\text{HA}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Для оснований равновесная концентрация непротонированных молекул равна нулю ($[\text{A}^-] \approx 0$). Из уравнения (1.6) при $[\text{A}^-] \approx 0$ получаем:

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

Если концентрации сильной кислоты и сильного основания больше, чем $1 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹, то концентрацией ионов H_3O^+ и OH^- , образующихся вследствие ионизации воды, можно пренебречь (с ошибкой, не превышающей 1%) и считать, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HA}}$, а $[\text{OH}^-] = c_{\text{A}}$, соответственно.

Растворы слабых кислот. В водном растворе слабой кислоты при $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HA}}$, что обычно бывает, когда $c_{\text{HA}} / K_a \geq 1 \cdot 10^2$, в первом приближении с ошибкой, не превышающей 2%, депротонированной частью слабой кислоты можно пренебречь и равновесную концентрацию ионов H_3O^+ рассчитать по формуле:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HA}}}. \quad (1.10)$$

Слабые одноосновные кислоты часто характеризуют степенью кислотной ионизации (диссоциации) α , которая по существу является степенью депротонирования

кислоты и представляет собой отношение равновесной концентрации депротонированной формы кислоты к ее общей концентрации. Соответственно, для одноосновных кислот степень кислотной ионизации тождественна мольной доле (α -доле) депротонированной формы кислоты от суммарного содержания ее обеих форм:

$$\alpha = \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{1}{1 + K^H[H_3O^+]}$$

В водных растворах слабых кислот равновесная концентрация депротонированной части кислоты практически совпадает с равновесной концентрацией ионов H_3O^+ за вычетом их содержания в чистой воде, и, соответственно:

$$\alpha = \frac{[H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}}{c_{HA}}$$

В отсутствие сильных кислот α_{A^-} (а следовательно, и степень ионизации слабой кислоты) можно найти непосредственно из выражения константы ионизации:

$$K_a = \frac{c_{HA} \alpha_{A^-}^2}{1 - \alpha_{A^-}}$$

В простейшем случае, когда $[H_3O^+] \ll c_{HA}$ и $\alpha_{A^-} \ll 1$, степень ионизации кислоты можно вычислять по упрощенной формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_{HA}}}$$

Рассмотренный способ вычисления является общим как для растворов незаряженных молекулярных кислот (НА), так и для растворов слабых катионокислот (BH^+), полученных в результате протонирования слабых оснований. Все количественные зависимости, используемые при расчете равновесий в водных растворах слабых кислот, в полной мере справедливы и для расчета равновесий в водных растворах заряженных катионокислот при условии, что свободные слабые основания в растворе отсутствуют ($c_B = 0$). В случае соли ВНА, анион A^- которой не проявляет кислотно-основных свойств в водном растворе, катион BH^+ (например, NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$, $C_2H_5NH_3^+$, $(CH_3)_3NH^+$, $C_6H_5NH_3^+$ и т. п.) ведет себя, как типичная кислота: $BH^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + B$.

Константа равновесия этой реакции представляет собой константу диссоциации кислоты катионного типа:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$$

Таким образом, расчет равновесий и вычисление концентрации $[H_3O^+]$ в водных растворах катионокислот выполняется по тем же уравнениям, что и для слабых незаряженных кислот, заменив c_{A^-} на c_B , а c_{HA} — на c_{BH^+} .

К слабым катионокислотам относятся соли, образованные слабыми основаниями и сильной кислотой. Расчет концентрации ионов гидроксония в растворах таких соединений можно проводить по уравнению (1.10), в котором K_a — константа диссоциации кислоты катионного типа, которая связана с константой диссоциации сопряженного с ней слабого основания соотношением:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

Тогда уравнение для расчета ионов гидроксония приобретает вид:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w c_{\text{BH}^+}}{K_b}}.$$

Растворы слабых оснований. В водном растворе слабого основания В в отсутствие его сопряженной кислоты BH^+ концентрация ионов H_3O^+ вследствие их связывания протонирующим основанием становится несоизмеримо малой по сравнению с концентрацией OH^- -ионов. В этих условиях уравнение (1.8) упрощается и принимает вид:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{OH}^-]}{c_B - [\text{OH}^-]}, \text{ или } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+] c_B - K_w}.$$

В тех случаях, когда $[\text{OH}^-] \ll c_B$ или $[\text{H}_3\text{O}^+] c_B \gg K_w$, что обычно бывает при $c_B/K_b \geq 1 \cdot 10^2$, концентрацией протонированной части слабого основания можно пренебречь и для вычисления равновесной концентрации ионов OH^- использовать приближенные уравнения:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_B}, \text{ или } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b c_B}}. \quad (1.11)$$

Как и для слабых кислот, степень ионизации слабых оснований может быть непосредственно определена из выражения для константы ионизации слабого основания. В простейшем случае, когда $[\text{OH}^-] \ll c_B$ и $\alpha_{\text{BH}^+} \ll 1$, степень ионизации основания можно найти по упрощенной формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_b}}. \quad (1.12)$$

Рассмотренные количественные зависимости и приведенные уравнения можно использовать для расчетов независимо от того, рассматривается раствор молекулярного (незаряженного) основания или раствор основания анионного типа. Если имеется раствор соли МА, катион M^+ которой кислотнo-основных свойств не проявляет, а анион A^- обладает свойствами слабого основания и в водных растворах протонируется, то для такого раствора соли в полной мере справедливы все приведенные зависимости.

С точки зрения теории Бренстеда и Лоури соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, являются слабыми кислотными основаниями. Для расчета концентрации ионов OH^- в растворах этих соединений применяется формула (1.11), в которой K_b — константа диссоциации слабого кислотного основания, а K_a — константа диссоциации сопряженной с этим основанием кислоты.

Равновесия в растворах слабых протолитов с сопряженными с ними кислотами и основаниями. Равновесная концентрация $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в водных растворах смеси слабой кислоты и сопряженного с ней основания или слабого основания и сопряженной с ним кислоты без упрощающих допущений рассчитывается по уравнениям, полученным исходя из (1.8) и тождественного ему выражения (1.9):

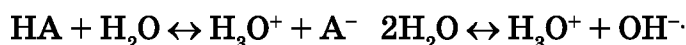
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (c_A + K_a)[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_w + K_a c_{\text{HA}})[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w K_a = 0,$$

$$[\text{OH}^-]^3 + (c_{\text{BH}} + K_b)[\text{OH}^-]^2 - (K_w + K_b c_B)[\text{OH}^-] - K_w K_b = 0.$$

Здесь $c_{\text{A(В)}}$, $c_{\text{HA(ВH)}}$ — общие (аналитические) концентрации слабого основания и слабой кислоты, соответственно.

Сложность расчетов равновесий в системах, включающих слабые кислоты и основания, зависит от соотношения величин K_a и K_b .

В тех случаях, когда значения K_a слабых кислот и K_b слабых оснований резко различаются, а $K_a c_{\text{HA}} \leq K_w$ и $K_b c_B \leq K_w$, рассматриваемые системы становятся достаточно сложными. В таких системах протекают реакции:



Применяя к рассматриваемым равновесиям принцип электронейтральности, можно записать:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]. \quad (1.13)$$

Равновесные концентрации $[\text{BH}^+]$ и $[\text{A}^-]$ будут определяться мольными долями этих форм от общего содержания слабого основания и слабой кислоты:

$$[\text{BH}^+] = c_B \alpha_{\text{BH}^+} = c_B \frac{K_{b(\text{B})}}{K_{b(\text{B})} + [\text{OH}^-]},$$

$$[\text{A}^-] = c_{\text{HA}} \alpha_{\text{A}^-} = c_{\text{HA}} \frac{K_{a(\text{HA})}}{K_{a(\text{HA})} + [\text{H}_3\text{O}^]}.$$

После подстановки значений $[\text{BH}^+]$ и $[\text{A}^-]$ в уравнение (1.13) и соответствующих последующих преобразований получается квадратное уравнение относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_b + [\text{H}_3\text{O}^+] \{K_b(c_B + K_a) + K_w\} - \{K_a K_b(c_{\text{HA}} - c_B) - K_w(K_a - K_b)\} - \\ - [\text{OH}^-] \{K_a(c_{\text{HA}} + K_b) + K_w\} - [\text{OH}^-]^2 K_a = 0. \quad (1.14)$$

Заменяя в уравнении (1.14) концентрацию $[\text{OH}^-]$ отношением $K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$, получим уравнение четвертой степени относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$, приближенное решение которого позволяет найти концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в любых смесях слабых кислот и слабых оснований. Однако на практике полным уравнением (1.14) пользуются сравнительно редко, поскольку в зависимости от условий можно ввести те или иные упрощающие допущения и получить более простые, но вместе с тем и достаточно точные уравнения.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_b + [\text{H}_3\text{O}^+] \{K_b(c_B + K_a) + K_w\} - \{K_a K_b(c_{\text{HA}} - c_B) - K_w(K_a - K_b)\} = 0. \quad (1.15)$$

В щелочных растворах, когда $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$, в уравнении (1.14) можно пренебречь двумя первыми слагаемыми, содержащими $[\text{H}_3\text{O}^+]$, и получить квадратное уравнение относительно $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-]^2 K_a + [\text{OH}^-] \{K_a(c_{\text{HA}} + K_b) + K_w\} - \{K_a K_b(c_B - c_{\text{HA}}) - K_w(K_a - K_b)\} = 0. \quad (1.16)$$

В тех случаях, когда pH раствора близок к нейтральной среде, $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HA}}$, а $[\text{OH}^-] \ll c_B$, в уравнении (1.14) можно пренебречь обоими крайними слагаемыми и, заменив $[\text{OH}^-]$ отношением $K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$, получить:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \{K_b(c_B + K_a) + K_w\} - [\text{H}_3\text{O}^+] \{K_a K_b(c_{\text{HA}} - c_B) - K_w(K_a - K_b)\} - \\ - K_w \{K_a(c_{\text{HA}} + K_b) + K_w\} = 0. \quad (1.17)$$

С помощью упрощенных уравнений (1.15–1.17) можно рассчитать равновесия практически при любых реальных соотношениях слабых кислот и слабых оснований.

Примеры расчетов pH:

1. В $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе HCl $C_{H^+} = [H_3O^+] 1 \cdot 10^{-3}$; pH = 3.

2. В $1,0 \cdot 10^{-2}$ М растворе CH_3COOH ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) по формуле (1.10)

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \text{pH} = 3,6.$$

3. В 0,1 М растворе NH_4Cl ($K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $K_a = K_w/K_b = 5,7 \cdot 10^{-10}$)

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+ [H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a} = \sqrt{\frac{K_w c_c}{K_b}} = 7,55 \cdot 10^{-6} \text{ М}; \text{pH} = 5,12.$$

4. В 0,01 М растворе CH_3COONH_4 $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$.

5. В 0,05 М растворе $NaHCO_3$ ($K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-11}$).

$$K_{a1} \ll c_c \text{ и } K_{a2}, c_c \gg K_w, [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ М}; \text{pH} = 8,3.$$

Графическое выражение кислотно-основных равновесий. Во многих случаях вместо приведенных расчетных схем кислотно-основных равновесий более предпочтительным оказывается их графическое представление. На рисунке 1.2 представлена диаграмма распределения различных форм мышьяковой кислоты. С помощью такой диаграммы можно определить интервал значений pH доминирования той или иной формы H_3AsO_4 и ее относительное содержание (α -долю). По значениям pH пересечения кривых распределения можно ориентировочно определить константы диссоциации соответствующих форм кислоты ($pK_{a1} = 2,2$; $pK_{a2} = 6,8$; $pK_{a3} = 11,3$).

На рисунке 1.3 приведена кривая диссоциации этой же кислоты, где \bar{n} — среднее число протонов, связанных с анионом AsO_4^{3-} . Из кривой диссоциации кислоты видно, что при pH $\approx 4,5$ доминирует форма $H_2AsO_4^-$, при pH ≈ 9 — форма $HAsO_4^{2-}$, а при pH $\approx 13,5$ — форма AsO_4^{3-} .

Информацию о кислотно-основных равновесиях также можно получить из концентрационно-логарифмических диаграмм. Они представляют собой зависи-

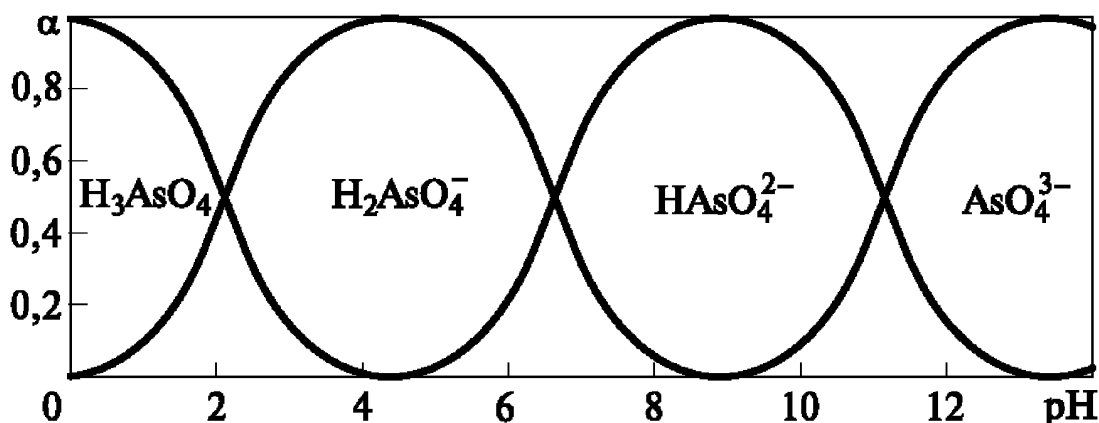


Рис. 1.2

Распределения равновесных форм мышьяковой кислоты

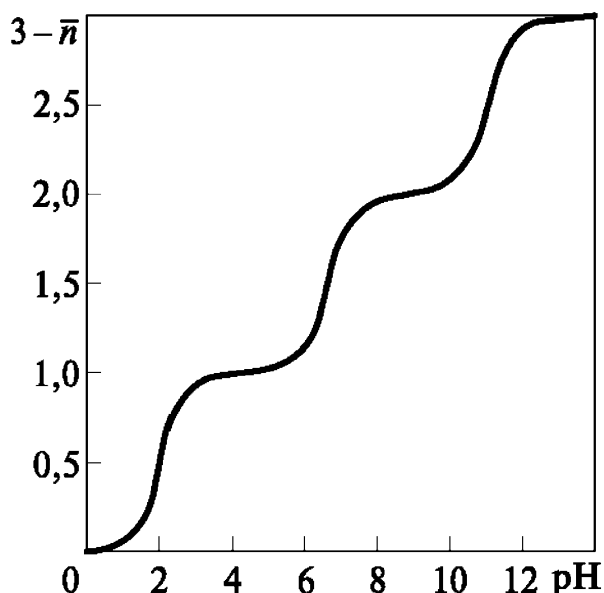


Рис. 1.3

Кривая диссоциации мышьяковой кислоты

мости логарифма концентрации равновесных форм кислотно-основной системы от раствора.

На рисунке 1.4 показана концентрационно-логарифмическая диаграмма 0,1 М раствора муравьиной кислоты. Пересечение линейных участков $[\text{НСООН}]$ и $[\text{НСОО}^-]$ в точке (А) соответствует равенству равновесных концентраций кислоты и сопряженного основания и, следовательно, абсцисса этой точки $\text{pH} = \text{p}K_a$ кислоты. Прямые линии на диаграмме показывают, как изменяются концентрации НСООН , НСОО^- , H_3O^+ и OH^- с изменением раствора.

В водных растворах точка пересечения прямых H_3O^+ и OH^- всегда наблюдается при $\text{pH} = 7$. Пересечение прямых НСООН и OH^- в точке (С) при $\approx 8,3$ показывает, что при этом значении $[\text{НСООН}] =$

$[\text{OH}^-] = 10^{-5,7} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$. Пересечение прямых НСОО^- и H_3O^+ в точке (В) наблюдается при $\text{pH} \approx 2,3$ при концентрациях $[\text{НСОО}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$. Вертикальная линия, например при $\text{pH} = 6$, показывает, что при этом $[\text{НСООН}] = 10^{-3,4} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$, $[\text{НСОО}^-] = 0,1$ моль·л $^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-8}$ моль·л $^{-1}$.

На рисунке 1.5 показана концентрационно-логарифмическая диаграмма 0,1 М H_3AsO_4 . В точке пересечения (1) $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ при $= 1,55$. В точке (2) $[\text{HAsO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{AsO}_4]$ при $\text{pH} = 4,40$. В точке (3) $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = [\text{AsO}_4^{3-}]$ при $\text{pH} = 8,95$. В точке (4) $[\text{HAsO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$ при $\text{pH} = 12,1$. В точках (5) существуют эквимольар-

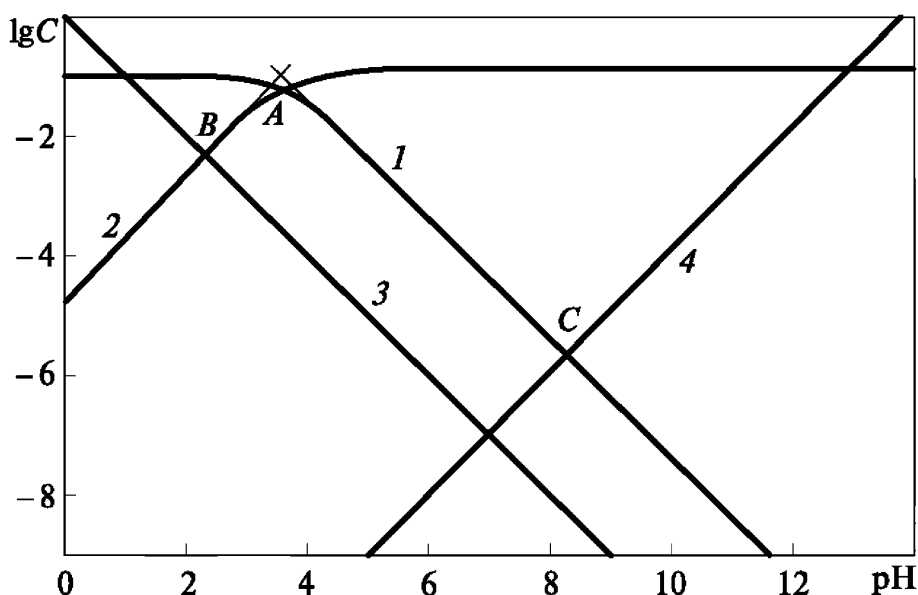


Рис. 1.4

Концентрационно-логарифмическая диаграмма 0,1 М раствора муравьиной кислоты:
Зависимость $\lg C = f(\text{pH})$ для НСООН (1), НСОО^- (2), H_3O^+ (3), OH^- (4)

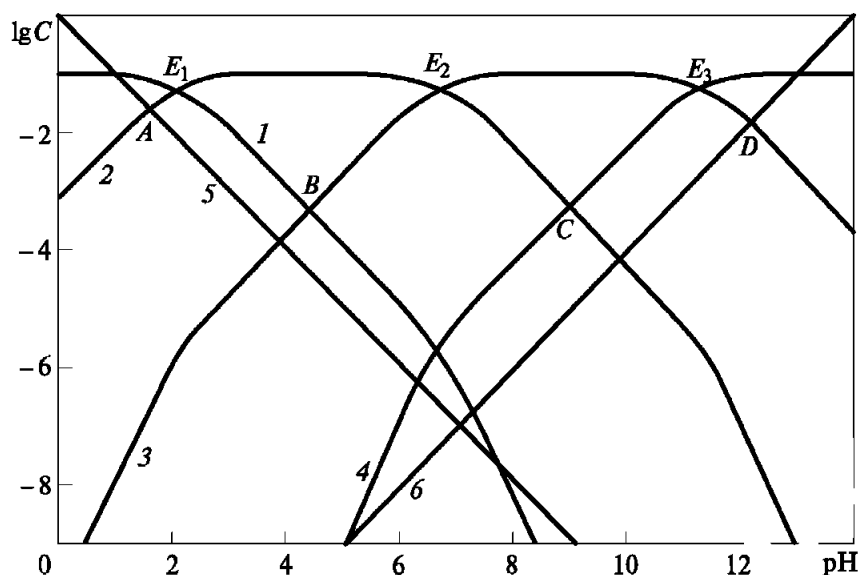


Рис. 1.5

Концентрационно-логарифмическая диаграмма 0,1 М раствора мышьяковой кислоты:
Зависимость $\lg C = f(\text{pH})$ для H_3AsO_4 (1), H_2AsO_4^- (2), HAsO_4^{2-} (3), AsO_4^{3-} (4), H_3O^+ (5), OH^- (6).

ные буферные растворы (см. следующий раздел): (5') — $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$; (5'') — $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{HAsO}_4^{2-}$; (5''') — $\text{HAsO}_4^{2-} + \text{AsO}_4^{3-}$.

По вертикальным линиям можно определить равновесные концентрации всех форм H_3AsO_4 при заданном pH . На диаграммах многоосновных кислот и оснований в точках пересечения прямых $\text{pH} = \text{p}K_a$ наблюдается только в тех случаях, когда значения последовательных (ступенчатых) констант диссоциации различаются не менее, чем в 10^4 раз. И тогда за пределами интервала pH , равного $\text{p}K_a \pm 2$, доминирует какая-то одна из форм.

Пользуясь концентрационно-логарифмической диаграммой, можно легко найти равновесные концентрации всех форм при заданном pH раствора. В отличие от распределительных диаграмм, она позволяет оценить малые концентрации доминирующих форм. В то же время по ней практически невозможно проследить зависимость от pH больших концентраций доминирующих форм. Таким образом, оба вида графических характеристик кислотно-основных равновесий взаимно дополняют друг друга.

Буферные растворы. Буферными называют растворы, поддерживающие при незначительном изменении их состава постоянным какой-либо из своих параметров. В случае кислотно-основных буферных растворов таким параметром является pH . Кислотно-основным буферным действием обладают системы, содержащие слабую кислоту HA и сопряженное с ней основание A^- , например, CH_3COOH и CH_3COO^- или NH_4^+ и NH_3 . Последняя система может рассматриваться и как смесь слабого основания NH_3 и сопряженной с ним кислоты NH_4^+ . Буферным действием обладают некоторые индивидуальные вещества, например, тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), а также вещества-амфолиты — протонсодержащие соли слабых многоосновных кислот, такие как гидро- и дигидрофосфат натрия (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4), гидрофталат калия ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), гидротартрат калия ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) и другие, которые обычно и используются для приготовления эталонных буферных растворов.

Проявление кислотно-основного буферного действия вызвано тем, что при добавлении к таким растворам сильной кислоты или сильного основания один из

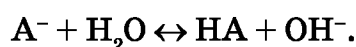
компонентов кислотно-основной пары будет связывать ионы H_3O^+ , а другой — OH^- -ионы с образованием сопряженных компонентов исходной кислотно-основной пары. При этом суммарная концентрация буферной смеси $C_{\text{буф}}$ ($[\text{HA}] + [\text{A}^-]$ или $[\text{B}] + [\text{BH}^+]$) сохраняется неизменной. Поэтому введение сильной кислоты немного понизит $p\text{H}$ буферного раствора, а добавление сильного основания — наоборот, немного повысит $p\text{H}$, тем не менее существенного изменения $p\text{H}$ буферного раствора не произойдет, если количество добавленной сильной кислоты или сильного основания не превысит некоторой величины, укладывающейся в пределы «буферной емкости» данного буферного раствора.

Буферная емкость β определяется количеством молей эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое при добавлении к буферному раствору вызывает изменение $p\text{H}$ на единицу:

$$\beta = \pm \frac{\Delta c}{\Delta p\text{H}}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Δc — молярная концентрация эквивалентов добавленных в буферный раствор сильной кислоты или сильного основания. Знак «минус» соответствует случаю уменьшения $p\text{H}$ раствора.

Расчет $p\text{H}$ буферных растворов основан на следующих предположениях. В растворе, содержащем сопряженную кислотно-основную пару $\text{HA} - \text{A}^-$, устанавливаются равновесия:



Оба равновесия сильно сдвинуты влево из-за очень малых значений констант равновесий этих реакций (константы равновесий равны константам ионизации слабых кислот HA и оснований A^-). Так как концентрации компонентов кислотно-основной пары достаточно большие, то в первом приближении можно принять, что $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}}$ и $[\text{A}^-] \approx c_{\text{A}^-}$. Тогда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \text{ и } p\text{H} = pK_a + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}}. \quad (1.18)$$

При этом не имеет значения имеют ли заряд только кислота или основание, или оба компонента буферной смеси заряжены. Аналогично для смеси слабого основания B и сопряженной с ним кислоты BH^+ :

$$p\text{OH} = pK_b + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}}. \quad (1.19)$$

Примерами наиболее широко распространенных буферных систем могут служить ацетатный и аммиачный буферные растворы. В таблице 1.1 приведены значения $p\text{H}$ для 0,1 М ацетатных и аммиачных буферных растворов при соотношении компонентов 1:1.

Значение $p\text{H}$ буферного раствора остается неизменным при разбавлении, поскольку отношение $c_{\text{осн}}/c_{\text{кисл}}$ не меняется. И только при очень большом разбавлении (в 10^4 раз и более), даже с учетом автопротолиза воды, изменится до 0,5–1,0 единиц $p\text{H}$. Область буферного действия практически ограничивается соотношением

Наиболее распространенные буферные растворы

Раствор	Состав раствора	Формула для вычисления pH
Кислый (pH < 7)	$\text{HCOOH} + \text{HCOO}^-$ (pH = 3,7)	$\text{pH} = \text{p}K_{a(\text{HA})} + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ (pH = 4,7)	
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ (pH = 6,8)	
Щелочной (pH > 7)	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (pH = 9,3)	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{b(\text{B})} + \lg \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}}$
	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{BO}_2^-$ (pH = 9,2)	$\text{pH} = \text{p}K_{a(\text{H}_3\text{BO}_3)} + \lg \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$

концентраций сопряженной пары HA и A⁻ (или B и BH⁺) от 0,1 до 10, что соответствует изменению pH раствора в интервале

$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} - \text{p}K_{b(\text{B})} + \lg \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}} = 14 - \text{p}K_{b(\text{B})} \pm 1.$$

Уравнения (1.18) и (1.19) справедливы в том случае, когда концентрацией ионов H₃O⁺ и OH⁻ можно пренебречь, что обеспечивается соблюдением неравенств $c_{\text{HA}}/K_{a(\text{HA})} \geq 1 \cdot 10^3$ или $c_{\text{B}}/K_{b(\text{B})} \geq 1 \cdot 10^3$. Если кислота HA или основание B оказываются достаточно сильными или их концентрации слишком малы, и допущение о пренебрежении концентрациями [H₃O⁺] и [OH⁻] в уравнении материального баланса становится неправомерным, то необходимо использовать более строгие уравнения (1.8) и (1.9). Такие ситуации возникают при очень сильном разбавлении буферных растворов, когда $c_{\text{HA}}/K_{a(\text{HA})} \ll 1 \cdot 10^3$ или $c_{\text{B}}/K_{b(\text{B})} \ll 1 \cdot 10^3$.

Как уже отмечалось выше, буферная способность растворов количественно оценивается величиной буферной емкости. Величину буферной емкости рассчитывают на основании уравнений материального баланса системы. Для смеси слабой кислоты HA и сопряженного с ней основания A⁻ на основе условия материального баланса и соответствующих математических преобразований справедливо уравнение:

$$\beta = 2,303 \left[\frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{c_{\text{буф}} \cdot K_{a(\text{HA})} [\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_{a(\text{HA})} + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} \right], \quad (1.20)$$

где $c_{\text{буф}}$ — общая концентрация буферной смеси ([HA] + [A⁻]).

Первые два слагаемых в уравнении (1.20) описывают буферное действие ионов OH⁻ и H₃O⁺ в сильно щелочной и сильно кислой областях, а третье — буферное действие системы HA + A⁻. В большинстве случаев первыми слагаемыми можно пренебречь и использовать для расчетов упрощенные уравнения:

$$\beta = 2,303 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] K_{a(\text{HA})} \cdot c_{\text{буф}}}{(K_{a(\text{HA})} + [\text{H}_3\text{O}^+])^2}, \quad (1.21)$$

$$\beta = 2,303 \cdot \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{A}^-}}{(c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-})}, \quad (1.22)$$

$$\beta = 2,303 \cdot c_{\text{буф}} \cdot \alpha_{\text{HA}} \cdot \alpha_{\text{A}^-}, \quad (1.23)$$

где α_{HA} и α_{A^-} — мольные доли компонентов буферной смеси в общей концентрации $c_{\text{буф}}$.

Простейшим случаем являются буферные системы с соотношением компонентов 1:1, обеспечивающие максимальную буферную емкость. Для таких систем:

$$\beta = 2,303 \cdot c_{\text{буф}} \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 0,575 \cdot c_{\text{буф}}. \quad (1.24)$$

Как следует из уравнения (1.24), буферная емкость увеличивается с ростом общей концентрации буферной смеси и максимальна при соотношении концентраций компонентов сопряженной пары 1:1.

Приведенные в тексте уравнения позволяют выбрать буферный раствор с необходимыми значениями pH и буферной емкости.

Пример 1. Вычислить pH и буферную емкость смеси 0,1 М NH_3 и 0,2 М NH_4Cl . $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,7 \cdot 10^{-10}$.

$$\text{Решение: } pH = pK_a + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}} = 9,24 + \lg \frac{0,1}{0,2} = 8,96.$$

По любому из уравнений (1.21–1.23) находим буферную емкость:

$$\beta = 2,303 \cdot \frac{c_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{(c_{\text{NH}_3} + c_{\text{NH}_4\text{Cl}})} = 2,303 \cdot 0,1 \cdot 0,2 / (0,1 + 0,2) = 0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$\beta = 2,303 \cdot c_{\text{буф}} \cdot \alpha_{\text{NH}_3} \cdot \alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 2,303(0,1 + 0,2) \cdot \frac{0,1}{0,3} \cdot \frac{0,2}{0,3} = 0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Пример 2. Рассчитать, как изменится pH буферной смеси, содержащей 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa , если к 490 мл этого раствора добавить 10 мл 0,5 М HCl .

Решение: вычислим буферную емкость раствора до добавления HCl по уравнению (1.23):

$$\beta = 2,303 \cdot c_{\text{буф}} \cdot \alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 2,303 \cdot 0,2 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 0,1152 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Затем найдем концентрацию добавленной кислоты в буферном растворе:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{0,5 \cdot 10}{490 + 10} = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Из соотношения $\beta = \pm \Delta c / \Delta pH$ находим:

$$\Delta pH = -\frac{\Delta c}{\beta} = \frac{0,01}{0,1152} = -0,09.$$

Таким образом, pH исходной буферной смеси уменьшится на 0,09 единицы pH . До добавления HCl pH раствора был равен $pK_{a(\text{CH}_3\text{COOH})}$, то есть 4,75, а после добавления HCl эта величина уменьшилась до $pH = 4,66$.

1.2.2. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

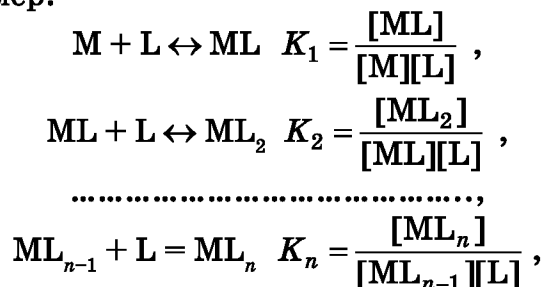
Химическое соединение называют комплексным, если оно состоит из центрального атома или иона **комплексобразователя**, связанного ковалентными связями с одним или несколькими ионами (молекулами), называемыми **лигандами**. Лиганды в аналитической литературе часто называют **комплексующими агентами**.

или комплексообразующими реагентами. Центральный атом обычно выступает в роли акцептора, а лиганды — в роли доноров электронов. Соответственно, при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная или координационная связь, и в качестве синонима для названия этого класса соединений используют понятие «координационные». Число лигандов, координируемых центральным атомом — координационное число, непосредственно не связано с его степенью окисления. Лиганды, координационно связанные с центральным атомом, образуют внутреннюю сферу комплекса. В зависимости от числа донорных атомов в лиганде, участвующих в его координации центральным атомом, различают моно-, би- и полидентатные лиганды. Соответственно, в зависимости от числа центральных атомов различаются моно-, би- и полиядерные комплексы.

Молекулы полидентатных лигандов имеют в своем составе не менее двух донорных атомов с неподеленными электронными парами. Характеристическим свойством большинства полидентатных лигандов является их способность образовывать с катионами металлов циклические комплексные соединения, называемые хелатами. Комплексные соединения ионов металлов с другими ионами или молекулами находят самое широкое применение в химических методах анализа благодаря своим физическим и химическим свойствам, таким как устойчивость, как правило, хорошая растворимость в воде и (или) органических растворителях, часто — интенсивная окраска. Реакции комплексообразования используют при количественном определении ионов металлов методом комплексонометрического титрования, для маскирования ионов, мешающих определению аналитов, за счет их связывания в нереакционноспособные формы по отношению к реагенту, применяемому в аналитической реакции, а также для изменения окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар.

В комплексном соединении различают **внутреннюю сферу**, где лиганды координационно связаны с центральным атомом, и **внешнюю**, где ионы удерживаются главным образом электростатическими силами. Процесс образования внешнесферных ассоциатов из противоположно заряженных ионов характеризуется константой ассоциации, имеет кулоновскую природу и зависит от диэлектрической проницаемости среды. Тенденция к образованию внешнесферных ассоциатов усиливается с увеличением заряда частиц и уменьшением диэлектрической проницаемости среды. Специфическое влияние образования внешнесферных ассоциатов в частности проявляется в повышении избирательности при экстракции ионных ассоциатов из водных растворов органическими растворителями.

Константу равновесия реакции образования моноядерного комплексного соединения, например, $M + nL \leftrightarrow ML_n$, называют **константой образования** или **константой устойчивости** комплексного соединения ML_n . При этом различают **ступенчатые константы устойчивости**, соответствующие присоединению каждого отдельного лиганда, например:



и полные (общие) β_i , которые связаны со ступенчатыми соотношениями:

$$\beta_1 = K_1, \beta_2 = K_1 \cdot K_2, \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n.$$

Важное значение для растворов комплексных соединений имеют *условные константы устойчивости*

$$\beta'_n = \frac{c_{ML_n}}{c_M c_L^n} = \frac{[ML_n] \alpha_M \alpha_L^n}{[M][L]^n} = \beta_n \alpha_M \alpha_L^n,$$

где c_{ML_n} , c_M , c_L — общие концентрации комплекса, металла и лиганда, соответственно.

Если образуются (разнолигандные) комплексные соединения, то выражения констант устойчивости (и их величина) зависят от механизма образования этих соединений. Например, для реакции образования смешанного комплексного соединения общего вида $M + L + L_1 \leftrightarrow MLL_1$ константа устойчивости обычно выражается так:

$$K_{MLL_1}^M = \frac{[MLL_1]}{[M][L][L_1]}.$$

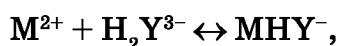
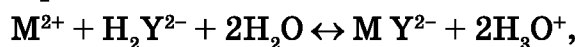
Значения таких констант приводятся в справочной литературе.

Но такого же состава соединение MLL_1 можно получить и по другой реакции и с другими значениями константы образования комплекса — $K_{MLL_1}^{L_1}$.

$$\text{В этом случае } K_{MLL_1}^{L_1} = \frac{[MLL_1]}{[ML][L_1]}.$$

Чтобы подчеркнуть механизм образования продукта реакции, у константы дополнительно указывается вид присоединяемой частицы.

С необходимостью уточнять, к какой реакции комплексообразования относится константа, особенно часто приходится сталкиваться при взаимодействии катионов металлов с протонированными лигандами. Например, с протонированными формами комплексона H_2Y^{2-} в слабокислой среде могут протекать реакции:



По двум последним реакциям образуется продукт одного и того же состава MHY^- , но механизм образования у них различный и константы образования тоже различные:

$$K_{MHY}^M = \frac{[MHY^-]}{[M^{2+}][HY^{3-}]} \text{ и } K_{MHY}^H = \frac{[MHY^-]}{[MY^{2-}][H_3O^+]}.$$

Значения констант устойчивости для первых двух реакций ($K_{MY^{2-}}$ и $K_{MHY^-}^M$) приводятся в справочной литературе, а для третьей и ей подобных реакций в большинстве случаев константы приходится рассчитывать по справочным данным, исходя из очевидных соотношений:

$$K_{MHY}^H = \frac{K_{HY}^H K_{MHY}^M}{K_{MY}},$$

где K_{HY}^H — константа протонирования аниона Y^{4-} по первой ступени.

При расчете равновесий комплексных соединений используются функции закомплексованности $F(L)$, образования \bar{n} и распределения α_{ML_i} . При этом функция закомплексованности выражается как отношение аналитической концентрации иона к равновесной концентрации его незакомплексованной формы. Функции об-

разования и распределения выражают, соответственно, среднее координационное число (\bar{n}) и степень образования комплекса (α_{ML_i}).

Функция закомплексованности $F(L)$ позволяет количественно оценить степень закомплексованности того или иного иона реагирующими с ним лигандами. Например, при образовании комплекса ML_n

$$F(L) = \frac{c_M}{[M]} = 1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i^L [L]^i,$$

где c_M — общая (аналитическая) концентрация иона, моль·л⁻¹, $[M]$ — равновесная концентрация незакомплексованного иона М, моль·л⁻¹, $[L]$ — равновесная концентрация лиганда, моль·л⁻¹, n — максимальное координационное число для данного вида комплексов, β_i^L — общая константа устойчивости комплекса ML_i .

Обратная величина функции закомплексованности $1/F(L) = \alpha_M$ представляет собой мольную долю незакомплексованного иона М. При ступенчатом комплексообразовании для расчета концентрации любой промежуточной комплексной частицы удобнее использовать функцию распределения α_{ML_i} , позволяющую при заданных условиях найти α -долю (степень образования) конкретной частицы от суммы всех частиц, содержащих ион-комплексобразователь:

$$\alpha_{ML_i} = \frac{\beta_{ML_i}^L [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i^L [L]^i},$$

где $\beta_{ML_i}^L$ — общая константа устойчивости комплекса ML_i . При этом $\sum_{i=0}^{i=n} \alpha_i = 1$, где

$\alpha_0 = \frac{[M]}{c_M}$ — доля незакомплексованных ионов металла.

Функция образования \bar{n} позволяет найти среднее число лигандов, приходящееся на один центральный ион металла:

$$\bar{n}_L = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i \beta_i^L [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i^L [L]^i}.$$

Здесь c_M и c_L — общие аналитические концентрации иона металла и лиганда, соответственно, моль·л⁻¹; $[L]$ — равновесная концентрация лиганда, моль·л⁻¹; β_i^L — общая константа устойчивости комплекса ML_i .

Функции распределения и образования взаимосвязаны и широко используются при графических способах описания процессов комплексобразования. Графическое описание равновесий комплексобразования во многом аналогично описанию кислотно-основных равновесий. На рисунках 1.6 и 1.7 приведены кривые распределения и области доминирования цианидных комплексов кадмия.

Точки пересечения кривых распределения (рис. 1.6) позволяют определить ступенчатые константы устойчивости всех промежуточных цианидных комплексов кадмия ($-\lg K = \lg [CN^-]$), а на диаграмме распределения областей доминирования (рис. 1.7) при любом значении равновесной концентрации лиганда (цианид-иона) можно легко найти мольные доли всех сосуществующих в этой области равновесных комплексов кадмия. Расчет таких диаграмм выполняют на основе функции

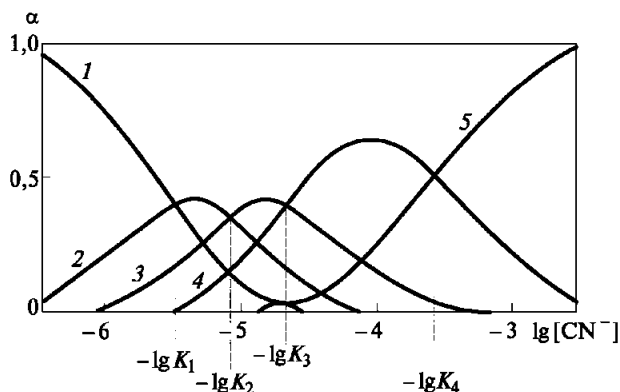


Рис. 1.6

Распределение равновесных форм цианидных комплексов кадмия:
 1 — Cd^{2+} ; 2 — $\text{Cd}(\text{CN})^+$; 3 — $\text{Cd}(\text{CN})_2$; 4 — $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$; 5 — $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$.

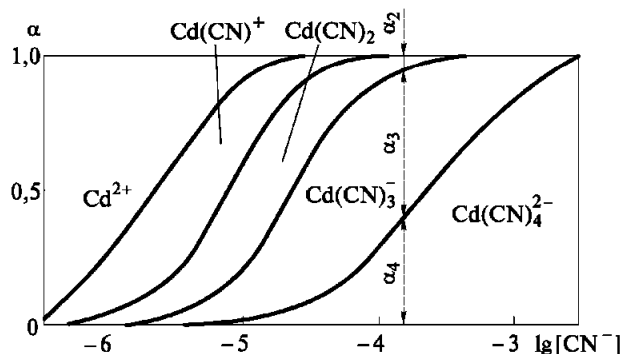


Рис. 1.7

Диаграмма областей доминирования равновесных форм цианидных комплексов кадмия

распределения.

Комплексы с органическими реагентами. Среди комплексных соединений особую группу составляют комплексы с органическими моно- и полидентатными лигандами, которые играют очень важную роль в аналитической химии. В качестве донорных атомов в органических лигандах чаще всего выступают атомы O, N и S, но в ряде случаев донорными могут быть атомы Se, Te, P, As, Sb. Донорные атомы входят в состав функциональных групп органических реагентов:

$-\text{OH}$, $\equiv\text{C}-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{C}=\text{O}$, $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$, $\text{N}\equiv$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}$, $=\text{NOH}$, $-\text{N}=\text{N}-$,

$-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$.

подавляющее большинство органических реагентов являются хелатообразующими, о которых уже говорилось выше.

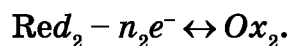
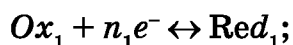
Реакционная способность органических реагентов зависит не только от природы функциональных групп, но и от их расположения в молекуле. Например, среди диоксипроизводных бензола устойчивые хелатные комплексы образуют только ортоизомеры, тогда как мета- и параизомеры их не образуют. Среди алифатических органических реагентов наиболее благоприятное с точки зрения реакционной способности расположение донорных атомов в молекуле — у соседних атомов углерода или через один атом углерода. Существенным фактором является число атомов, образующих замкнутый цикл. Если их число меньше четырех или больше шести, вероятность его существования значительно снижается. Исключение составляют хелаты $\text{Ag}(\text{I})$ и $\text{Hg}(\text{II})$, для которых наиболее устойчивыми оказываются семи- и восьмичленные циклы. Ряд ионов металлов с частично или полностью заполненными d-орбиталями (Ag^+ , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+}) образуют достаточно устойчивые четырехчленные циклы с серосодержащими реагентами, например, с дитиокарбаминатом, дитиофосфатом, тиомочевинной и др.

Хелаты обладают рядом специфических свойств, привлекательных для использования в различных методах анализа, о чем подробнее будет сказано в соответствующих разделах, относящихся к описанию нижеупомянутых методов. Характерный для многих из них постоянный состав комплексов и отсутствие ступенчатости комплексообразования привлекателен для титриметрии. Наличие у некоторых из них интенсивной окраски в сочетании с растворимостью в водных

растворах или в органических растворителях делает их привлекательными для фотометрии или для использования в качестве металлоиндикаторов в тех же титриметрических методах. Наоборот, малая растворимость ряда хелатов в сочетании с постоянным составом представляет интерес для гравиметрии.

1.2.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Общие представления об окислительно-восстановительных реакциях. Окислительно-восстановительными реакциями (редокс-реакциями) называют химические реакции, протекающие с изменением степени окисления реагирующих веществ вследствие переноса электронов от одного реагирующего вещества (восстановителя) к другому веществу (окислителю). При этом под степенью окисления понимают условный электростатический заряд атома в химическом соединении в гипотетическом предположении, что все его связи с другими атомами являются ионными. Степень окисления обозначается обычно римской цифрой после символа элемента. Процессы с присоединением и отдачей электронов рассматривают как полуреакции восстановления и окисления, соответственно:



В каждой полуреакции вещество в более высокой степени окисления (Ox_1 , Ox_2) называют **окисленной формой**, а вещества в более низкой степени окисления (Red_1 , Red_2) — **восстановленной формой**. Окисленная и восстановленная формы вещества находятся в равновесии и составляют **сопряженную редокс-пару**. Полуреакции окисления и восстановления в растворах неосуществимы одна без другой, так как для любого донора электронов обязательно нужен и акцептор. Реально протекает суммарная окислительно-восстановительная реакция:



в результате которой окислитель Ox_1 , приняв электроны, переходит в восстановленную форму Red_1 , а восстановитель Red_2 , отдав электроны, наоборот, переходит из восстановленной формы в окисленную Ox_2 . При этом число отдаваемых и принимаемых электронов должно быть одним и тем же ($an_1 = bn_2 = n$). Сосуществование двух сопряженных редокс-пар составляет сущность окислительно-восстановительного равновесия.

В реакциях диспропорционирования одни и те же частицы служат одновременно донорами и акцепторами электронов. Продуктами таких реакций являются соединения, в одном из которых элемент находится в большей, а в другом — в меньшей степени окисления, чем в исходном. Например, $Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HCl + HClO$, где в исходном состоянии атомы хлора в диспропорционирующих молекулах Cl_2 находятся в степени окисления 0, а в продуктах реакции — в степенях окисления -1 и $+1$.

Характеристики окислительно-восстановительной способности веществ. Окислительная способность вещества выражена тем сильнее, чем выше сродство к электрону у окисленной формы сопряженной редокс-пары. Наоборот, восстановительная способность у восстановленной формы редокс-пары тем больше, чем меньше ее сродство к электрону. Общепринятой характеристикой окислительно-восстановительной способности редокс-систем является электродный потенциал (E),

который характеризует индивидуальную окислительно-восстановительную способность каждой сопряженной редокс-пары и может быть измерен экспериментально. Зависимость равновесных редокс-потенциалов от природы образующих редокс-пару веществ, их концентрации, температуры и других факторов описывается уравнением Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где $E_{Ox/Red}$ — равновесный окислительно-восстановительный потенциал сопряженной редокс-пары Ox/Red при заданной температуре T и любом соотношении активностей окисленной и восстановленной форм; $E_{Ox/Red}^0$ — стандартный редокс-потенциал сопряженной пары Ox/Red , В, при активностях $a_{Ox} = a_{Red} = 1$ моль·л⁻¹; R — молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж·моль⁻¹; T — абсолютная температура, К; $F = 96500$ Кл·моль⁻¹ — число Фарадея; n — число электронов, участвующих в полуреакции Ox/Red . В уравнении Нернста натуральный логарифм обычно заменяют десятичным и все постоянные объединяют в одну константу $\vartheta = 2,303 \frac{RT}{F}$. ϑ — коэффициент, зависящий от температуры (при 25°C $\vartheta = 0,059$ В). Если окисленная и восстановленная формы редокс-пары являются многоатомной молекулой или полиядерным ионом, то число атомов переменной степени окисления в равновесных формах этой сопряженной пары будет неодинаковым. Такими являются сопряженные пары $Cl_2/2Cl^-$, $I_3^-/3I^-$, $2BrO_3^-/Br_2$, $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$, $O_3/3O^{2-}$ и т. п. Поэтому в общем случае при вычислении редокс-потенциала по уравнению Нернста необходимо учитывать и стехиометрические коэффициенты редокс-форм в полуреакциях. Так, для полуреакции $x A_{Ox} + ne \leftrightarrow x_1 A_{Red}$

$$E_{x A_{Ox} / x_1 A_{Red}} = E_{x A_{Ox} / x_1 A_{Red}}^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{a_{A_{Ox}}^x}{a_{A_{Red}}^{x_1}}.$$

Подробнее об уравнении Нернста и измерении потенциалов редокс-пар можно будет прочитать в главе 7, посвященной электрохимическим методам.

Электродный потенциал редокс-пары при стандартных условиях (температура 25°C, активность компонентов полуреакции равна 1 моль·л⁻¹) называют **стандартным электродным потенциалом E^0 (или стандартным окислительно-восстановительным потенциалом)**, величину которого выражают относительно стандартного водородного электрода (с. в. э.), соответствующего редокс-паре H^+/H_2 (система ионы водорода/газообразный водород, адсорбированный на платине) и выражают в вольтах (В). Потенциал E_{H^+/H_2}^0 условно принят равным нулю при любой температуре. Чем больше положительное значение E^0 , тем выше окислительные способности окисленной формы редокс-пары и слабее восстановительные способности ее восстановленной формы. И наоборот, чем меньше значение E^0 (включая и область отрицательных значений), тем сильнее восстановительные способности восстановленной и слабее окислительные способности окисленной формы. В таблице 1.2 приведены значения стандартных потенциалов некоторых редокс-систем, часто используемых в титриметрических реакциях.

В приведенных в таблице 1.2 редокс-системах при переходе сверху вниз уменьшаются окислительные и увеличиваются восстановительные свойства соответствующих компонентов полуреакций. Се(IV) способен окислять любую из восстановленных форм ниже расположенных редокс-пар до соответствующей ему окисленной формы. Металлический цинк может восстановить любую из окисленных форм редокс-пар выше расположенных по величине E^0 и т. д. и т. п.

Стандартные потенциалы некоторых редокс-систем

Редокс-система	E^0 , В
$\text{Ce(IV)} + e \leftrightarrow \text{Ce(III)}$	1,74
$\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Br}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{Fe(III)} + e \leftrightarrow \text{Fe(II)}$	0,77
$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn (ТВ)}$	-0,76

Все системы по величине стандартного редокс-потенциала можно условно разделить на три группы:

- › если $E^0 \geq 1,0$ В, то *Ox*-форма системы обладает сильными окислительными свойствами (система-окислитель);
- › если $E^0 \leq 0$ В, то *Red*-форма системы обладает сильными восстановительными свойствами (система-восстановитель);
- › если $0 < E^0 < 1$ В, то система является редоксамфотерной, то есть способной проявлять, как окислительные, так и восстановительные свойства в зависимости от значения E^0 системы, с которой она реагирует.

Если в растворе содержится несколько восстановителей, то при добавлении к раствору окислителя сначала протекает реакция между окислителем и наиболее сильным восстановителем. После того, как все количество самого сильного восстановителя прореагирует, с окислителем вступает во взаимодействие следующий по силе восстановитель и т. д. Таким образом, руководствуясь значениями стандартных редокс-потенциалов, можно априори определить направление реакции окисления-восстановления, а также выбрать наиболее целесообразный окислитель или восстановитель для той или иной аналитической реакции. При этом необходимо принимать во внимание, что подобные выводы можно делать только для стандартных условий и при отсутствии какого-либо влияния посторонних веществ, присутствующих в растворе, так как равновесные потенциалы редокс-систем в реальных условиях могут значительно отличаться от их значений в стандартных условиях.

Окислительно-восстановительные способности сопряженных редокс-пар можно оценивать также с помощью констант равновесий полуреакций, функционально связанных с потенциалом и *pe* — показателем «электронной активности». Выражение константы равновесия полуреакции $\text{Ox} + ne \leftrightarrow \text{Red}$:

$$K_{\text{Ox/Red}} = \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} a_e^n},$$

или, после логарифмирования:

$$\lg K_{\text{Ox/Red}} = \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - n \lg a_e,$$

где a_e — условная характеристика процесса, по физическому смыслу соответствующая активности сольватированных электронов. Введя в целях единообразия характеристик аналитических реакций обозначение $-\lg a_e = pe$ (аналогично pH и pM), получим:

$$pe_{\text{Ox/Red}} = \frac{1}{n} \lg K_{\text{Ox/Red}} + \frac{1}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

При одинаковых активностях $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ моль·л⁻¹ величина *pe* становится характеристичной для данной редокс-пары и ее можно вычислить по известным зна-

чениям $K_{Ox/Red}$ и n . При этих условиях величина pe представляет собой стандартное значение pe^0 для данной редокс-пары:

$$pe_{Ox/Red}^0 = \frac{1}{n} \lg K_{Ox/Red}.$$

Окислительные способности окисленной формы редокс-пары тем выше, чем больше значение константы равновесия полуреакции и, соответственно, чем больше значение $pe_{Ox/Red}^0$. При различных значениях активностей a_{Ox} и a_{Red} можно записать, что

$$pe_{Ox/Red} = pe_{Ox/Red}^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Из сравнения этого выражения с уравнением Нернста следует, что

$$pe = \frac{E}{\vartheta} \text{ и } E_{Ox/Red}^0 = \vartheta \cdot pe_{Ox/Red}^0 = \frac{\vartheta}{n} \lg K_{Ox/Red}.$$

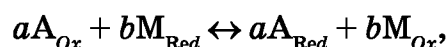
Учитывая, что в аналитической практике обычно пользуются не активностями, а равновесными концентрациями, и, кроме того, принимая во внимание тот факт, что компоненты редокс-реакции часто участвуют в конкурирующих реакциях протонирования, комплексообразования и осаждения, для упрощения расчетов слагаемые уравнения Нернста, учитывающие влияние этих побочных реакций в реальных условиях, обычно включают в выражение условного стандартного потенциала $E_{Ox/Red}^{'}$:

$$E_{Ox/Red}^{'} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}$$

и

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{' } + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}},$$

где α_{Ox} и α_{Red} — мольные доли реакционных форм редокс-пары; γ_{Ox} и γ_{Red} — коэффициенты активности этих форм; c_{Ox} и c_{Red} — суммарные равновесные концентрации всех компонентов в растворе, содержащих в своем составе Ox - и Red -формы, соответственно, моль·л⁻¹ (если редокс-формы не образуют мало-растворимых или летучих соединений, они равны их аналитическим концентрациям). Приведенное выражение справедливо при одинаковых стехиометрических коэффициентах. Потенциал системы ($E_{Ox/Red}^{'}$) при заданных условиях, общих аналитических концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 моль·л⁻¹, называют **условным стандартным**, или **формальным, потенциалом**. Помимо условного стандартного потенциала количественной характеристикой направления и полноты протекания реакции окисления-восстановления является **условная константа равновесия**. Если реакция протекает только между окислителем и восстановителем, например, между окисленной формой окислителя A_{Ox} и восстановленной формой восстановителя M_{Red} , и число атомов переменной степени окисления в равновесных формах каждой из сопряженных редокс-пар при этом не изменяется, то реакцию в общем виде можно представить уравнением:



где стехиометрические коэффициенты a и b называются однородными.

При этом потенциал каждой из реагирующих редокс-систем характеризуется уравнением Нернста:

$$E_{A_{Ox}/A_{Red}} = E_{A_{Ox}/A_{Red}}^{o'} + \frac{\vartheta}{n_A} \lg \frac{c_{A_{Ox}}}{c_{A_{Red}}},$$

$$E_{M_{Ox}/M_{Red}} = E_{M_{Ox}/M_{Red}}^{o'} + \frac{\vartheta}{n_M} \lg \frac{c_{M_{Ox}}}{c_{M_{Red}}}.$$

Соответственно, значения условной константы равновесия связаны с величинами условных стандартных потенциалов реагирующих редокс-систем следующим соотношением:

$$\lg K'_p = n(E_{A_{Ox}/A_{Red}}^{o'} - E_{M_{Ox}/M_{Red}}^{o'}) / \vartheta.$$

При этом основное влияние на величину условной константы равновесия оказывает число участвующих в реакции электронов n . Условную константу редокс-симметрического равновесия можно использовать для количественной оценки полноты протекания реакции и минимальной разности величины $E^{o'}$ полуреакций, необходимой для количественного протекания всей редокс-реакции. Как уже указывалось ранее, для обеспечения количественного протекания реакций (на 99,9%) необходимо, чтобы $\lg K'_p \geq 3(a + b)$ для редокс-реакций с однородными стехиометрическими коэффициентами и $\lg K'_p \geq 6$ для редокс-реакций с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами. Следовательно, минимальная разность между условными потенциалами полуреакций, обеспечивающая количественное протекание редокс-реакции, определяется соотношением:

$$\frac{n(E_{A_{Ox}/A_{Red}}^{o'} - E_{M_{Ox}/M_{Red}}^{o'})}{\vartheta} \geq 3(a + b).$$

В простейшем случае для реакции с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами ($a = b = 1$) при комнатной температуре

$$E_{A_{Ox}/A_{Red}}^{o'} - E_{M_{Ox}/M_{Red}}^{o'} \geq \frac{6\vartheta}{n} \approx \frac{0,35}{n} B.$$

Влияние побочных процессов на протекание реакций окисления-восстановления. Для полноты протекания аналитических редокс-реакций применяют направленное смещение равновесия основной аналитической реакции путем проведения побочных реакций протонизации (или депротонизации) и комплексообразования. При этом выбирают условия, при которых побочные реакции способствуют увеличению условного потенциала системы окислителя и, наоборот, уменьшению условного потенциала системы восстановителя.

Влияние раствора. К числу компонентов растворов, влияющих на химические формы сопряженных Ox/Red -пар, в первую очередь относятся H_3O^+ и OH^- -ионы. В тех случаях, когда ионы H_3O^+ или OH^- непосредственно участвуют в полуреакции, это обязательно учитывается в уравнении Нернста. Если в полуреакции $Ox-Red$ участвует m ионов H_3O^+ , то

$$E_{Ox/Red}^{o'} = E_{Ox/Red}^o + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} - \frac{\vartheta \cdot m}{n} pH. \quad (1.25)$$

Если в полуреакции принимают участие OH^- -ионы, то в последнем слагаемом уравнения (1.25) pH заменяется на pOH . В тех случаях, когда полуреакция сопровождается образованием ионов H_3O^+ или OH^- , при вычислении условного потенциала последнее слагаемое, содержащее (pH или pOH), берут с противоположным знаком, то есть со знаком «плюс».

Иногда при протонировании редокс-форм могут образовываться новые сопряженные редокс-пары с другими значениями стандартного потенциала $E_{Ox/Red}^0$. В этих случаях молярные α -доли рассчитываются для тех форм, которые соответствуют их стандартному потенциалу. Примером подобных изменений является зависимость состава редокс-пары (и значения E^0) от при восстановлении арсенат-ионов:

	pH	E^0 , В
$H_3AsO_4 + 2H_3O^+ + 2e \leftrightarrow H_3AsO_3 + 3H_2O$	<2,3	0,56
$H_2AsO_4^- + 3H_3O^+ + 2e \leftrightarrow H_3AsO_3 + 4H_2O$	2,3–4,4	0,66
$HAsO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e \leftrightarrow H_3AsO_3 + 5H_2O$	4,4–9,2	0,88
$AsO_4^{3-} + 4H_3O^+ + 2e \leftrightarrow H_2AsO_3^- + 5H_2O$	9,2	0,61
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow AsO_2^- + 4OH^-$	>10	–0,71

Изменяя раствора, а также концентрации реакционных форм компонентов редокс-пары, можно существенно изменить значение редокс-потенциала полуреакции, что часто используется в аналитических реакциях.

Влияние комплексообразования. В реальных условиях проведения анализа окисленная и (или) восстановленная формы редокс-системы могут участвовать и в реакциях комплексообразования с содержащимися в растворе комплексообразующими агентами. Участие равновесных форм редокс-систем в побочных реакциях комплексообразования приводит к изменению равновесных концентраций реакционных форм системы при неизменной их суммарной концентрации всех форм. Это вызывает изменение редокс-потенциала системы по сравнению с такими же условиями, но в отсутствие комплексообразующих агентов. Влияние процессов комплексообразования, протекающих с участием компонентов редокс-системы, на ее окислительно-восстановительную способность учитывается величиной условного стандартного потенциала. Так, для полуреакции $xM_{Ox} + ne \leftrightarrow x_1M_{Red}$, где в равновесии существуют $M_{Ox}L, \dots, M_{Ox}L_p$ и $M_{Red}L, \dots, M_{Red}L_q$,

$$E_{xM_{Ox}/x_1M_{Red}}^{o'} = E_{xM_{Ox}/x_1M_{Red}}^o + \frac{9}{n} \lg \frac{\gamma_{M_{Ox}}^x \alpha_{M_{Ox}}^x}{\gamma_{M_{Red}}^{x_1} \alpha_{M_{Red}}^{x_1}}, \quad (1.25)$$

где $\frac{1}{\alpha_{M_{Ox}}} = 1 + \sum_{i=1}^{1=p} \beta_i^L [L]^i$ и $\frac{1}{\alpha_{M_{Red}}} = 1 + \sum_{i=1}^{i=q} \beta_i^L [L]^i$ — функции закомплексованности

окисленной и восстановленной форм редокс-пары посторонним комплексообразующим агентом L; [L] — его равновесная концентрация, моль·л⁻¹; β_i^L — общие концентрационные константы устойчивости комплексных форм ML_i ; x и x_1 — стехиометрические коэффициенты полуреакции (когда они неодинаковые).

Влияние процессов комплексообразования на характер изменения редокс-потенциала и свойств системы зависит от соотношения закомплексованности ее редокс-форм. Преобладание закомплексованности окисленной формы приводит к понижению условного потенциала. Преимущественное комплексообразование восстановленной формы, наоборот, повышает величину условного потенциала. В тех случаях, когда в условиях избытка комплексообразующего агента образуется или преобладает единственный по составу комплекс для каждой из форм и когда равновесные формы системы полностью закомплексованы так, что $c_{M_{Ox}} \approx [M_{Ox}L_p]$ и

$c_{M_{Red}} \approx [M_{Red}L_q]$, равновесные концентрации незакомплексованных форм системы можно вычислять непосредственно из выражения соответствующих констант устойчивости:

$$[M_{Ox}] = \frac{[M_{Ox}L_p]}{[L]^p \beta_p} = \frac{c_{M_{Ox}}}{[L]^p \beta_p};$$

$$[M_{Red}] = \frac{[M_{Red}L_q]}{[L]^q \beta_q} = \frac{c_{M_{Red}}}{[L]^q \beta_q}.$$

Величины условных потенциалов для этих случаев рассчитываются по уравнениям, отличающимся в зависимости от того, участвует ли в реакции окисленная или восстановленная форма аналита.

В случае окисленной формы:

$$E'_{M_{Ox}L_p/M_{Red}} = E^o_{M_{Ox}/M_{Red}} - \frac{0,058}{n} \lg \beta_p - \frac{0,058p}{n} \lg [L] + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\gamma_{M_{Ox}}}{\gamma_{M_{Red}}}.$$

В случае восстановленной формы:

$$E'_{M_{Ox}/M_{Red}L_q} = E^o_{M_{Ox}/M_{Red}} + \frac{0,058}{n} \lg \beta_q + \frac{0,058q}{n} \lg [L] + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\gamma_{M_{Ox}}}{\gamma_{M_{Red}}}.$$

Когда участвуют обе равновесные формы:

$$E'_{M_{Ox}L_p/M_{Red}L_q} = E^o_{M_{Ox}/M_{Red}} - \frac{0,058}{n} \lg \frac{\beta_p}{\beta_q} - \frac{(p-q)0,058}{n} \lg [L] + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\gamma_{M_{Ox}}}{\gamma_{M_{Red}}}.$$

Если равновесные формы редокс-системы имеют одинаковый состав ($p = q$) и комплексы $M_{Ox}L_p$ и $M_{Red}L_q$ образуются количественно ($[M_{Ox}L_p] \approx c_{M_{Ox}}$ и $[M_{Red}L_q] \approx c_{M_{Red}}$), то редокс-потенциал такой системы не зависит от избыточной концентрации комплексообразующего агента L.

Влияние образования малорастворимых соединений. В некоторых случаях восстановленной формой редокс-системы (полуреакции) является твердофазный компонент, например, металл (М). Но чаще в аналитических реакциях приходится сталкиваться с ситуацией, когда малорастворимое соединение является продуктом взаимодействия одной из редокс-форм системы с ионами, присутствующими в растворе. Если в качестве восстановителя используется металл М (например, $Zn_{TB} - 2e \leftrightarrow Zn^{2+}$) или восстановленная форма системы осаждается в виде металла ($Ag^+ + e \leftrightarrow Ag \downarrow$), то потенциал такой системы вычисляется по уравнению:

$$E_{M_{Ox}/M_{Red}} = E'_{M_{Ox}/M_{Red}} + \frac{9}{n} \lg [M_{Ox}].$$

Если малорастворимое соединение является продуктом взаимодействия одной из равновесных форм редокс-системы с ионами раствора, то величина потенциала зависит от растворимости осадка, концентраций иона-осадителя и второй равновесной формы системы. При осаждении окисленной формы системы M_{Ox} избытком осадителя А с образованием осадка $M_{Ox}A$ равновесная концентрация ее реакционной формы будет определяться условным произведением растворимости осадка K'_s и ее мольной долей (α_m) в рассматриваемых условиях:

$$[M_{Ox}] = \frac{K'_s}{c'_A} \cdot \alpha_{M_{Ox}}.$$

Величина потенциала будет равна:

$$E_{M_{Ox}/M_{Red}} = E_{M_{Ox}/M_{Red}}^{o'} - \frac{9}{n} \lg c_{M_{Red}},$$

где

$$E_{M_{Ox}/M_{Red}}^{o'} = E_{M_{Ox}/M_{Red}}^o + \frac{9}{n} \lg \frac{\gamma_{M_{Ox}} \cdot K_S'}{\gamma_{M_{Red}} \cdot c_A} \cdot \alpha_{M_{Ox}},$$

$\gamma_{M_{Ox}}, \gamma_{M_{Red}}$ — коэффициенты активности сопряженных редокс-форм системы;

$c_{M_{Red}}, c_A$ — суммарные концентрации всех форм компонента M_{Red} и осадителя А.

Когда осадок $M_{Red}A$ образует восстановленная форма (M_{Red}) системы, величина потенциала рассчитывается аналогично:

$$E_{M_{Ox}/M_{Red}} = E_{M_{Ox}/M_{Red}}^{o'} + \frac{9}{n} \lg c'_{M_{Ox}},$$

где $E_{M_{Ox}/M_{Red}}^{o'} = E_{M_{Ox}/M_{Red}}^o + \frac{9}{n} \lg \frac{\gamma_{M_{Ox}} \cdot c_A'}{\gamma_{M_{Red}} \cdot K_S' \cdot \alpha_{M_{Red}}}$

$\alpha_{M_{Red}}$ — мольная доля реакционной формы M_{Red} ;

$\gamma_{M_{Ox}}, \gamma_{M_{Red}}$ — коэффициенты активности сопряженных редокс-форм системы;

$c'_{M_{Ox}}$ — концентрация всех форм компонента M_{Ox} .

Во всех случаях, когда восстановленная форма редокс-пары образует малорастворимое соединение, величина потенциала и окислительные способности системы увеличиваются.

Особенности протекания реакций окисления-восстановления. Основная особенность реакций окисления-восстановления состоит в том, что многие из них протекают многостадийно и медленно, причем скорость всей реакции лимитируется наиболее медленной ее стадией. Окислительно-восстановительные реакции иногда осложняются индуцированными сопряженными реакциями, которые протекают только при наличии основной редокс-реакции. Скорость некоторых редокс-реакций бывает настолько малой, что без применения соответствующих катализаторов их невозможно применять в химических методах анализа. При этом нельзя априори предсказать, какова будет скорость той или иной реакции, поскольку определенной зависимости между окислительно-восстановительной способностью редокс-пар и скоростью реакций не существует. Поэтому во всех случаях использования редокс-реакций в качестве аналитических необходима априорная информация о скорости их протекания. В качестве общей тенденции можно отметить, что некаталитические реакции окисления-восстановления протекают медленно, когда количество электронов, участвующих в полуреакциях сопряженных редокс-пар, различно и когда реакции сопровождаются значительными структурными изменениями реагирующих частиц. В некоторых случаях скорость реакций окисления-восстановления увеличивается с повышением температуры раствора и с изменением рН раствора. Скорость реакций с непосредственным участием ионов водорода обычно возрастает с повышением их концентрации. Некоторые редокс-реакции проводят в присутствии катализатора, например, реакции окисления персульфатом аммония ускоряют введением ионов Ag^+ . Действие катализатора проявляется в образовании промежуточных соединений, обладающих высокой реакционной способностью. В некоторых автокаталитических редокс-реакциях катализатор из-

вне не вводится, а образуется в ходе основной реакции на какой-либо стадии в качестве продукта реакции. Таким образом, во всех случаях использования редокс-реакций в качестве аналитических необходима априорная информация о скорости ее протекания.

1.2.4. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные характеристики реакций образования малорастворимых соединений. Реакции образования малорастворимых соединений при взаимодействии с разнообразными реагентами характерны для большинства элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. Существует несколько классов малорастворимых химических соединений, реакции образования которых используются для аналитических целей (подробнее см. т. 2. «Разделение веществ методом осаждения»).

Большинство ионов металлов образуют малорастворимые гидроксиды и соединения с органическими реагентами. Образование малорастворимых соединений в первую очередь зависит от концентрации реагирующих веществ. Дополнительным фактором, влияющим на образование осадка, является температура, а в ряде случаев, таких как образование солей с анионами слабых кислот и гидроксидов, — и pH раствора. Влияние pH на образование гидроксидов можно проследить по минимальной величине pH , при которой начинается осаждение гидроксидов различных элементов (табл. 1.3).

Таблица 1.3

pH начала осаждения гидроксидов из 0,1 М растворов

Гидроксиды элементов	pH начала осаждения	Гидроксиды элементов	pH начала осаждения
Sb(III), Sb(V), Sn(IV), Mo(VI), W(VI), Ge(IV), Ti(IV)	~0	Cu(II), Be(II), Sc(III), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) (из Cl-комплексов, Pt при этом не осаждается)	~6
Nb(V), Ta(V), Ce(IV), Tl(III)	~1	Y(III), Sm(III), Fe(II), Ni(II), Co(II), Ce(III), Pb(II)	~7
Os(IV), Zr(IV), Hf(IV), Sn(II), Fe(III), Hg(II), Bi(III) (из хлоридов)	~2	Ag(I), Cd(II), La(III)	~8
Hg(I), Ga(II), In(III), Th(IV)	~3	Mn(II)	~9
Al(III), U(IV), Ir(VI), Ti(III)	~4	Mg(II)	~10
Cr(III), Mn(IV), Bi(III), U(VI)	~5	Ca(II), Sr(II), Ba(II)	>12

Главная особенность реакций осаждения заключается в том, что в результате этих реакций образуется новая фаза — твердое вещество и возникает гетерогенная двухфазная система раствор \leftrightarrow осадок. Поэтому наряду с образованием осадка не менее важен и обратный процесс — его растворение. При образовании любого малорастворимого соединения всегда имеет место динамическое гетерогенное равновесие между раствором и образовавшимся осадком, которое при изменении состава раствора может смещаться либо в сторону образования осадка, либо в сторону его растворения:



Термодинамическая константа равновесия этой реакции называется **константой растворимости**:

$$K_S^o = \frac{a_{M^{n+}}^m a_{A^{m-}}^n}{a_{M_m A_n}}.$$

Поскольку активность твердой фазы в термодинамических расчетах принимается равной 1 ($a_{M_m A_n} = 1$), произведение активностей $a_{M^{n+}}^m a_{A^{m-}}^n$ ионов малорастворимого соединения в его насыщенном растворе при постоянной температуре и давлении также является величиной постоянной и называется **термодинамическим произведением растворимости** K_S^o (или ПА):

$$K_S^o = a_{M^{n+}}^m a_{A^{m-}}^n.$$

В аналитической практике при расчете растворимости осадков, характеризующей равновесной концентрацией образующих их ионов, обычно используют **концентрационное произведение растворимости** (K_S или ПР), равное произведению равновесных концентраций ионов малорастворимого соединения в его насыщенном растворе (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$K_S = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n.$$

При постоянных температуре и ионной силе раствора величина K_S также является постоянной величиной. Значениями K_S^o и K_S равны только при нулевой ионной силе (I) раствора. Если $I \neq 0$, то K_S , как правило, всегда больше K_S^o для того же самого осадка:

$$K_S^o = a_{M^{n+}}^m a_{A^{m-}}^n = [M^{n+}]^m \gamma_{M^{n+}}^m [A^{m-}]^n \gamma_{A^{m-}}^n = K_S \gamma_{M^{n+}}^m \gamma_{A^{m-}}^n,$$

где $\gamma_{M^{n+}}, \gamma_{A^{m-}}$ — коэффициенты активности ионов малорастворимого соединения. Значением K_S^o без поправок на ионную силу можно пользоваться только при очень малой ионной силе раствора ($I \leq 0,001$), когда различием между активностью иона и его равновесной концентрацией можно пренебречь.

Участие ионов осадка в побочных реакциях с посторонними веществами, присутствующими в растворе, увеличивает растворимость осадка, которая при этих условиях будет определяться суммарной равновесной концентрацией ионов осадка как в образуемой при его диссоциации форме, так и в форме различных комплексных и протонированных соединений. Поэтому для расчета растворимости осадка $M_m A_n$ в общем случае следует использовать **условное произведение растворимости** (K'_S), которое представляет собой произведение суммарных равновесных концентраций всех форм катиона ($c'_{M^{n+}}$) и аниона ($c'_{A^{m-}}$) осадка в его насыщенном растворе:

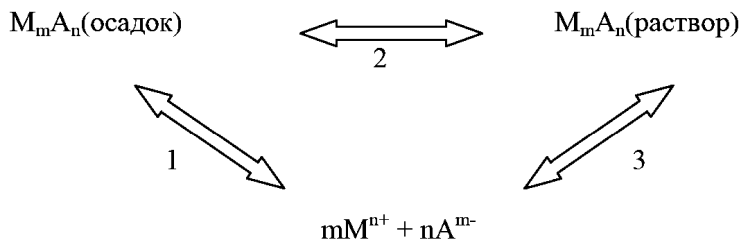
$$K'_S = c_{M^{n+}}'^m c_{A^{m-}}'^n. \quad (1.28)$$

Выразив равновесные концентрации реакционных форм M^{n+} и A^{m-} через их молярные α -доли $[M^{n+}] = c'_{M^{n+}} \alpha_{M^{n+}}$ и $[A^{m-}] = c'_{A^{m-}} \alpha_{A^{m-}}$, приходим к уравнению, связывающему K'_S и K_S :

$$K'_S = \frac{K_{S_{M_m A_n}}}{\alpha_{M^{n+}}^m \alpha_{A^{m-}}^n}.$$

Молярные α -доли образующихся при диссоциации осадка ионных форм M^{n+} и A^{m-} вычисляют с помощью функции закомплексованности (см. раздел 1.1.3).

Равновесие между осадком МА и раствором схематически можно представить как три взаимосвязанных процесса:



Если кристаллическая решетка осадка $M_m A_n$ образована M^{n+} и A^{m-} (например, $BaSO_4$, CaC_2O_4 , $BaCrO_4$ и др.), то при растворении осадка ионы, образующие решетку, сольватируются и переходят в раствор, минуя стадию образования недиссоциированных молекул (схема 1). Растворение тех осадков, которые имеют молекулярную структуру, приводит к образованию в растворе малодиссоциированных молекул (H_3BO_3 , C_6H_5COOH , Hg_2Cl_2 , $CaCO_3$, $CaSO_4$ и др.). В этом случае процессы по схемам 2 и 3 происходят последовательно. При этом общая растворимость осадка будет определяться суммарной ионной и молекулярной составляющими. Молекулярная растворимость осадка, иногда называемая собственной растворимостью S^0 , во многих случаях является неизвестной, и в справочной литературе соответствующие данные отсутствуют. Для большинства осадков, реакции образования которых используются в химических методах анализа, молекулярная растворимость либо практически отсутствует, либо несоизмеримо мала по сравнению с ионной составляющей, и ею обычно пренебрегают. В некоторых случаях, когда осадками являются малорастворимые кислоты или образуются малодиссоциированные нейтральные комплексы, значения S^0 можно легко рассчитать по имеющимся справочным данным. Если малорастворимым соединением является слабая кислота НА, которая при растворении переходит в раствор как в виде ионов H_3O^+ и A^- , так и в молекулярной форме НА, то концентрация молекулярной составляющей равна собственной растворимости осадка S^0 . Из сопоставления выражений $K_{S(НА)}$ и $K_{a(НА)}$ следует, что $S_{НА}^0 = K_{S(НА)} / K_{a(НА)}$. В тех случаях, когда при растворении осадка $MA_{ТВ}$ его молекулярной формой является растворимый незаряженный комплекс МА, его равновесную концентрацию S^0 рассчитывают аналогично:

$$S_{MA}^0 = K_{S(MA)} \cdot \beta_{MA},$$

где β_{MA} — концентрационная константа устойчивости комплекса МА.

Растворимость осадка в его насыщенном растворе. Если растворимость осадка $M_m A_n$ в его насыщенном растворе, не содержащем одноименных с осадком ионов, обозначить через S моль·л⁻¹, то, согласно уравнению (1.27), суммарные равновесные концентрации всех форм катиона и аниона осадка будут равны соответственно mS и nS . После их подстановки в выражение условного произведения растворимости (1.28) получим:

$$K'_S = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n},$$

откуда

$$S_{M_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K'_S}{m^m n^n}} = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{\alpha_{M^{n+}}^m \alpha_{A^{m-}}^n m^m n^n}}.$$

Если в растворе содержится ион, одинаковый с одним из ионов осадка, то, по закону действующих масс, равновесие растворимости (1.27) смещается в сторону образования осадка.

Растворимость осадка при этих условиях уменьшается и определяется суммарной равновесной концентрацией всех форм того иона, который появляется в растворе только вследствие растворения осадка. Если концентрации содержащихся в растворе одноименных с осадком ионов $c_{A^{m-}}$ или $c_{M^{n+}}$ несоизмеримо велики по сравнению с растворимостью S осадка, то последнюю вычисляют из выражения условного произведения растворимости K'_S при соответствующих значениях концентраций M^{n+} и A^{m-} . При избытке аниона A^- :

$$S_{M_m A_n} = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K'_S}{c_{A^{m-}}^n}}.$$

При избытке катиона M^{n+} :

$$S_{M_m A_n} = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K'_S}{c_{M^{n+}}^m}}.$$

Если концентрации присутствующих в растворе одноименных ионов M^{n+} или A^{m-} соизмеримы с растворимостью осадка, то в расчетах необходимо дополнительно учитывать концентрацию этих ионов, поступающих в раствор за счет растворимости осадка. Тогда в выражении K'_S учитывают их суммарные концентрации $(c_{A^{m-}} + nS)$ или $(c_{M^{n+}} + mS)$:

- › в присутствии анионов A^{m-} : $K'_{S_{M_m A_n}} = (mS)^m (nS + c_{A^{m-}})^n$;
- › в присутствии катионов M^{n+} : $K'_{S_{M_m A_n}} = (mS + c_{M^{n+}})^m (nS)^n$.

Влияние на растворимость осадков протолитических реакций. Если осадок образован анионом слабой кислоты или катионом слабого основания, или тем и другим одновременно, то такой осадок в водных растворах подвергается протолизу (гидролизу), и его растворимость увеличивается. Протолиз осадков обусловлен реакциями протонирования анионов слабых кислот и гидроксокомплексобразования катионов, протекающих в водных растворах. Математическое описание количественной зависимости растворимости осадков от сопряженных равновесий, обусловленных многостадийным протолизом, в общем случае очень сложное. Однако необходимости в нем практически никогда не возникает, поскольку в большинстве случаев достаточен учет протолиза лишь по первой ступени, что позволяет получить вполне удовлетворительные результаты. Методика расчета растворимости осадков с учетом их протолиза зависит от состава осадка и его растворимости в чистом растворителе (воде) без учета протолиза.

Если растворимость осадка без учета протолиза достаточно мала ($S \leq 1 \cdot 10^{-9}$ моль·л⁻¹), то, несмотря на протолиз, среда остается практически нейтральной, и условное произведение растворимости осадка вычисляют при $pH = 7$. Но в тех случаях, когда растворимость осадков в воде без учета протолиза ионов осадка превышает $1 \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹, протолиз осадков при расчете их растворимости необходимо учитывать.

Определенная специфика влияния протолитических реакций на растворимость осадков проявляется в случае осадков-амфолитов. Растворимость осадков, катионы и анионы которых одновременно участвуют в сопряженных протолитических

реакциях, зависит от pH насыщенного раствора. В кислых растворах с уменьшением pH увеличивается протонирование аниона, и растворимость осадка возрастает; в щелочных растворах с повышением pH растворимость осадков также увеличивается вследствие образования растворимых гидроксокомплексов. Наименьшая растворимость осадка наблюдается при таком значении pH , при котором влияние депротонирования аниона уравнивается влиянием гидроксокомплексобразования катиона осадка, то есть когда условное произведение растворимости осадка будет наименьшим. Минимальное же значение $K'_S = \frac{K_S}{\alpha_M^m \alpha_A^n}$ наблюдается при минимальном коэффициенте $\frac{1}{\alpha_M^m \alpha_A^n}$. Оптимальное значение pH , обеспечивающее минимальную растворимость осадка $M_m A_n$, определяется условием, когда производная функции $\frac{1}{\alpha_M^m \alpha_A^n}$ по концентрации $[H_3O^+]$ равна нулю, то есть

$$\left\{ \left(\sum_{i=0}^{i=p} \beta_i^{OH} K_W^i [H_3O^+]^{-i} \right)^m \left(\sum_{i=0}^{i=p} \beta_i^H [H_3O^+]^i \right)^n \right\}' = 0.$$

Для простейшего случая, когда состав осадка 1:1 ($m = n = 1$) и сопряженные протолитические реакции с участием ионов осадка протекают только по первой ступени ($p = 1$), условие оптимизации упрощается:

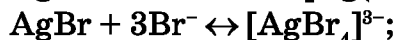
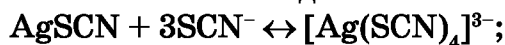
$$(\beta_1^{OH} K_W / [H_3O^+]^2)(1 + \beta_1^H [H_3O^+]) - (1 + \beta_1^{OH} K_W / [H_3O^+])\beta_1^H = 0.$$

Отсюда оптимальное значение $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]_{\text{опт}} = \left(\frac{K_W \beta_1^{OH}}{\beta_1^H} \right)^{1/2},$$

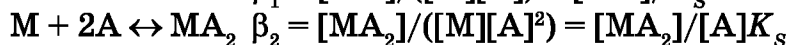
где β_1^{OH} — первая константа устойчивости гидроксокомплекса катиона осадка; β_1^H — первая константа протонирования аниона осадка.

Растворимость осадков при избытке ионов осадителя, обладающего комплексообразующими свойствами. Если анион-осадитель обладает комплексообразующими свойствами по отношению к катиону осадка, то при большом избытке осадителя происходит увеличение растворимости осадка вследствие образования растворимых комплексных соединений. Например,



$CuC_2O_4 + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow [Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ и т. д. В большинстве случаев в избытке осадителя растворяются простейшие бинарные осадки состава 1:1.

При взаимодействии осадка MA , образованного однозарядными ионами с осадителем A , могут существовать следующие равновесия:



Равновесную концентрацию недиссоциированных молекул MA в растворе называют собственной растворимостью осадка ($S^\circ = \beta_1 K_S$), которая при постоянных значениях температуры и ионной силы раствора, как правило, сохраняется неизменной. Согласно условию материального баланса, растворимость осадка MA будет определяться суммарной равновесной концентрацией всех равновесных частиц, содержащих катион осадка:

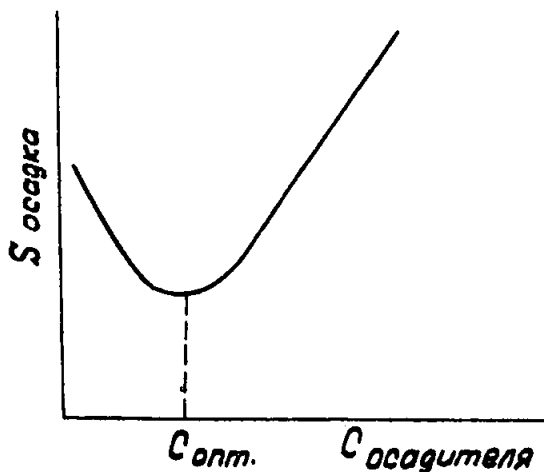


Рис. 1.8

Зависимость растворимости осадка (S) от избыточной концентрации осадителя, обладающего комплексообразующими свойствами

$$S_{MA} = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_p]. \quad (1.29)$$

Выразив равновесные концентрации частиц в уравнении (1.29) через концентрационные константы устойчивости и K_S осадка, получим:

$$S_{MA} = K_S / [A] + \beta_1 K_S + \beta_2 K_S [A] + \dots + \beta_p K_S [A]^{p-1} = K_S \sum_{i=0}^{i=p} \beta_i [A]^{i-1}. \quad (1.30)$$

По аналогичной схеме рассчитывают и растворимость осадков более сложного состава MA_n . Растворимость осадка, имеющего состав MA_n , рассчитывают по формуле:

$$S_{MA_n} = K_S \sum_{i=0}^{i=p} \beta_i [A]^{i-n}, \quad (1.31)$$

где β_i — общая концентрационная константа устойчивости комплекса MA_i (при $i = 0, \beta_0 = 1$); $[A]$ — равновесная концентрация реакционной формы осадителя.

Минимальная растворимость таких осадков наблюдается при оптимальной избыточной концентрации осадителя. Оптимальную концентрацию комплексообразующего осадителя A^- (или OH^-), обеспечивающую минимальную растворимость осадка MA_n (рис. 1.8), в общем случае находят дифференцированием уравнения (1.31):

$$\frac{d(\sum_{i=0}^{i=p} \beta_i^A [A^-]^{i-n})}{d[A^-]} = 0. \quad (1.32)$$

Например, при растворении осадка MA в избытке осадителя A^- с образованием комплексов MA и MA_2 решением уравнения (1.32) находим:

$$[A^-]_{\text{опт}} = 1 / \sqrt{\beta_2^A}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте понятия: аналитическая химия, химический анализ, метод анализа, методика анализа.
2. Назовите законы, на которых основаны химические методы количественного анализа.
3. Раскройте содержание понятий: эквивалент вещества, число эквивалентности, фактор эквивалентности.

4. Назовите способы выражения концентраций вещества в растворе.
5. В чем сущность теории Аррениуса о диссоциации молекул растворенных веществ?
6. В чем заключается различие между термодинамическими, концентрационными и условными константами равновесия химических реакций?
7. В чем состоит условие материального баланса? Приведите примеры уравнений материального баланса.
8. Чем характеризуется состояние равновесия с позиции кинетики химических реакций?
9. Как учитывают электростатическое взаимодействие ионов в водных растворах?
10. Дайте определения понятия «ионная сила раствора». Как количественно оценить ионную силу раствора?
11. В чем состоит суть протонной (протолитической) теории кислот и оснований Й. Н. Бренстеда и Т. М. Лоури?
12. Охарактеризуйте протогенные, протофильные и амфипротные растворители. Приведите примеры автопротолиза растворителей.
13. В чем заключаются нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей?
14. В чем состоит различие взаимодействия с водой сильных и слабых электролитов?
15. В чем заключается суть кислотно-основных реакций? Какими способами графически изображают кислотно-основные равновесия?
16. Как связаны между собой константа диссоциации слабой кислоты и константа протонирования сопряженного основания?
17. Какие вещества называют амфолитами?
18. Дайте определение понятия «буферность». Какие кислотно-основные системы обладают буферными свойствами?
19. Назовите параметр, характеризующий буферную емкость. При каком условии он достигает максимального значения?
20. Какие типы комплексных соединений вы знаете? Для каких целей в аналитической химии применяют реакции комплексообразования?
21. Дайте характеристику понятиям: функция закомплексованности, функции распределения, функции образования. Напишите их математические выражения, объясните физический смысл. Приведите примеры.
22. В чем заключаются основные достоинства хелатных комплексов? Охарактеризуйте понятие «хелатный эффект».
23. Как влияет pH раствора на образование хелатных комплексов различных типов?
24. В чем состоит суть реакций окисления-восстановления?
25. Что представляет собой сопряженная редокс-пара? Какие существуют способы оценки окислительно-восстановительной способности сопряженных редокс-пар?
26. Какое влияние на полноту протекания редокс-реакции и на окислительно-восстановительные свойства редокс-пары оказывают следующие факторы: изменение pH раствора, конкурирующие реакции комплексообразования, образования малорастворимых соединений?
27. Охарактеризуйте понятия «произведение растворимости», «растворимость».
28. Какие факторы оказывают влияние на растворимость малорастворимых соединений?

ГЛАВА ВТОРАЯ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТИТРИМЕТРИИ

2.1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Титриметрические методы анализа основаны на реакциях в растворах эквивалентных количеств аналита и реагента-титранта с фиксацией завершения реакции — точки эквивалентности (ТЭ) по регистрируемому параметру аналитического процесса, свидетельствующему об исчерпании в растворе аналита или появлении избытка реагента.

В основе титриметрических методов лежат характеристические свойства аналитов вступать в определенные реакции со специально выбираемыми для этого реагентами, обеспечивающими достаточно высокую скорость протекания этих реакций при сохранении строго стехиометрического соотношения числа молей прореагировавшего титранта с числом молей прореагировавшего аналита. В титриметрии используют кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, реакции комплексообразования и образования малорастворимых соединений.

Процесс выполнения титриметрического анализа предусматривает постепенное добавление небольшими порциями (по каплям) раствора реагента точно известной концентрации к раствору аналита. Этот процесс называют **титрованием**, а раствор добавляемого реагента — **титрантом**. Химическая реакция, используемая при титровании, называется реакцией **титрования**.

В процессе титрования в качестве аналитического сигнала измеряют объем титранта, израсходованный для достижения ТЭ, отождествляемой с конечной точкой титрования (КТТ), соответствующей моменту прекращения добавления титранта. Такая схема анализа связана с тем, что титриметрические методы возникли и развивались на принципе визуальной фиксации КТТ по изменению собственной окраски веществ, участвующих в реакции титрования, или специально введенных в раствор индикаторов — веществ, которые вблизи ТЭ резко изменяют свою окраску. Визуальная фиксация КТТ неизбежно приводит к некоторому несовпадению КТТ и ТЭ.

В качестве индикаторов для визуальной фиксации КТТ обычно используют органические вещества, которые при резком изменении концентрации аналита

вблизи ТЭ изменяют свою окраску, вызывают люминесценцию или образуют осадок. Применяемые индикаторы, как правило, проявляют такие же свойства, как и компоненты основной реакции титрования, то есть при кислотно-основном титровании индикаторы также представляют собой кислотно-основные пары, при окислительно-восстановительном титровании индикатор является сопряженной редокс-парой. Индикаторы бывают двухцветные, когда обе его сопряженные формы имеют различную окраску, и одноцветные, когда окрашена лишь одна из его форм. Индикаторы характеризуют интервалом перехода их окраски, который определяет способность глаза человека различать изменение окраски при соотношении окрашенных форм от 1:10 до 10:1. Но наиболее резкое изменение окраски обычно воспринимается при соотношении окрашенных форм индикатора 1:1.

Общие требования, предъявляемые к веществам индикаторам:

- › индикатор должен обладать интенсивной окраской, заметной при его очень малой концентрации;
- › переход окраски должен быть контрастным;
- › интервал перехода окраски индикатора должен быть по возможности более узким. В редоксиметрическом титровании в отдельных случаях применяют специфические реагенты-индикаторы, образующие окрашенные соединения с одной из редокс-форм.

С появлением инструментальных методов определения эквивалентного объема титранта, измеряемого по регистрируемому косвенному параметру аналитического процесса, свидетельствующему об исчерпании аналита и (или) о появлении избытка титранта, предпочтительнее стала схема титрования, предусматривающая его продолжение и после достижения ТЭ. При любой схеме титрования независимо от природы химической реакции, лежащей в его основе, в точке эквивалентности число молей эквивалентов титранта точно равно числу молей эквивалентов реагирующего с ним аналита А. Титрант-реагент (R) добавляют к точно отмеренному объему анализируемого раствора (V_A). Если молярные концентрации эквивалентов А и R составляют $c(f_{\text{экв}}(A)A)$ и $c(f_{\text{экв}}(R)R)$ соответственно, выполняется равенство:

$$c(f_{\text{экв}}(A)A)V_A = c(f_{\text{экв}}(R)R)V_R, \quad (2.1)$$

где V_R — объем титранта, затраченный до достижения КТТ.

Отсюда рассчитывают $c(f_{\text{экв}}(A)A)$, а при необходимости — и массу аналита $m(A)$:

$$m(A) = M(f_{\text{экв}}(A)A) c(f_{\text{экв}}(R)R)V_R, \quad (2.2)$$

где $M(f_{\text{экв}}(A)A)$ — молярная масса эквивалента аналита.

2.1.2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

Кривая титрования представляет собой графическое изображение зависимости регистрируемого параметра процесса титрования от объема титранта или степени оттитрованности. Наиболее распространенной погрешностью титриметрических методов, независимо от применяемых химических реакций, является погрешность нахождения ТЭ, особенно при ее визуальной индикации. Для исключения подобных ошибок более предпочтительным является нахождение ТЭ из кривых титрования, получаемых с использованием инструментальных методов наблюдения за

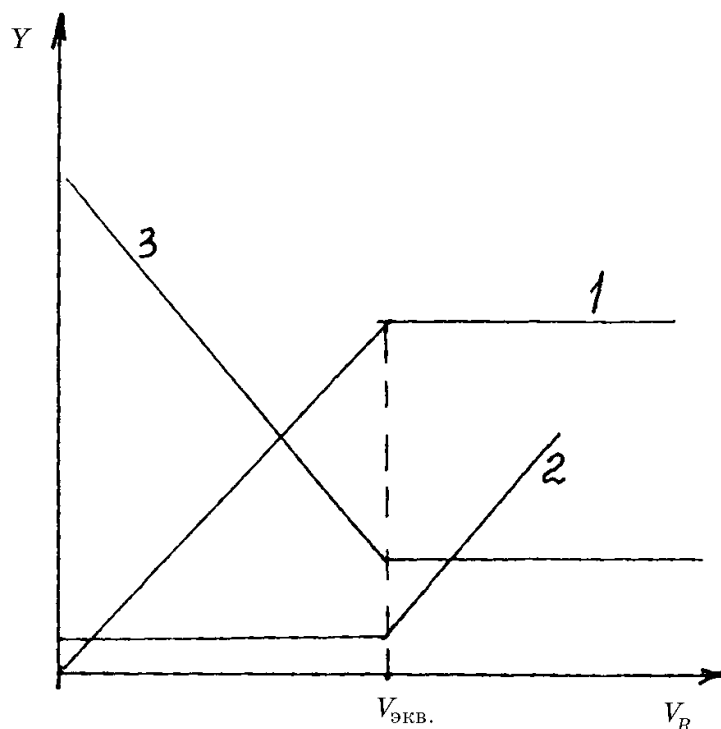


Рис. 2.1

Линейные кривые титрования:

Y — аналитический сигнал, V_R — объем титранта, $V_{\text{экв}}$ — эквивалентный объем титранта.

изменением концентрации компонентов, участвующих в реакции титрования. Объектами наблюдения могут быть как аналит, так и реагент или продукт реакции. В любом случае при построении кривых титрования по оси ординат откладывают регистрируемую величину наблюдаемого параметра аналитического процесса, а по оси абсцисс — объем добавляемого титранта или степень оттитрованности. Степенью оттитрованности, или титровальной долей, обычно обозначаемой Φ , называется отношение количества добавленного титранта к количеству реагента

$$\Phi = c(R)V_R / c(A)V_A,$$

где $c(R)$ и $c(A)$ — молярные концентрации титранта и аналита; V_R и V_A — объемы растворов титранта и аналита. Если концентрации аналита и титранта равны, то степень оттитрованности равна отношению добавленного объема раствора титранта V_R к исходному объему раствора аналита — V_A .

$$\tau = V_R / V_A = n(R) / n(A),$$

где $n(R)$ — добавленное количество титранта; $n(A)$ — исходное количество аналита.

До ТЭ $\Phi < 1$ ($< 100\%$), в ТЭ $\Phi = 1$ (100%), после ТЭ $\Phi > 1$ ($> 100\%$).

Регистрируемые при титровании в качестве косвенных аналитических сигналов параметры специфичны для каждой реакции. Если в качестве регистрируемого сигнала измеряют параметр системы (электропроводность, ток, оптическую плотность раствора и т. п.), величина которого прямо пропорциональна концентрации одного из компонентов реакции титрования, то получают линейные кривые титрования, которые иллюстрирует рисунок 2.1.

Кривая 1 на том же рисунке соответствует случаю, когда регистрируемый сигнал Y увеличивается пропорционально увеличению концентрации продукта реакции и не зависит от концентрации титранта, кривая 2 — случаю, когда Y не зависит от концентрации аналита и увеличивается с ростом концентрации титранта. Наконец, кривая 3 соответствует случаю, когда Y уменьшается с уменьшением концентрации аналита и не зависит от концентрации титранта. КТТ, определяемая по точкам пересечения прямолинейных участков на всех кривых, соответствует эквивалентным объемам титранта $V_{\text{экв}}$. Если же регистрируют параметр, являющийся логарифмической функцией концентрации контролируемого компонента, соответствующие им «логарифмические» кривые титрования имеют вид, представленный на рисунке 2.2.

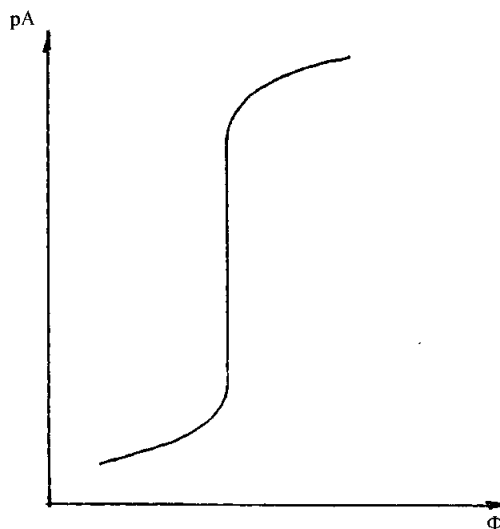


Рис. 2.2

Логарифмическая кривая титрования:
 pA — отрицательный десятичный логарифм равновесной концентрации аналита, Φ — степень оттитрованности.

Как видно из рисунка 2.2, логарифмические кривые титрования имеют две пологие ветви, между которыми находится крутой участок, называемый скачком титрования. Величина скачка титрования определяется значением константы равновесия реакции титрования, концентрациями реагирующих веществ, а также выбором точек на кривой начала и конца скачка титрования по оси абсцисс. При титровании с визуальной индикацией КТТ необходимо выбирать такой индикатор, который дает сигнал (изменение цвета, появления люминесценции или осадка) в пределах скачка титрования. В общем случае интервал перехода окраски индикатора должен находиться внутри скачка титрования и как можно ближе к ТЭ. При визуальной регистрации КТТ добавление раствора титранта прекращают в момент изменения окраски индикатора, а для более точного определения КТТ используют раствор сравнения того же состава, но не содержащий титруемого компонента, в который добавляют по 1–2 капли индикатора и раствора титранта.

Важной характеристикой кривых титрования является индекс крутизны η , характеризующий наклон кривой титрования:

$$\eta = \frac{d\lg[Y]}{d\Phi} = \left(\frac{\Delta pN}{\Delta \Phi}, \frac{\Delta pM}{\Delta \Phi}, \frac{\Delta pe}{\Delta \Phi} \right),$$

где $d\Phi$ — изменение степени оттитрованности, вызвавшее соответствующее изменение $d\lg Y$. Максимальное значение η имеет вблизи ТЭ. Оценивая величину η в каком-то интервале τ , можно сравнивать чувствительность титриметрических методов. Чем больше значение индекса крутизны, тем точнее может быть выполнено титрование при прочих равных условиях.

Если $\eta \geq 10^3$, то точность титрования определяется погрешностью отсчета эквивалентного объема титранта по бюретке. При значении $\eta < 10^3$ точность титрования зависит во многом еще и от погрешности определения конечной точки титрования.

2.1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Как уже отмечалось при общей классификации химических методов анализа, титриметрические методы в первую очередь классифицируют по типам реакций титрования. Они могут быть реакциями перехода протонов, электронов, образования малодиссоциированных комплексных и малорастворимых соединений. Соответствующие группы титриметрических методов называют кислотно-основным титрованием (протолитометрией), окислительно-восстановительным титрованием (редоксметрией), комплексометрическим титрованием (комплексометрией) и осадительным титрованием (седиметрией). В пределах перечисленных групп отдельные титриметрические методы классифицируют по типам реагентов-титрантов, применяемых в этих методах.

Таблица 2.1

Классификация титриметрических методов по типам и природе реагентов-титрантов

Общие методы титрования в зависимости от типа реакции	Подгруппы методов	Отдельные методы по природе реагентов	Реагенты-титранты	Вещества, определяемые прямым титрованием
Кислотно-основное титрование (протолитическое) $H_3O^+ + OH^- = H_2O$	Ацидиметрия		HCl, H ₂ SO ₄	основания
	Алкалиметрия		NaOH	кислоты
Окислительно-восстановительное (редоксметрия) $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Оксидиметрия	Перманганатометрия	KMnO ₄	восстановители
		Иодометрия	I ₂ (KI ₃)	—
		Дихроматометрия	K ₂ Cr ₂ O ₇	—
		Броматометрия	KBrO ₃	—
		Иодатометрия	KIO ₃	—
		Цериметрия	Ce(SO ₄) ₂	—
		Ванадатометрия	NH ₄ VO ₃	—
	Редуциметрия	Титанометрия	TiCl ₃	окислители
		Хромометрия	CrCl ₂	—
		Аскорбинометрия	аскорбиновая кислота	—
Комплексометрическое титрование (комплексометрия) $M + L = ML$		Меркуриметрия	Hg(NO ₃) ₂	Галогениды, псевдогалогениды
		Цианидометрия	KCN	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Al ³⁺ , Zr(IV), Th(IV)
	Хелатометрия	Комплексонометрия	ЭДТА*, комплексон III, хелатон III	Ионы металлов
Осадительное титрование		Аргентометрия	AgNO ₃	Галогениды и псевдогалогениды
		Меркурометрия	Hg ₂ (NO ₃) ₂	Хлориды

Примечание: *ЭДТА — двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na₂H₂Y·2H₂O), где Y⁴⁻ — символ аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Следующим классификационным признаком является способ титрования. Различают три способа титрования: прямое, обратное, титрование заместителя. Второй и третий способ применяют в тех случаях, когда невозможно прямое титрование.

Прямое титрование — наиболее простой и точный способ, когда анализируемый раствор непосредственно титруют стандартным раствором (титрантом). В этом виде титрования могут быть использованы любые типы химических реакций, если они удовлетворяют следующим требованиям:

1. Взаимодействие титруемого вещества с веществом-титрантом является стехиометричным и специфическим. Побочные реакции аналитов и реагента-титранта с посторонними веществами, содержащимися в анализируемом растворе, практически исключены или их влияние может быть нивелировано добавкой в анализируемый раствор специальных маскирующих реагентов.

2. Реакция титрования протекает количественно, обеспечивая переход определяемого компонента в продукт реакции не менее чем на 99,9% ($\tau \geq 99,9\%$). Это условие соответствует случаю, когда произведение константы равновесия реакции на концентрацию титруемого аналита достаточно велико ($K_p C \geq 1 \cdot 10^6$). В условиях сосуществования побочных равновесий эти требования соответственно предъявляются к произведению условной константы равновесия на концентрацию титруемого аналита ($K'_p C \geq 1 \cdot 10^6$).

3. Реакция протекает быстро. Состояние равновесия после добавления очередной порции титранта достигается практически мгновенно.

4. Имеется в наличии индикатор или инструментальный метод, позволяющий четко фиксировать КТТ.

Концентрацию или массу аналита по результатам прямого титрования рассчитывают по формулам (2.1) и (2.2).

Обратное титрование заключается в том, что к раствору аналита добавляют точно измеренный объем стандартного раствора, содержащий в заведомом избытке реагирующий с аналитом вспомогательный реагент R_1 , а затем его избыток оттитровывают стандартным раствором другого реагента R_2 (титрантом), однотипного по своим химическим свойствам аналиту. Этот способ иногда называют также титрованием остатка, или титрованием по остатку. Если реакция определяемого вещества с реагентом R_1 протекает медленно, обратное титрование проводят через некоторый промежуток времени, достаточный для завершения реакции. Требования к реакции R_1 с R_2 аналогичны требованиям к реакциям, применяемым при прямом титровании.

Количество аналита находят по разности добавленного в избытке вспомогательного реагента R_1 в объеме $V(R_1)$ мл и пошедшего на обратное титрование титранта R_2 в объеме $V(R_2)$ мл:

$$\begin{aligned} n(f_{\text{экв}}(A)A) &= [n(f_{\text{экв}}(R_1)R_1) - n(f_{\text{экв}}(R_2)R_2)] = \\ &= c(f_{\text{экв}}(R_1)R_1)V(R_1) - c(f_{\text{экв}}(R_2)R_2)V(R_2); \end{aligned} \quad (2.3)$$

и, соответственно, $m(A) = M(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot n(f_{\text{экв}}(A)A)$, мг.

Обратное титрование является альтернативой прямому, когда последнее невозможно из-за малой скорости реакции аналита с реагентом R_1 , когда аналит является летучим веществом или когда при прямом титровании существуют проблемы с индикацией КТТ. Примером применения обратного титрования является

определение содержания CaCO_3 в образце методом кислотно-основного титрования. CaCO_3 малорастворим в воде, а гетерогенная реакция с разбавленным раствором HCl протекает очень медленно, что делает прямое титрование невозможным. Поэтому к анализируемому образцу добавляют в заведомом избытке точно измеренный объем стандартного раствора HCl . Раствор нагревают. После завершения реакции растворения CaCO_3 и охлаждения раствора остаток HCl оттитровывают стандартным раствором NaOH . Количество эквивалентов ионов CO_3^{2-} , вступивших в реакцию с HCl , находят по уравнению (2.3) с учетом $f_{\text{экв}}(\text{CaCO}_3) = 1/2$.

$$n(1/2 \text{ CaCO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}) = C(\text{HCl})V_{\text{HCl}} - C(\text{NaOH})V_{\text{NaOH}}, \text{ миллимоль,}$$

$$\text{и масса } m(\text{CaCO}_3) = n(1/2 \text{ CaCO}_3)M(1/2 \text{ CaCO}_3), \text{ мг.}$$

Титрование заместителя называют также заместительным, или косвенным титрованием. Этот способ титрования применяют в тех случаях, когда аналит с доступным титрантом вообще непосредственно не взаимодействует или реакция протекает не стехиометрично. В этом способе к анализируемому раствору определяемого компонента X добавляют избыток вспомогательного реагента B , с которым аналит вступает в реакцию с образованием эквивалентного количества нового соединения C — заместителя, легко определяемого прямым титрованием стандартным раствором реагента-титранта R :

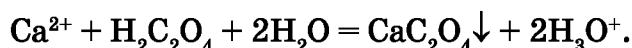


Количество найденного заместителя C эквивалентно количеству определяемого вещества X :

$$n(f_{\text{экв}}(A)A) = n(f_{\text{экв}}(C)C) = n(f_{\text{экв}}(R)R) = c(f_{\text{экв}}(R)R)V(R).$$

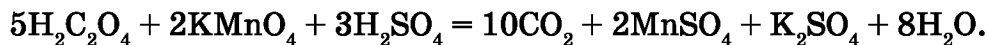
Следовательно, концентрацию или массу аналита по результатам титрования заместителя рассчитывают по формулам (2.1) и (2.2).

Одним из удобных и легкодоступных титрантов для этого способа является KMnO_4 . Например, прямым перманганатометрическим титрованием невозможно определить содержание ионов кальция, которые не реагируют с KMnO_4 , но можно использовать реакционноспособный заместитель ионам Ca^{2+} , осадив их избытком щавелевой кислоты:



При этом в осадке $n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

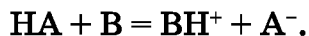
Образовавшуюся при растворении осадка в H_2SO_4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруют стандартным раствором KMnO_4 в кислой среде:



При любом способе титрования для стандартизации растворов титрантов можно использовать два приема: титрование отдельных навесок первичного стандарта и способ пипетирования, при котором из приготовленного в мерной колбе раствора первичного стандарта мерной пипеткой отбирают аликвотные части (объемы) для титрования. Способ пипетирования менее трудоемкий, но и менее точный, чем способ отдельных навесок.

2.2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе метода лежит протолитическая реакция переноса протона от донора НА к акцептору В:



В частности, в наиболее типичном случае водных растворов:



В качестве титрантов применяют сильные кислоты (ацидиметрия) и сильные основания (алкалиметрия). Титрантами обычно служат растворы HCl и NaOH, концентрации которых устанавливают по законодательно установленным первичным стандартным веществам, сохраняющим стехиометрический состав в условиях длительного хранения при контакте с атмосферным воздухом (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Первичные стандартные вещества, применяемые для приготовления титрантов в кислотно-основном титровании

Первичный стандарт	Реакции	Индикатор	Эквивалент	$M(f_{\text{анал}}(R))$, моль·л ⁻¹	Условия подготовки
Карбонат натрия Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} =$ $= \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} =$ $= \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$	Фенолфталеин Метиловый оранжевый	Na_2CO_3 $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$	106,00 53,00	Прокаливание при 260°C
Тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaBO}_2$ $\text{NaBO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl}$	Метиловый оранжевый	$1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $10\text{H}_2\text{O}$	190,70	Высушивание на воздухе
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} =$ $= \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Фенолфталеин	$1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $2\text{H}_2\text{O}$	63,03	Высушивание на воздухе
Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH} =$ $= \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$	Фенолфталеин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	120,12	Спиртовой раствор
Бифталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{NaOH} =$ $= \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Фенолфталеин	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	204,22	Высушивание на воздухе

Разбавленные растворы HCl достаточно устойчивы, а раствор NaOH предохраняют при хранении от поглощения CO₂ из воздуха с помощью затвора, заполненного оксидом кальция. Для приготовления титрантов на основе HCl и NaOH, являющихся по существующей классификации вторичными стандартными растворами, используется ряд уже упоминавшихся (табл. 2.2) первичных стандартных веществ, позволяющих обеспечить точное определение их количества взвешиванием.

Конечную точку кислотно-основного титрования определяют по резкому изменению рН раствора с помощью рН-метра (инструментальный вариант — потенциометрическое титрование), либо для индикации КТТ используют указанные в таблице 2.2 специальные цветные индикаторы, которые вблизи точки эквивалентности изменяют свою окраску. Индикаторы, применяемые в кислотно-основном титровании, представляют собой слабые органические кислоты, протонированные и депротонированные формы которых различаются по структуре и окраске. Как уже отмечалось выше, существуют двухцветные (метиловый оранжевый, метило-

вый красный и др.) и одноцветные (фенолфталеин, тимолфталеин) индикаторы. Окраска каждого из индикаторов изменяется в пределах узкого интервала значений pH , который называют **интервалом перехода окраски** индикатора. Применение двухцветных индикаторов предпочтительнее, так как интервал перехода одноцветных индикаторов зависит не только от соотношения концентраций его равновесных форм, но и от общей концентрации индикатора в анализируемом растворе. Интервал перехода двухцветных индикаторов определяется соотношением:

$$\Delta pH = pK_{a_{Ind}} \pm 1,$$

где $K_{a_{Ind}}$ — константа кислотной диссоциации индикатора.

В пределах перехода индикатора наиболее резкое изменение окраски индикатора наблюдается при определенном значении pH , которое называется показателем титрования индикатора и обозначается pT ($pT \approx pK_{a_{Ind}}$). Величина pT находится приблизительно в середине интервала перехода окраски индикатора и практически отождествляется с pH КТТ. Индикатор при титровании выбирается такой, чтобы интервал перехода его окраски (или pT) ближе всего подходил к значению pH в ТЭ титруемого раствора ($pT \approx pH_{ТЭ}$). Поэтому сначала при заданных условиях строят кривую титрования или рассчитывают скачок титрования и pH в ТЭ. Иногда для сужения интервала перехода окраски индикатора применяют смешанные индикаторы, позволяющие более резко наблюдать изменение окраски.

Для кислотно-основного титрования в качестве индикаторов наиболее часто применяются вещества, перечисленные в таблице 2.3.

Общие правила выбора кислотно-основных индикаторов учитывают относительную силу кислот и оснований, выступающих в роли аналитов и титрантов:

1. При титровании сильных кислот или сильных оснований можно применять любой индикатор с ΔpH интервала перехода окраски от 4,3 до 9,7 (то есть от метилового оранжевого до фенолфталеина).

2. При титровании слабых кислот щелочью КТТ наблюдается в интервале pH 7,7–10,0. В этих случаях можно использовать индикаторы: феноловый красный, фенолфталеин, тимоловый синий и др.

3. При титровании слабых оснований сильной кислотой КТТ регистрируют в интервале pH 6,3–4,0. Здесь лучше всего подходят метиловый красный, метиловый оранжевый и п-нитрофенол.

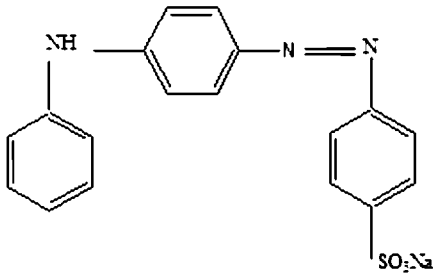
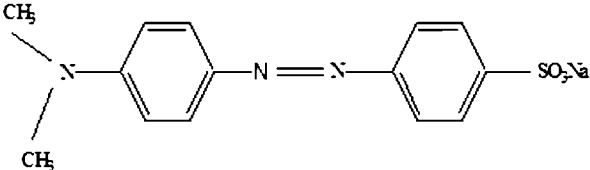
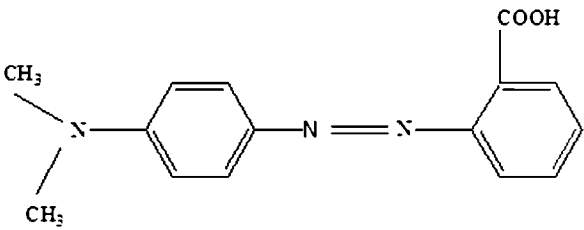
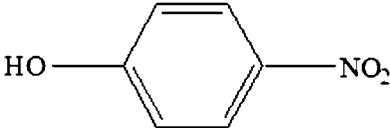
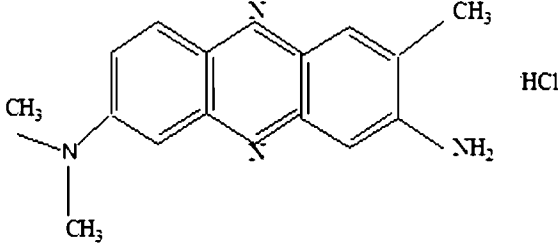
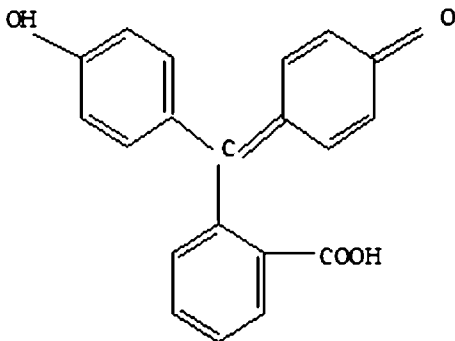
4. При титровании многопротонных кислот и оснований необходимо подбирать индикаторы для каждой промежуточной точки эквивалентности. Например, при титровании H_3PO_4 первая промежуточная точка эквивалентности наблюдается при $pH = 4,33$. Следовательно, при титровании до $H_2PO_4^-$ можно применять метиловый оранжевый, до HPO_4^{2-} ($pH_{ТЭ} = 9,57$) — фенолфталеин.

Кривые кислотно-основного титрования. При кислотно-основном титровании кривые титрования строят в координатах $pH = f(V_R)$ или $pH = f(\Phi)$. Специфика кислотно-основного титрования и, соответственно, вида кривых титрования проявляется в зависимости от относительной «силы» и концентраций аналита и реагента-титранта.

Общее уравнение кривой титрования выводится из уравнения электронейтральности для случая титрования слабой кислоты HA концентрации c_a слабым основанием концентрации c_b . Для однопротонных протолитов:

Таблица 2.3

Наиболее распространенные кислотно-основные индикаторы

Название	Химическая формула	Интервал перехода, ΔpH	Изменение окраски, $pH_{min} - pH_{max}$
Тропеолин ОО		1,3–3,2 ($pT \approx 2,1$)	Красная — желтая
Метилловый оранжевый (метилоранж)		3,1–4,4 ($pT = 4,0$)	Оранжевая — желтая
Метилловый красный		4,2–6,2 ($pT = 5,0$)	Красная — желтая
П-нитрофенол		5,6–7,6 ($pT = 7,1$)	Бесцветная — желтая
Нейтральный красный		6,8–8,4 ($pT = 6,9$)	Красная — янтарно-желтая
Фенолфталеин		8,2–10,0 ($pT = 9,5$)	Бесцветная — малиновая

Реакция $\text{HA} + \text{BOH} = \text{BA} + \text{H}_2\text{O}$.

Условие электронейтральности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{A}^-] - [\text{B}^+] = c'_a \alpha_{a1} + c'_b \alpha_{b1},$$

где c'_a и c'_b — «текущие» концентрации аналита и титранта, равные:

$$c'_a = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} \quad c'_b = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b}$$

α_{a1} и α_{b1} — мольные доли частиц A^- и B^+ .

Тогда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} \alpha_{a1} - \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} \alpha_{b1}.$$

Введем степень оттитрованности $\Phi = c_b V_b / c_a V_a$. И примем, что $c_a = c_b$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{c_a}{1 + \Phi} (\alpha_{a1} - \Phi \alpha_{b1}). \quad (2.4)$$

Титрование сильной кислоты сильным основанием. Для сильной кислоты и сильного основания $\alpha_{a1} = \alpha_{b1} = 1$, и уравнение кривой титрования принимает вид:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{c_a (1 - \Phi)}{1 + \Phi}.$$

При $\Phi = 0$ $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a$; $\text{pH} = \text{p}c_a$.

До точки эквивалентности (ТЭ) концентрация ионов H_3O^+ и pH раствора определяется присутствием неоттитрованной сильной кислоты, так как ничтожно малыми концентрациями ионов H_3O^+ за счет автопротолиза воды и ионизации растворенной углекислоты (вследствие ее поглощения из воздуха) можно пренебречь. При этом концентрация протонов в растворе изменяется в соответствии с уравнением:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_a (1 - \Phi)}{1 + \Phi} \quad \text{и} \quad \text{pH} = -\lg c_0 - \lg(1 - \Phi) + \lg(1 + \Phi), \quad (2.5)$$

где c_0 — начальная концентрация кислоты в титруемом растворе.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w}.$$

В ТЭ $\Phi = 1$ и

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_w = 7.$$

После ТЭ $K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(1 + \Phi) K_w}{c_a (\Phi - 1)}$$

и значение pH определяется только избыточной концентрацией добавленного титранта — сильного основания:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \lg(1 + \Phi) + \lg c_a + \lg(\Phi - 1). \quad (2.6)$$

Кривая титрования (рис. 2.3) симметрична относительно ТЭ, совпадающей с точкой нейтральности. На том же рисунке выделены области pH , соответствующие изменению окраски традиционных кислотно-основных индикаторов.

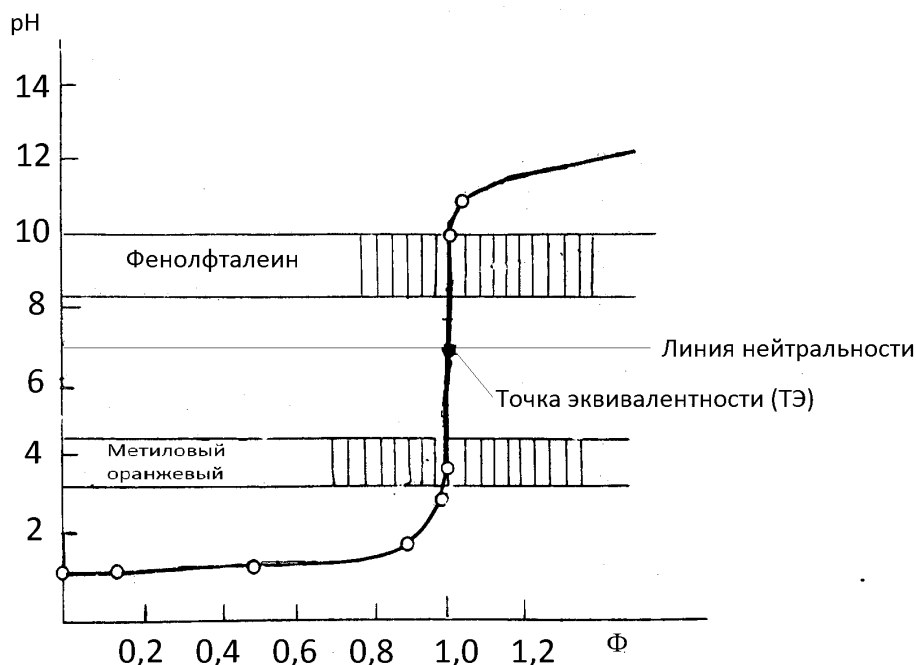


Рис. 2.3

Кривая титрования 0,1 М НСl 0,1 М раствором NaOH:

Φ — степень оттитрованности; запунктированные участки — интервал перехода указанных индикаторов.

Титрование сильного основания сильной кислотой. При титровании сильного основания сильной кислотой до ТЭ в избытке присутствуют ионы OH^- , а после ТЭ — ионы H_3O^+ . Расчет pH в процессе титрования выполняется аналогично тому, как и pH при титровании сильной кислоты сильным основанием, а именно:

При $\Phi = 0$ $p\text{OH} = p c_b$.

До ТЭ:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b(1 - \Phi)}{1 + \Phi}$$

$$p\text{OH} = -\lg c_b - \lg(1 - \Phi) + \lg(1 + \Phi);$$

$$p\text{H} = pK_w - p\text{OH}.$$

В ТЭ, как и при титровании сильной кислоты:

$$p\text{H}_{\text{ТЭ}} = 1/2pK_w = 7.$$

После ТЭ:

$$p\text{H} = -\lg c_a - \lg(\Phi - 1) + \lg(1 + \Phi).$$

Кривая титрования (рис. 2.4) аналогична приведенной на рисунке 2.3. Кривые титрования сильных протолитов характеризуются наибольшим индексом крутизны, который является характеристикой возможной точности титрования. Индекс крутизны вблизи точки эквивалентности (pH 6–8) вычисляется по уравнению:

$$\eta = 0,217 \left(\frac{c_1^0 \cdot c_2^0}{c_1^0 + c_2^0} \right) \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ТЭ}}}{K_w} \right),$$

где c_1^0 и c_2^0 — исходные молярные концентрации реагирующих веществ.

Например, для 0,1 М растворов НСl и NaOH:

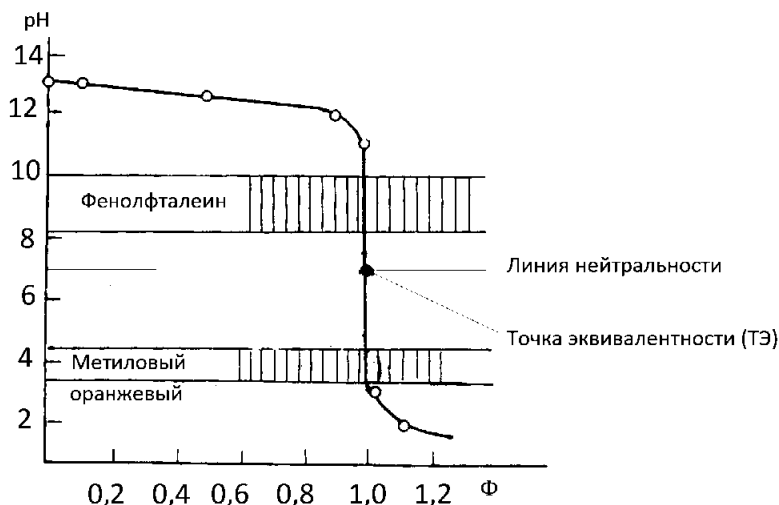


Рис. 2.4

Кривая титрования 0,1 М NaOH
0,1 М раствором HCl:

Φ — степень оттитрованности; заштрихованные участки — интервал перехода указанных индикаторов.

$$\eta = 0,217 \cdot \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,2} \cdot \frac{10^{-7}}{10^{-14}} = 1,08 \cdot 10^5.$$

Если взять крайние точки скачка титрования ($\pm 0,1\%$), то величина η будет несколько меньше:

$$\eta = \frac{\Delta pH}{\Delta \Phi} = \frac{10,0 - 4,0}{1,001 - 0,999} = 3 \cdot 10^3,$$

но и при $\eta > 10^3$ высокая точность титрования теоретически обеспечена.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Если до начала титрования в растворе находится только слабая кислота НА, то есть если другими источниками поступления ионов H_3O^+ (H_2O , CO_2) можно пренебречь, то для слабой кислоты со степенью диссоциации не более 5% концентрацию ионов H_3O^+ можно найти, исходя из константы K_a ее кислотной диссоциации и исходной концентрации c_0 (моль·л⁻¹): $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c_0}$ и $pH = 1/2(pK_a + pc_0)$. При добавлении сильного основания до ТЭ в растворе образуется слабое сопряженное основание A^- , и раствор представляет собой буферную смесь. Соответственно, значения pH раствора до ТЭ рассчитывают, как для буферных растворов (раздел 1.2.1):

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[НА]} = pK_a + \lg \frac{\Phi}{1 - \Phi}.$$

В ТЭ вся кислота оттитрована и pH раствора определяется образовавшимся сопряженным основанием:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_{A^-}} \quad \text{и} \quad pH = pK_w - 0,5(pK_b - \lg c_0),$$

где K_b — константа основной диссоциации образовавшегося сопряженного основания A^- , c_{A^-} — его концентрация.

После ТЭ раствора определяется избыточной концентрацией добавленной щелочи:

$$pH = pK_w - \lg(1 + \Phi) + \lg c_a + \lg(\Phi - 1).$$

Кривая титрования слабой кислоты не симметрична относительно ТЭ, а ТЭ не совпадает с точкой нейтральности (рис. 2.5).

Величина скачка на кривой титрования тем больше, чем больше значения концентрации и константы диссоциации титруемой слабой кислоты.

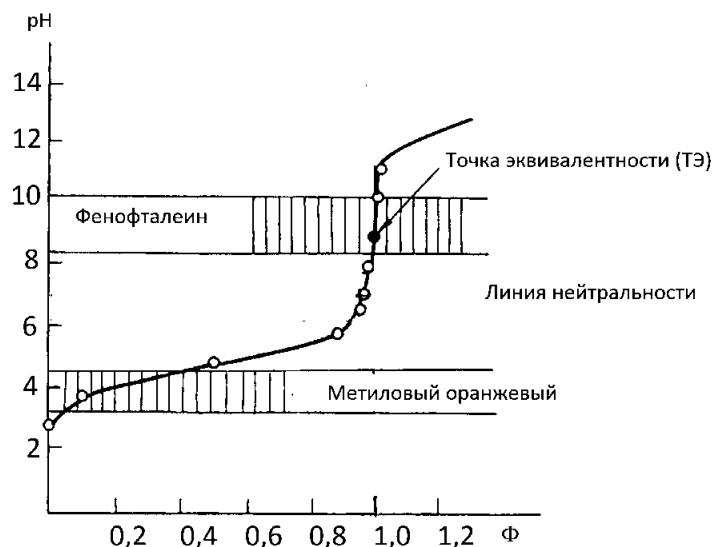


Рис. 2.5

Кривая титрования 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH :

Φ — степень оттитрованности; заштрихованные участки — интервал перехода указанных индикаторов.

Индекс крутизны кривой титрования слабой кислоты сильным основанием в точке эквивалентности (при $\text{pH} \geq 8$) вычисляют по уравнению:

$$\eta = 0,217 \left[\frac{c_1^0 \cdot c_2^0}{(c_1^0 + c_2^0)} \frac{K_a}{K_w} \right]^{1/2}.$$

Например, при титровании 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH находим:

$$\eta = 0,217 \left[\frac{0,1 \cdot 0,1}{(0,1 + 0,1)} \cdot \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-14}} \right]^{1/2} = 2 \cdot 10^3,$$

то есть теоретическая точность титрования, как и в случае титрования сильной кислоты, здесь также обеспечена, а ее реальное значение определяется погрешностью измерения отсчета объема по бюретке в КТТ.

Титрование слабого основания сильной кислотой. До начала титрования слабого основания A^- с концентрацией c'_0 раствором сильной кислоты в растворе находится только слабое основание. Концентрация ионов OH^- вычисляется по формуле $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b}$ моль·л⁻¹ и $\text{pH} = \text{p}K_w - 0,5(\text{p}K_b + \text{p}c_b)$, или $\text{pH} = 0,5(\text{p}K_w + \text{p}K_a) + 0,5 \lg c_b$, где K_b — константа основной диссоциации титруемого слабого основания, K_a — константа кислотной диссоциации сопряженной кислоты HA .

Во всем интервале до ТЭ значение pH раствора вычисляется, как в буферной системе:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} = \text{p}K_a + \lg \frac{1 - \Phi}{\Phi}.$$

В ТЭ все количество слабого основания переходит в сопряженную кислоту HA и значение раствора определяется ее концентрацией и константой диссоциации:

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a + \text{p}c_a).$$

За ТЭ значение pH раствора определяется избыточной концентрацией добавленной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg c_b - \lg(\Phi - 1) + \lg(1 + \Phi).$$

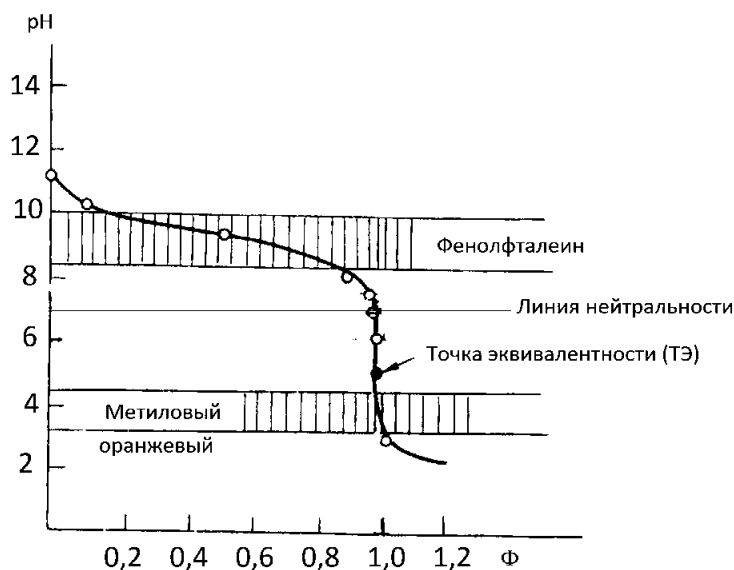


Рис. 2.6

Кривая титрования 0,1 М NH_3 0,1 М раствором HCl .

Ф — степень оттитрованности; заштрихованные участки — интервал перехода указанных индикаторов.

Кривая титрования слабого основания (рис. 2.6), как и слабой кислоты, не симметрична, и ТЭ не совпадает с точкой нейтральности. Величина скачка титрования, также как и при титровании слабой кислоты, зависит от силы и концентрации титруемого слабого основания. Индекс крутизны кривой титрования слабого основания вблизи ТЭ ($\text{pH} \approx 6$) определяется выражением, аналогичным уравнению для кривой титрования слабой кислоты:

$$\eta = 0,217 \left[\frac{c_1^0 \cdot c_2^0}{(c_1^0 + c_2^0)} \frac{K_b}{K_w} \right]^{1/2}.$$

Например, при титровании 0,1 М раствора NH_3 ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$) 0,1 М HCl индекс крутизны составляет:

$$\eta = 0,217 \left[\frac{0,1 \cdot 0,1}{(0,1 + 0,1)} \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-14}} \right]^{1/2} = 2 \cdot 10^3,$$

то есть теоретически обеспечивается достаточно высокая точность титрования.

Общая специфика титрования слабых протолитов. В целом, говоря о титровании слабых протолитов, необходимо отметить следующие общие закономерности. Чем меньше константа кислотной диссоциации титруемой слабой кислоты, тем выше pH в начале титрования и в области буферного действия. Ветвь кривой титрования до ТЭ смещается в область более высоких значений pH (по сравнению с кривой титрования сильной кислоты той же концентрации). В точке эквивалентности все количество слабой кислоты превращается в сопряженное слабое основание, которое тем сильнее, чем слабее титруемая кислота. Соответственно, pH в точке эквивалентности сдвигается в щелочную область. Ветвь кривой титрования за ТЭ не зависит от силы титруемой кислоты и pH определяется концентрацией добавленной щелочи (рис. 2.7). С уменьшением константы кислотной диссоциации уменьшается и скачок титрования. Скачок титрования уменьшается также с уменьшением концентрации реагирующих веществ. Аналогичная картина наблюдается и на кривой титрования слабого основания с той лишь разницей, что верхняя ветвь кривой титрования и ТЭ смещаются в кислую область.

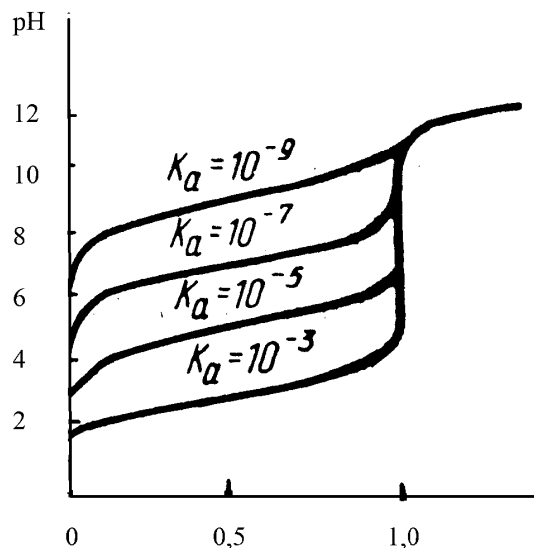


Рис. 2.7

Влияние силы кислоты на величину скачка титрования.

Кривые титрования слабых кислот с различными значениями K_a . K_a — константа кислотной диссоциации. Φ — степень оттитрованности.

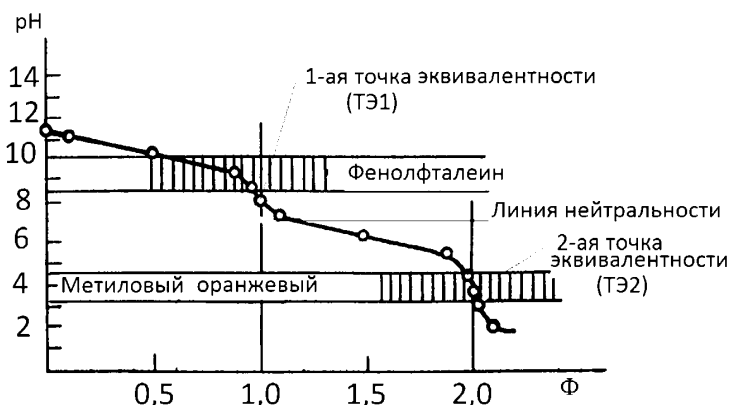


Рис. 2.8

Кривая титрования 0,1 М раствора Na_2CO_3 0,1 М раствором HCl :

Φ — степень оттитрованности; заштрихованные участки — интервал перехода указанных индикаторов.

У слабых протолитов с константами диссоциации меньше, чем $5 \cdot 10^{-8}$, скачок титрования вообще отсутствует. Поэтому в водных растворах без направленного смещения равновесия за счет введения дополнительных реагентов нельзя оттитровать такие вещества, как H_3BO_3 ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$), NH_4^+ ($K_a = 5,7 \cdot 10^{-10}$), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ($K_a = 1,7 \cdot 10^{-10}$), NH_2OH ($K_b = 8,9 \cdot 10^{-9}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ($K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$) и т. п.

Титрование многопротонных протолитов. При титровании многоосновных кислот (оснований), а также смеси кислот или оснований диссоциация более сильных протолитов подавляет диссоциацию слабых. Поэтому при добавлении сильного основания к смеси кислот различной силы сначала оттитровывается более сильная кислота и только после того, как оставшегося ее количества не хватает для подавления диссоциации более слабой, начинается титрование последней. Аналогично титруются и многоосновные протолиты. Диссоциация многоосновных кислот (многокислотных оснований) по первой ступени, как правило, подавляет их диссоциацию по второй, и тем более по следующим ступеням. При этом если последовательные (ступенчатые) константы диссоциации различаются более чем в 10^4 раз, то на кривых титрования наблюдаются отчетливые скачки титрования, соответствующие промежуточным точкам эквивалентности. В противном случае ступенчатых скачков на кривой титрования не наблюдается.

В качестве иллюстрации на рисунке 2.8 приведена кривая титрования 0,1 М раствора Na_2CO_3 0,1 М раствором HCl . Во всем интервале до первой ТЭ раствор представляет собой буферную смесь, pH которой вычисляется по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \text{p}K_{a_2} + \lg \frac{1-\Phi}{\Phi}.$$

Например, при оттитровывании 50% CO_3^{2-} ($\Phi = 0,5$):

$$pH_{0,5} = pK_{a_2} + \lg 0,5 / 0,5 = -\lg 5 \cdot 10^{-11} = 10,30 ,$$

где K_{a_1} и K_{a_2} — константы кислотной диссоциации H_2CO_3 по первой и второй ступеням, соответственно.

В первой ТЭ $pH = 0,5(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = 0,5(6,35 + 10,30) = 8,33$.

За первой ТЭ pH буферного раствора рассчитывается аналогично интервалу до первой ТЭ:

$$pH = pK_{a_1} + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = pK_{a_1} + \lg \frac{2-\Phi}{\Phi-1} .$$

Например, при оттитровывании 50% HCO_3^- ($\Phi = 1,5$):

$$pH = pK_{a_1} + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = pK_{a_1} + \lg \frac{2-\Phi}{\Phi-1} = 6,35 + \lg 0,5 / 0,5 = 6,35.$$

Во второй ТЭ раствор содержит только угольную кислоту, максимальная растворимость которой в воде при этом составляет $4,5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. Следовательно,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot c(H_2CO_3)} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,5 \cdot 10^{-2}} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

$$pH = 4 - \lg 1,42 = 3,85.$$

Погрешности кислотно-основного титрования. Как уже отмечалось выше, несовпадение ТЭ и КТТ и обусловленное этим неэквивалентное добавление титранта к титруемому аналиту приводит к систематическим погрешностям титрования, которые тем меньше, чем ближе к ТЭ фиксируется КТТ. Последние в существенной степени зависят от способа фиксации КТТ и относительной силы кислот и оснований аналитов и титрантов и их участия в побочных реакциях.

Погрешность (Δ , %) титрования сильной кислоты сильным основанием определяется разностью концентраций $[OH^-]$ и $[H_3O^+]$ в конечной точке титрования:

$$\Delta_{H_3O^+} = \frac{[OH^-]_{КТТ} - [H_3O^+]_{КТТ}}{c_H^0 / \gamma} 100. . \quad (2.7)$$

Приняв $\Delta pH = pH_{КТТ} - pH_{ТЭ}$ и выразив $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$, из уравнения (2.4) получаем:

$$\Delta_{H_3O^+} = \frac{\sqrt{K_w}}{c_H^0 / \gamma} (10^{2+\Delta pH} - 10^{2-\Delta pH}). \quad (2.8)$$

Подобное уравнение описывает погрешность титрования и сильного основания сильной кислотой:

$$\Delta_{OH^-} = \frac{\sqrt{K_w}}{c_{OH}^0 / \gamma} (10^{2-\Delta pH} - 10^{2+\Delta pH}). \quad (2.9)$$

Здесь A_H^0 и A_{OH}^0 — исходные концентрации титруемых растворов кислоты и щелочи, соответственно, моль·л⁻¹; γ — коэффициент разбавления раствора при титровании.

При титровании слабой кислоты НА и слабого основания В растворами сильных протолитов аналогичные алгоритмы, в которых взаимосвязаны основные количественные характеристики титрования, представлены уравнениями (2.10) и (2.11):

$$\Delta_{\text{HA}} = \frac{10^{2+\Delta p\text{H}} - 10^{2-\Delta p\text{H}}}{(c_{\text{HA}}^0 / K_{b_{\text{A}^-}} \cdot \gamma)^{1/2}}, \quad (2.10)$$

$$\Delta_{\text{B}} = \frac{10^{2-\Delta p\text{H}} - 10^{2+\Delta p\text{H}}}{(c_{\text{B}}^0 / K_{a_{\text{BH}^+}} \cdot \gamma)^{1/2}}, \quad (2.11)$$

где $K_{b_{\text{A}^-}}$ — константа основной диссоциации основания A^- , сопряженного с титруемой слабой кислотой HA ; $K_{a_{\text{BH}^+}}$ — константа кислотной диссоциации слабой кислоты BH^+ , сопряженной с титруемым слабым основанием B ; $c_{\text{HA}}^0, c_{\text{B}}^0$ — исходные концентрации титруемых слабых протолитов, моль·л⁻¹.

С помощью уравнений (2.8–2.11) можно теоретически оценить возможную погрешность титрования с тем или иным индикатором и выбрать из них наиболее подходящий. При этом следует учитывать, что с визуальным индикатором можно надежно зафиксировать КТТ только при $|\Delta p\text{H}| \geq 0,5$. Если для обеспечения требуемой точности титрования необходимо значение $|\Delta p\text{H}| < 0,5$, то следует применять более чувствительные инструментальные методы индикации КТТ.

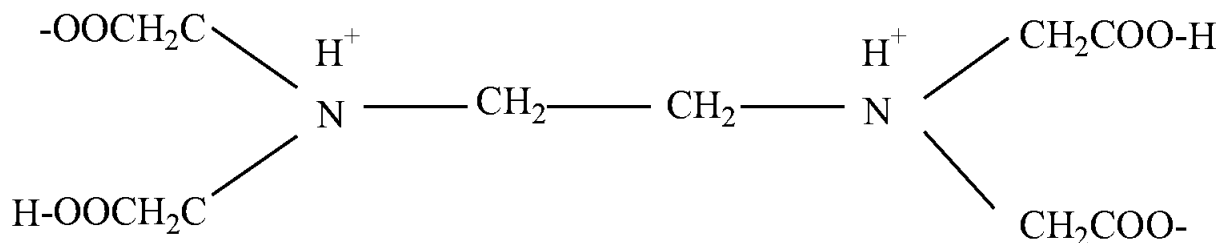
2.3. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексометрия, как следует из самого названия метода, основана на реакциях комплексообразования. При выборе подобных реакций для титриметрии помимо общих требований, предъявляемых к реакциям в титриметрии, существует определенная специфика. Реакции ступенчатого комплексообразования могут применяться в титриметрии лишь в том случае, если какой-либо из образующихся комплексных ионов резко (не менее чем на четыре порядка) отличается по устойчивости от предыдущего или последующего по стадиям образования комплексных ионов ($\Delta \lg K_{i+1} \geq 4$). Применение реакций ступенчатого комплексообразования в титриметрии ограничено небольшим числом практических примеров. Из множества реакций ступенчатого комплексообразования с участием неорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути (II), фторидов алюминия, тория, циркония и цианидов некоторых металлов (Ni, Co, Zn). На основе этих реакций комплексообразования разработаны методы меркуриметрии, фторидометрии и цианидометрии.

Наибольшее применение в титриметрических методах в качестве титрантов нашли различные хелатообразующие реагенты — **комплексоны (хелатоны, хеланты)**, исключающие ступенчатое комплексообразование при образовании хелатов.

При титровании ионов металлов растворами комплексонов соответствующий вариант метода называется **комплексонометрией**. Комплексонометрия является универсальным методом точного сравнительно быстрого определения подавляющего большинства ионов металлов и многих анионов при их содержании в анализируемых растворах в достаточно широких пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ до единиц моль·л⁻¹.

Среди многочисленных комплексонов для комплексонометрического титрования самое широкое применение нашла этилендиаминтетрауксусная кислота и ее соли (ЭДТА):



В качестве аббревиатуры этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее солей обычно используется «ЭДТА», без уточнения, идет ли речь о самой кислоте или о ее солях. Анион ЭДТА обозначается символом Y^{4-} .

В аналитической практике обычно используется не сама кислота, а ее более растворимая в воде динатриевая соль ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, комплексон III, хелатон-3).

Широкое распространение этого реагента объясняется тем, что со многими катионами он образует прочные комплексоны и, независимо от заряда катиона, всегда взаимодействует в стехиометрическом соотношении 1:1. Все комплексы с ЭДТА хорошо растворимы в воде, большинство из них бесцветно, некоторые слабо окрашены. Поскольку Y^{4-} является анионом слабой четырехосновной кислоты H_4Y , а при $\text{pH} < 2$ образуются и протонированные формы H_5Y^+ и H_6Y^{2+} , относительное содержание различных равновесных форм ЭДТА зависит от pH раствора (рис. 2.9).

В приведенной диаграмме указано следующее распределение доминирующих форм ЭДТА в зависимости от pH :

рН	0	1	2	3	3,5–5	7–9	> 11
доминирующая форма	H_6Y^{2+}	H_5Y^+	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}

Наибольшей полноте комплексообразования каждого иона металла с ЭДТА соответствует определенное значение pH раствора, поэтому комплексонометрическое титрование проводят в буферном растворе с большой буферной емкостью. В результате выделяющиеся по реакции комплексообразования ионы H_3O^+ практически не изменяют pH титруемого раствора. При комплексонометрическом титровании на основное равновесие образования комплексоната металла практически всегда накладываются побочные конкурирующие равновесия с участием титруемого иона

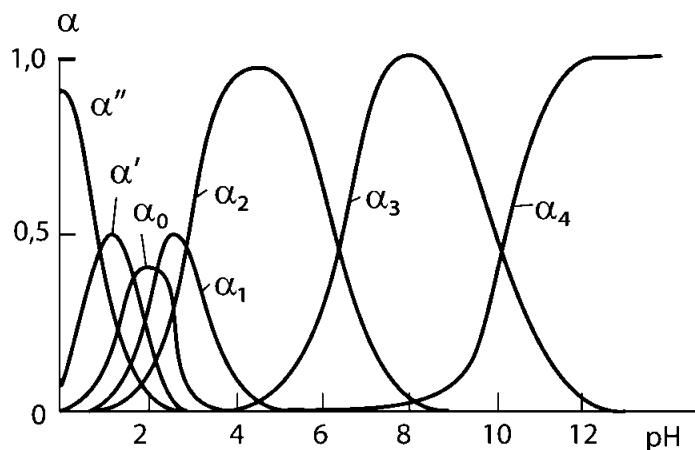


Рис. 2.9

Распределение равновесных форм ЭДТА в зависимости от pH раствора:

α — мольная доля равновесной формы ЭДТА от ее общей концентрации: α'' — H_6Y^{2+} ; α' — H_5Y^+ ; α_0 — H_4Y ; α_1 — H_3Y^- ; α_2 — H_2Y^{2-} ; α_3 — HY^{3-} ; α_4 — Y^{4-} .

и комплексона. Эти побочные равновесия влияют на основную реакцию. Взаимодействие комплексонатов металлов МУ с посторонним лигандом L, ионами H_3O^+ в кислых растворах и с OH^- -ионами — в щелочных приводит к образованию смешанных комплексонатов (MLY , MNY или MONY), что увеличивает степень полноты протекания реакции. Поэтому в реальных условиях анализа для оценки относительной устойчивости комплексоната металла и получения достоверной информации о равновесной концентрации реагирующих веществ в процессе титрования необходимо использовать **условные константы устойчивости** комплексонатов металлов. При этом под условной константой устойчивости комплексоната металла понимают такую характеристику, которая пропорциональна концентрационной константе $K_{\text{МУ}}$ и учитывает влияние $p\text{H}$ раствора и посторонних комплексующих реагентов. Условная константа устойчивости комплексоната $K'_{\text{МУ}}$ определяется отношением суммы равновесных концентраций всех форм комплексоната к произведению суммарных концентраций равновесных форм титруемого катиона и комплексона, не связанных в комплекс с ЭДТА:

$$K'_{\text{МУ}} = \frac{c'_{\text{МУ}}}{c'_\text{М} c'_\text{Y}},$$

где $c'_{\text{МУ}} = [\text{МУ}] + [\text{MNY}] + [\text{MONY}] + [\text{MLY}]$;

$$c'_\text{М} = [\text{М}] + \sum_{i=1}^n [\text{М(ОН)}_i] + \sum_{i=1}^n [\text{ML}_i];$$

$$c'_\text{Y} = [\text{Y}] + \sum_{i=1}^6 [\text{H}_i\text{Y}].$$

Если мольные доли форм компонентов реакции титрования выразить через отношение равновесных концентраций:

$$\alpha_\text{М} = \frac{[\text{М}^{n+}]}{c'_\text{М}}, \quad \alpha_\text{Y} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{c'_\text{Y}}, \quad \alpha_{\text{МУ}} = \frac{[\text{МУ}]}{c'_{\text{МУ}}},$$

то выражение условной константы устойчивости примет удобную для расчетов форму:

$$K'_{\text{МУ}} = K_{\text{МУ}} \alpha_\text{М} \alpha_\text{Y} / \alpha_{\text{МУ}}.$$

Мольные доли рассчитывают с использованием функций закомплексованности или распределения. Влияние конкурирующих реакций с участием ионов М и Y ($\alpha_\text{М} < 1$, $\alpha_\text{Y} < 1$, $\alpha_\text{М} \alpha_\text{Y} \ll 1$) проявляется в уменьшении относительной устойчивости комплексоната в реальных условиях по сравнению со стандартными условиями, оцениваемыми концентрационной константой. Образование смешанных комплексонатов ($\alpha_{\text{МУ}} < 1$), наоборот, повышает их относительную устойчивость. Суммарный количественный эффект, обусловленный влиянием всех конкурирующих равновесий, проявляется, как правило, в уменьшении относительной устойчивости комплексонатов в реальных условиях. В таблице 2.4 приведены концентрационные константы устойчивости комплексонатов некоторых металлов при $I = 0,1$ и максимальные значения их условных констант, рассчитанных с учетом конкурирующего влияния только ионов H_3O^+ и OH^- при оптимальных значениях $p\text{H}$ ($p\text{H}_{\text{опт}}$).

Для приблизительной оценки минимальных значений $p\text{H}$, при которых ионы металлов еще количественно связываются в комплексонаты, А. Рингбом, С. Н. Рейли и Р. В. Шмидт предложили использовать кривые, построенные в координатах $\lg K_{\text{МУ}} = f(p\text{H})$ (рис. 2.10). Такие кривые позволяют быстро оценить минимальное

значение pH раствора, при котором еще возможно с достаточной точностью проводить комплексометрическое титрование.

Таблица 2.4

Концентрационные и условные константы устойчивости комплексонов некоторых металлов при оптимальных

Металл	$\lg K_{MY}$	$\lg K'_{MY}$	$pH_{\text{онт}}$
Al*	16,1	7,4	4,0
Ba	7,8	7,8	12,0
Ca	10,7	10,7	12,0
Cd	16,3	15,5	10,0
Co(II)	16,3	14,7	10,0
Cu(II)	18,8	16,6	9,5
Fe(II)	14,3	13,2	10,0
Fe(III)*	25,1	14,8	5,0
Hg(II)	21,8	11,3	4,5
Mg	8,7	8,5	11,0
Mn(II)	14,0	13,4	10,5
Ni	18,6	17,4	10,0
Pb*	18,0	14,0	8,0
Sr	8,6	8,6	12,0
Tl(III)	22,5	10,7	6,0
Zn	16,5	14,9	9,0

*) Условные константы устойчивости комплексонов этих металлов рассчитаны с учетом образования полиядерных гидроксокомплексов при общей концентрации $c_M = 1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

Как видно из приведенных в таблице данных, условные константы устойчивости только у Ca, Ba и Sr при $pH = 12$ достигают значений концентрационных констант, потому что при этих условиях протонирование лиганда и гидроксокомплексобразование протекают в несоизмеримо меньшей степени.

Кривые комплексометрического титрования

Кривые комплексометрического титрования выражают в форме зависимости $pM = -\lg[M]$ от объема добавленного титранта (ЭДТА) или от степени оттитрованности τ .

Расчет кривой титрования

При титровании до ТЭ величина pM определяется количеством неоттитрованного катиона металла М:

$$c'_M = \frac{c_M^0 V_M - c_Y^0 V_Y}{V_M + V_Y} \quad \text{или} \quad c'_M = \frac{c_M^0 c_Y^0 (1 - \Phi)}{\Phi c_M^0 + c_Y^0},$$

где c_M^0 и c_Y^0 — аналитические концентрации титруемого иона М и ЭДТА, соответственно, моль·л⁻¹; V_M и V_Y — объемы растворов титруемого иона М и добавленного

титранта, соответственно; Φ — степень отитрованности иона М.

После ТЭ значение pM вычисляют по избыточной концентрации ЭДТА:

$$c'_Y = \frac{c_Y^0 V_Y - c_M^0 V_M}{V_M + V_Y}$$

$$\text{или } c'_Y = \frac{c_M^0 c_Y^0 (\Phi - 1)}{\Phi c_M^0 + c_Y^0}.$$

В свою очередь, из выражения K'_{MY} находим:

$$c'_M = \frac{1}{K'_{MY} \frac{c_Y^0 V_Y}{c_M^0 V_M} - 1}$$

$$\text{или } c'_M = \frac{1}{K'_{MY} (\Phi - 1)}$$

$$\text{и } p_M = pc'_M + p\alpha_M.$$

$$\text{В ТЭ } (c'_M) = (c'_Y) = \sqrt{\frac{(c'_{MY})_{ТЭ}}{K'_{MY}}} \approx \sqrt{\frac{c_M^0}{K'_{MY} \cdot \gamma}}$$

$$\text{и } pM_{ТЭ} = 0,5(\lg K'_{MY} - \lg \frac{c_M^0}{\gamma}) + p\alpha_M,$$

где γ — коэффициент разбавления раствора при титровании.

Чем больше концентрация титруемого иона М и условная константа устойчивости комплексоната (а это наблюдается при больших значениях α_M и α_Y), тем более резко изменяется значение pM в области точки эквивалентности (см. рис. 2.11, 2.12).

Идеальная (модельная) кривая титрования $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора Pb (II) $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором ЭДТА без учета влияния конкурирующих равновесий показана пунктирной линией на рисунке 2.13.

Пунктиром показана гипотетическая кривая титрования, не учитывающая влияние побочных реакций; О и О' — точки эквивалентности; Φ — степень оттитрованности.

Здесь же сплошной линией показана реальная кривая титрования Pb (II) при $pH = 5$ и суммарной концентрации ацетатного буферного раствора $0,03$ моль·л⁻¹. Из сопоставления кривых титрования видно, что значения pPb в точке эквивалентности на представленных кривых не совпадают, скачок на идеальной кривой титрования значительно больше (приблизительно в три раза), чем на реальной кривой. Это происходит потому, что за счет комплексообразования ионов Pb^{2+} с ацетат-ионами ($\alpha_{Pb^{2+}} \ll 1$) до точки эквивалентности значение pPb становится существенно выше, чем в идеальном случае. Аналогичное влияние может оказывать гидроксокомплексообразование в тех случаях, когда влияние гидроксоионов соизмеримо с влиянием постороннего комплексообразующего агента. Кривые титрования, представленные на рисунках 2.11 и 2.12, иллюстрируют характер изменения pM при различных условиях титрования. Скачок титрования, который увеличивается

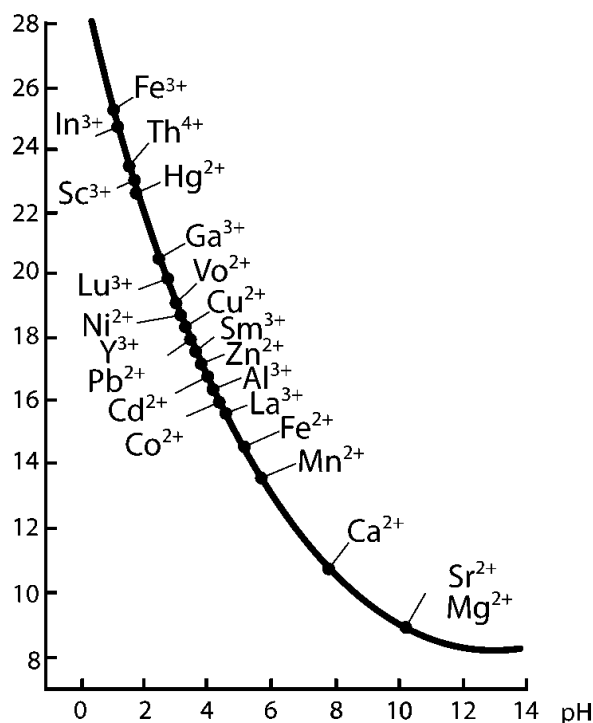


Рис. 2.10

Минимальные значения pH раствора при титровании катионов указанных металлов раствором ЭДТА (в расчете на $C_M \geq 0,01$ моль·л⁻¹ и $K'_{MY} = 1 \cdot 10^8$) в отсутствие посторонних комплексообразующих реагентов.

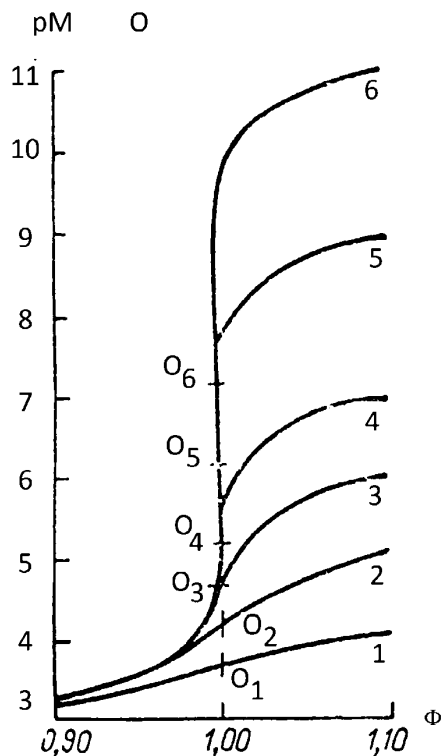


Рис. 2.11

Влияние условной константы устойчивости K'_{MY} комплексогена на величину скачка титрования (концентрации аналита и ЭДТА равны $5 \cdot 10^{-3} M$); $\lg K'_{MY} = 5$ (1), 6 (2), 7 (3), 8 (4), 10 (5), 12 (6). O_1-O_6 — точки эквивалентности кривых 1-6; Φ — степень оттитрованности.

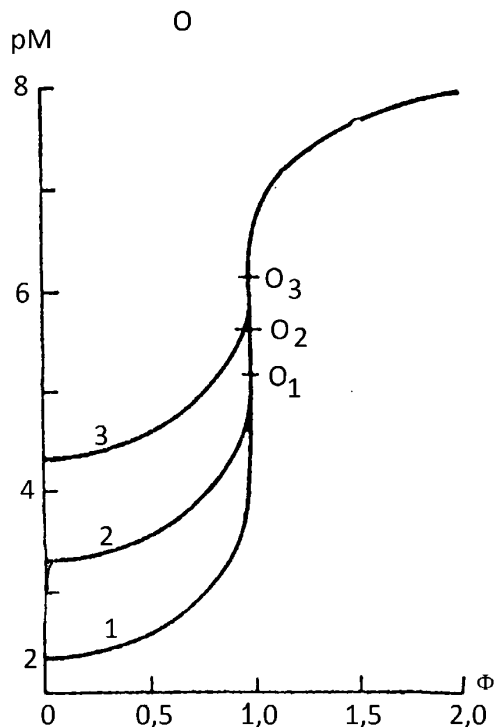


Рис. 2.12

Влияние концентрации титруемого аналита M на величину скачка титрования при различных концентрациях аналита $[M^{n+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ (1); $5 \cdot 10^{-4}$ (2); $5 \cdot 10^{-5}$ (3) моль/л; $\lg K'_{MY} = 8,0$ и $\alpha_{M(L)} = 1$; O_1-O_3 — точки эквивалентности кривых 1-3 соответственно; Φ — степень оттитрованности.

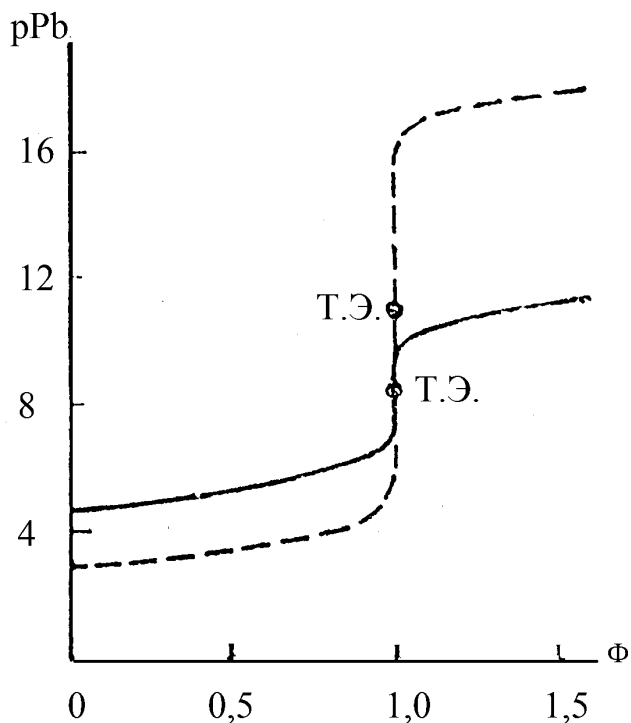


Рис. 2.13

Кривая титрования (сплошная линия) $0,001 M$ раствора $Pb(II)$ раствором $0,001 M$ ЭДТА в среде $0,03 M$ ацетатного буфера при $pH = 5$

с ростом исходных концентраций реагирующих веществ M^{n+} и Y^{4-} и условной константы устойчивости комплексоната K'_{MY} , можно использовать для характеристики крутизны кривой титрования. Показатель (индекс) крутизны кривой комплексонометрического титрования в точке эквивалентности:

$$\eta_{\text{экв}} = \frac{dpM}{d\tau} = 0,217(c_M \cdot K'_{MY})^{1/2}.$$

Чем меньше концентрации реагирующих веществ и значение K'_{MY} , тем при меньших значениях pM наблюдается точка перегиба на кривой титрования, а при $K'_{MY} \cdot c_{MY} \leq 5 \cdot 10^2$ она вообще не наблюдается.

Как уже отмечалось ранее, величина скачка на кривой комплексонометрического титрования при прочих равных условиях увеличивается с ростом условных констант устойчивости комплексонатов. Строгую количественную зависимость между погрешностью титрования и условной константой устойчивости без учета точности индикации конечной точки титрования установить невозможно. Тем не менее, необходимо принимать во внимание, что обеспечение высоких значений K'_{MY} в целом благоприятно сказывается на достигаемой точности титрования. Максимальное значение условной константы устойчивости комплексоната достигается при определенной кислотности раствора. На практике для определения pH раствора, при котором обеспечивается максимальное образование комплексоната, и оптимального интервала ΔpH пользуются графическими приемами (рис. 2.14). При необходимости можно найти достаточно узкий интервал ΔpH , удовлетворяющий заданным условиям титрования.

Способы индикации КТТ при комплексонометрическом титровании. Для индикации КТТ в комплексонометрическом титровании обычно используют металлохромные индикаторы — окрашенные органические соединения, образующие с ионами металлов в определенном интервале pH внутрикомплексные (желатные) соединения, имеющие интенсивную окраску, отличную от цвета самих индикаторов. Общее число индикаторов, применяемых в комплексонометрии, довольно велико. Кроме азокрасителей — эриохромового черного Т, пиридилазонафтола, пиридилазорезорцина, — в качестве индикаторов часто применяют реагенты трифенилметанового ряда — ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый, производные фталейнов — фталейнкомплексон, метилтимоловый синий и другие красители.

На взаимодействие катионов металлов с такими индикаторами, как и при образовании комплексонатов, накладываются побочные конкурирующие реакции протонизации индикаторов и гидроксокомплексобразования катионов. Поэтому для количественной оценки относительной устойчивости окрашенных

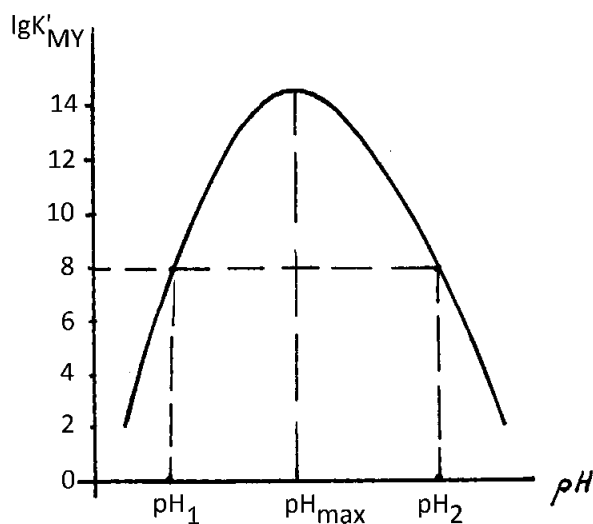


Рис. 2.14

Графическое определение pH максимального выхода комплексоната MY^{n-4} ; pH_1 – pH_2 — интервал pH раствора, обеспечивающий количественное связывание аналита M в комплексонат (при $c_M \geq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

металлокомплексов, как и для комплексонов, используются условные константы устойчивости. В большинстве случаев ионы металлов с индикатором образуют комплексные соединения состава 1:1, для которых выражение условной константы аналогично K'_{MY} :

$$K'_{MInd} = \frac{K_{MInd} \alpha_M \alpha_{Ind}}{\alpha_{MInd}}.$$

При этом влияние мольной доли α_{MInd} сравнительно редко оказывается сколь-нибудь значимым, и ее обычно принимают равной 1. А поскольку при оценке точности титрования часто важно не абсолютное значение pM , а разность этих величин в КТТ и ТЭ ($\Delta pM = pM_{КТТ} - pM_{ТЭ} = pC'_{M(КТТ)} - pC'_{M(ТЭ)}$), то и закомплексованность катиона в выражении смешанной условной константы также можно не учитывать, приняв

$$K'_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M]C'_{Ind}} = K_{MInd} \alpha_{Ind},$$

где α_{Ind} — мольная доля реакционной формы индикатора, зависящая от раствора, которая может быть полностью или частично депротонирована. В общем случае α -долю реакционной формы индикатора ($H_q Ind^{q-m}$) вычисляют с помощью функции распределения:

$$\alpha_{H_q Ind} = \beta_q^H [H_3O^+]^q / (1 + \sum_{i=1}^m \beta_i^H [H_3O^+]^i),$$

где β_i^H — общие константы устойчивости (протонирования) индикатора $H_m Ind$; $0 \leq q < m$; m — основность кислоты-индикатора.

При визуальном наблюдении двухцветного индикатора окраску одной из его форм в присутствии другой можно обнаружить только при условии, что интенсивность окраски этой формы составляет не менее 10% от интенсивности другой формы. Наиболее резкое изменение окраски индикатора наблюдается в так называемой **точке перехода** ($pM_{пер}$), когда яркость окраски комплекса индикатора с титруемым ионом $MInd$ и самого индикатора Ind одинакова.

Значение $pM_{пер}$ определяется из выражения смешанной условной константы устойчивости металлокомплекса с индикатором K'_{MInd} :

$$pM_{пер} = \lg K'_{MInd} + \lg \frac{c'_{Ind}}{[MInd]},$$

где c'_{Ind} — суммарная концентрация всех форм индикатора, не связанных с ионами металла. Следовательно, при одинаковой яркости металлокомплекса с индикатором и несвязанных форм индикатора наиболее резкое изменение окраски раствора будет наблюдаться при $[MInd] = c'_{Ind}$, то есть $pM_{пер} = \lg K'_{MInd}$.

Если в расчетах используют условную константу устойчивости металлокомплекса, содержащую в своем выражении α_M и α_{Ind} , то сначала находят

$$pc'_M = \lg K'_{MInd} + \lg \frac{c_{Ind}}{[MInd]}.$$

Затем находят $pM_{пер} = pc'_M + p\alpha_M$.

Интервал $\Delta pM_{пер}$ индикатора при соизмеримой яркости окраски металлокомплекса и самого индикатора определяется соотношением:

$$\Delta pM = \lg K'_{MInd} \pm 1.$$

Для обнаружения конечной точки титрования можно использовать только такой индикатор, интервал перехода которого находится внутри скачка на кривой титрования.

Требования, предъявляемые к металлоиндикаторам.

1. Устойчивость металлокомплексов с индикатором должна быть достаточной, но значительно меньше устойчивости комплексонов титруемых металлов для того, чтобы вблизи точки эквивалентности титрант (ЭДТА) мог легко вытеснить связанное с индикатором небольшое количество титруемых ионов металла. Значение условной константы устойчивости металлокомплекса должно быть таким, чтобы около 90% всего индикатора оставалось связанным в металлокомплекс почти до конца титрования. Если необходимо обеспечить переход окраски индикатора при $[MInd] = c'_{Ind}$, когда неоттитрованным останется не более 1% титруемых ионов, то при средней их концентрации $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ из выражения условной константы устойчивости металлокомплекса следует:

$$K'_{MInd} = \frac{[MInd]}{c'_M c'_{Ind}} \approx \frac{1}{10^{-2} \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^4 \quad .$$

Следовательно, необходимо, чтобы $K'_{MInd} \geq 1 \cdot 10^4$.

2. Условные константы устойчивости металлокомплекса с индикатором и соответствующего комплексонов должны различаться на несколько порядков. Для обеспечения связывания титруемых ионов в комплексоны на 99,9% необходимо, чтобы

$$\frac{c'_{MY}}{c'_M} = K'_{MY} c'_Y \geq 1 \cdot 10^3. \quad (2.12)$$

Наблюдать изменение окраски индикатора в этих условиях можно при равенстве концентраций свободного и связанного в металлокомплекс индикатора (при одинаковой их яркости), то есть

$$\frac{[MInd]}{c'_{Ind}} = K'_{MInd} c'_M = 1. \quad (2.13)$$

Разделив уравнения (2.12) и (2.13) почленно и приняв вблизи точки эквивалентности $c'_M \approx c'_Y$, получаем:

$$\frac{K'_{MY}}{K'_{MInd}} \geq 1 \cdot 10^3.$$

При более строгом рассмотрении оптимальное соотношение между условными константами устойчивости металлокомплекса и комплексонов определяется величиной $c'_{MY} \approx c^0_M / \gamma$ в точке эквивалентности:

$$\lg K'_{MInd} \approx 0,5(\lg K'_{MY} - \lg \frac{c^0_M}{\gamma}) \quad ,$$

где γ — коэффициент разбавления раствора при титровании.

3. Концентрация индикатора должна обеспечивать интенсивное окрашивание раствора, но не должна превышать 1% от концентрации определяемого иона ($c_{Ind}/c^0_M \leq 0,01$).

4. Комплекс металла с индикатором должен быть кинетически лабильным и быстро разрушаться при действии ЭДТА (период полуобмена ионов $\tau_{1/2} \leq 10 \text{ с}$).

При выборе индикатора всегда следует учитывать предъявляемые к ним требования, особенно к устойчивости металлокомплексов. Если устойчивость металлокомплекса слишком мала ($\lg K'_{MInd} < 3$), то переход окраски происходит преждевременно и нечетко. И наоборот, когда устойчивость металлокомплекса слишком

велика ($\frac{K'_{MY}}{K'_{MInd}} \leq 10$), происходит «блокирование» индикатора, и разрушение металлокомплексов в КТТ происходит очень медленно и не полностью. В частности, это происходит при титровании раствором ЭДТА ионов Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} с индикатором эриохромовым черным Т.

При визуальном титровании иногда используют индикаторы косвенного действия, когда условная константа устойчивости металлокомплекса определяемого иона имеет слишком низкое значение ($\lg K'_{MInd} \leq 3$). В этих случаях применяют «чужой» индикатор, чувствительный к добавляемому в раствор вспомогательному катиону M' . Чтобы избежать дополнительного расхода титранта, вспомогательный катион добавляют обычно в виде комплексоната, менее прочного, чем комплексонат титруемого иона. Ориентировочную концентрацию комплексоната вспомогательного металла M' , которую необходимо создать в растворе, можно вычислить по уравнению:

$$[M'Y] \approx 10^3 \cdot \frac{K'_{M'Y}}{K'_{MY} K'_{MInd}} + 0,5c_{Ind}.$$

Если титруемый ион M взаимодействует с «чужим» индикатором, хотя и образует с ним малопрочный металлокомплекс $MInd$, то концентрация добавляемого комплексоната $M'Y$ определяется соотношением:

$$[M'Y] \approx 10^3 \cdot \frac{K'_{MInd} K'_{M'Y}}{K'_{MY} K'_{MInd}} + 0,5c_{Ind},$$

где K'_{MY} , $K'_{M'Y}$ и K'_{MInd} , $K'_{M'Ind}$ — условные константы устойчивости комплексонатов и металлокомплексов титруемого (M) и вспомогательного (M') ионов, соответственно; c_{Ind} — концентрация в растворе добавленного индикатора, моль·л⁻¹.

Приемы (способы) комплексонометрического титрования

Прямое титрование. Прямое титрование ионов металлов стандартным раствором ЭДТА применяют при быстром и количественном протекании реакции титрования и образовании бесцветных или слабоокрашенных комплексонатов. Полнота протекания реакции титрования гарантирована выполнением неравенства $\lg K'_{MInd} c_M \geq 6$. Прямое титрование — наиболее распространенный способ, которым определяется около 30 элементов. Стехиометрия реакции комплексонометрического титрования: независимо от заряда иона металла M^{n+} всегда 1 моль ЭДТА взаимодействует с 1 молем иона M^{n+} , массу (в мг) которого легко вычислить по результатам затраченного на титрование объема ЭДТА (в мл):

$$m(M^{n+}) = c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M_{M^{n+}}, \text{ мг.}$$

Обратное титрование. Обратное титрование применяют в тех случаях, когда невозможно прямое титрование, а именно:

а) ионы металлов очень медленно взаимодействуют с ЭДТА (Co^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} и др.);

б) в оптимальном для титрования интервале pH образуются осадки гидроксидов металлов;

в) нет подходящего индикатора для индикации КТТ;

г) анализируемые соединения малорастворимы в воде, но растворимы в растворе ЭДТА (PbSO_4 , CaC_2O_4 , CaCO_3 , SrSO_3 и др.).

При обратном титровании к анализируемому раствору прибавляют точно измеренный объем раствора ЭДТА, содержащий избыток последнего по отношению

к аналиту, а затем избыток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором другого иона металла M^* . При этом катионы определяемого металла M не должны вытесняться из комплексоната MY катионами M^* . В точке эквивалентности, соответствующей полному связыванию свободного комплексона в комплекс с катионом-титрантом, последний не будет вытеснять ионы определяемого металла из его комплексоната, если условная константа обменного равновесия будет меньше единицы:

$$M^* + MY = M^*Y + M;$$

$$K' = \frac{c'_{M^*Y} c'_M}{c'_{M^*} c'_{MY}} = K'_{M^*Y} / K'_{MY} < 1.$$

Условием проведения обратного титрования является соотношение:

$$K'_{MY} > K'_{M^*Y} > 1 \cdot 10^7.$$

Отмеченные условия обеспечивают выбор титрантов для комплексонометрического титрования. Чаще всего в качестве катиона-титранта M^* используют ионы Mg^{2+} , для которых имеется хороший индикатор — эриохромовый черный Т (ЭХЧ-Т) и комплексонат которого отличается сравнительно невысокой устойчивостью ($\lg K_{MgY} = 8,7$). Если комплексонат определяемого металла обладает сравнительно высокой относительной устойчивостью, то при обратном титровании можно использовать и другие ионы металла, в частности, при титровании в слабокислых растворах (pH 4–6) широко применяются ионы цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым.

При определении ионов, медленно реагирующих с ЭДТА, после добавления избытка ЭДТА к анализируемому раствору его либо выдерживают какое-то время, чтобы реакция прошла полностью, либо ускоряют процесс комплексообразования нагреванием раствора. Обратное титрование проводят после его охлаждения.

Если ионы металлов определяют в малорастворимых в воде веществах, или при благоприятных значениях для титрования pH определяемые ионы могут выпасть в виде осадка гидроксидов, анализируемый раствор сначала подкисляют, добавляют избыток ЭДТА, и уже после этого доводят pH до нужного значения.

Результаты анализа при обратном титровании вычисляют по разности количества добавленного в избытке ЭДТА и количества катиона-титранта, затраченного на обратное титрование:

$$n_M = n_Y - n_{M^*}.$$

Титрование суммы ионов. Если в растворе присутствуют два или несколько катионов, то определение их общего содержания титрованием раствором ЭДТА обычно затруднений не вызывает при условии количественного связывания их в комплексонаты. При титровании суммы ионов применяют такой индикатор, который фиксирует КТТ катиона, образующего наименее устойчивый комплексонат.

Селективное титрование. Под селективным титрованием подразумевается титриметрическое определение ионов M в присутствии мешающего иона M' . При селективном титровании ионов M в присутствии мешающих ионов M' необходимо создать такие условия, при которых определяемый ион M переходил бы в комплексонат MY не менее, чем на 99,9%, в то время как мешающий ион M' связывался бы в комплексонат $M'Y$ не более, чем на 0,1% от исходной концентрации c_M^0 титруемого иона, то есть необходимо, чтобы соблюдалось основное условие селективного титрования:

$$\frac{K'_{MY} \cdot c_M^0}{K'_{M'Y} \cdot c_{M'}^0} \geq 1 \cdot 10^6, \quad (2.14)$$

где K'_{MY} , $K'_{M'Y}$, c_M^0 и $c_{M'}^0$ — условные константы устойчивости комплексонов и исходные концентрации титруемого и мешающего ионов, соответственно.

При этом различают полное маскирование мешающих ионов, когда $K'_{MY} \leq 1 \cdot 10^2$, и частичное, когда неравенство (2.14) соблюдается, но произведение $K'_{MY} \cdot c_M^0 \geq 1 \cdot 10^6$. В последнем случае мешающий ион тоже будет титроваться раствором ЭДТА, но только после того, как определяемый ион практически полностью перейдет в комплексонат MY. В случае селективного титрования при вычислении мольной доли α_Y ЭДТА необходимо учитывать не только протонирование аниона ЭДТА, но и его побочную реакцию с посторонними мешающими ионами:

$$\frac{1}{\alpha_Y} = 1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^H [H_3O^+]^i + \sum K_{M_iY} [M_i'],$$

где β_i^H — общие концентрационные константы протонирования аниона ЭДТА; K_{MY} — концентрационные константы устойчивости комплексонов мешающих ионов; $[M_i']$ — равновесные концентрации реакционных форм мешающих катионов.

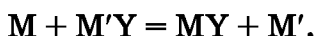
Титрование заместителя (косвенное титрование). При комплексонометрическом титровании заместителя содержание определяемого иона находят по эквивалентному количеству другого иона, связанного с определяемым стехиометрическим соотношением. Этот вариант титрования применяют для определения ионов, непосредственно не взаимодействующих с ЭДТА, таких как ионы одновалентных и некоторых других металлов, образующих малопрочные комплексонаты. Другими объектами косвенного комплексонометрического титрования являются анионы.

Применяются в основном два варианта: в сочетании с реакциями осаждения и комплексообразования. В первом варианте определяемый катион сначала осаждают совместно с другим катионом в виде смешанного осадка стехиометрического состава. Затем, после отделения осадка и его растворения, титрованием раствором ЭДТА определяют количество «катиона-партнера», эквивалентное количеству определяемого катиона. Во втором варианте используют реакции вытеснения определяемыми катионами других катионов из их комплексных соединений. Например, Na^+ определяют по эквивалентному количеству Zn после осаждения смешанного осадка $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$. Для определения K, Rb, Cs, Tl(I) широко применяют метод их осаждения в виде гексанитрокобальтатов с последующим комплексонометрическим определением Co(II).

Для косвенного комплексонометрического определения анионов наибольшее распространение находит вариант, основанный на их осаждении в виде малорастворимых соединений. В качестве катиона, образующего осадок с определяемым анионом, выбирают ионы металлов, для которых есть удобные и легкодоступные методики прямого комплексонометрического определения. Схема анализа включает стандартные операции отделения и промывания осадка, его последующего растворения в минимальном объеме минеральной кислоты, добавления буферного раствора и индикатора. Катион-осадитель титруется стандартным раствором ЭДТА. Возможен вариант отделения осадка и титрования избытка катиона-осадителя в фильтрате. Наконец, возможен третий вариант, когда осадок определя-

емого аниона растворим в растворе ЭДТА. В этом случае после отделения осадка и его растворения в стандартном растворе ЭДТА оттитровывается избыток последнего.

Вытеснительное титрование. Помимо общих способов титрования, упоминавшихся ранее, в случае комплексонометрического титрования существует специфический вариант вытеснительного титрования. При вытеснительном титровании к определяемому катиону М добавляют избыток менее прочного комплексоната вспомогательного металла М'. Образующий относительно более устойчивый комплекс с ЭДТА, катион М вытесняет из комплексоната катион М' по обменной реакции:



Затем прямым титрованием определяют количество вытесненных катионов М' (заместителя), эквивалентное количеству определяемых ионов. При титровании заместителя для обеспечения количественного протекания обменной реакции отношение условных констант устойчивости комплексонатов М'Y и MY должно удовлетворять неравенству:

$$K'_{MY}/K'_{M'Y} \geq 10^3(r-1),$$

где r — ориентировочное отношение аналитических концентраций добавляемого комплексоната вспомогательного металла М' к концентрации определяемого иона М ($c_{M'}/c_M \approx r$). Во всех случаях $r > 1$.

В реакциях вытеснения центрального атома из комплексных соединений в большинстве случаев используют цианидные комплексы никеля, кадмия и цинка. При взаимодействии цианидных комплексов этих металлов с ионами серебра и других благородных металлов, образующих более прочные цианидные комплексы, в раствор выделяется эквивалентное количество ионов никеля, содержание которых легко определить обратным титрованием стандартными растворами свинца или цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым при рН 5–5,5.

Погрешности комплексонометрического титрования. Систематическая погрешность (Δ , %) прямого комплексонометрического титрования, обусловленная несовпадением КТТ с ТЭ, определяется разностью равновесных концентраций всех форм титранта (c'_Y) и аналита (c'_M), не связанных в комплексонат в момент фиксирования КТТ:

$$\Delta = \frac{(c'_Y - c'_M)_{КТТ}}{c_M^0 / \gamma} 100,$$

где c_M^0 — исходная концентрация титруемого аналита М, моль·л⁻¹; γ — коэффициент разбавления раствора при титровании.

Считая, что концентрация комплексоната MY в точке эквивалентности $[MY]_{ТЭ} \approx c_M^0 / \gamma$, и выражая $pM_{КТТ} - pM_{ТЭ} = \Delta pM$ и $pM_{КТТ} = pM_{ТЭ} \cdot 10^{-\Delta pM}$, получаем основное уравнение для вычисления погрешности прямого комплексонометрического титрования:

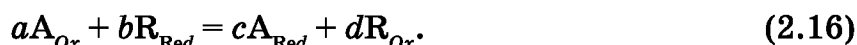
$$\Delta = (10^{2+\Delta pM} - 10^{2-\Delta pM}) / (K'_{MY} \cdot c_M^0 / \gamma)^{1/2}, \quad (2.15)$$

где K'_{MY} — условная константа устойчивости комплексоната титруемого аналита.

В большинстве случаев уравнение (2.15) можно использовать для оценки погрешности и при обратном титровании.

2.4. РЕДОКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Общие принципы метода. Редоксиметрическое титрование основано на реакциях окисления-восстановления, сопровождающихся переходом электронов и образованием сопряженных редокс-пар:



Каждая из сопряженных редокс-пар A_{Ox}/A_{Red} и R_{Ox}/R_{Red} характеризуется полуреакцией, значением стандартного электродного потенциала (E_A^0 , E_R^0), константой равновесия полуреакции (K_A , K_R) и показателем электронной активности $pe = -\lg[e]$. Эти параметры определяют общую константу равновесия ($K_{A/R}$) реакции (2.16), используемой при титровании.

Если в редокс-реакции принимают непосредственное участие ионы H_3O^+ и OH^- или компоненты окислительно-восстановительной системы содержат протоногенные (протоноакцепторные) группы, то изменение раствора оказывает влияние на величину редокс-потенциала. Кроме того, сильное влияние на величину редокс-потенциала оказывают реакции комплексообразования, протекающие в растворах с участием компонентов редокс-систем. При этом комплексообразование продуктов реакции (2.16) увеличивает полноту ее протекания и, соответственно, улучшает условия титрования. Аналогичное влияние оказывают побочные реакции протонизации редокс-форм рассматриваемых систем. Эффект побочных реакций может оказывать более сильное влияние, чем ионная сила раствора, особенно для таких систем, где одна из редокс-форм образует более устойчивый комплекс или осадок. Во многих случаях побочные реакции в значительной степени изменяют окислительно-восстановительные свойства рассматриваемых систем. Иногда закомплексованность исходных компонентов бывает настолько глубокой, что это приводит к изменению направления рассматриваемой редокс-реакции, и даже к изменениям механизма окислительно-восстановительного взаимодействия в целом. Поэтому для получения правильных результатов редоксиметрического титрования при выборе оптимальных условий для его проведения требуется количественный учет влияния побочных конкурирующих реакций на основное равновесие. Для этих целей используют условные константы редоксиметрических равновесий ($K'_{A/R}$), которые рассчитывают с помощью условных стандартных потенциалов ($E_A^{o'}$, $E_R^{o'}$), условных констант равновесия полуреакций (K_A' , K_R') и условных стандартных значений показателя электронной активности ($pe^{o'}$). Способы расчета всех этих параметров редоксиметрических равновесий были рассмотрены ранее (см. 1.2.3).

Кривые титрования. Сопряженные редокс-пары, участвующие в реакции (2.16), описываются уравнением Нернста:

$$E_{A_{Ox}/A_{Red}} = E_{A_{Ox}/A_{Red}}^{o'} + \frac{9}{n_A} \lg \frac{(c'_A)_{Ox}^a}{(c'_A)_{Red}^c};$$

$$E_{R_{Ox}/R_{Red}} = E_{R_{Ox}/R_{Red}}^{o'} + \frac{9}{n_R} \lg \frac{(c'_R)_{Ox}^d}{(c'_R)_{Red}^b},$$

где n_A и n_R — число электронов, участвующих в соответствующих полуреакциях; $E_{A_{Ox}/A_{Red}}^{o'}$, $E_{R_{Ox}/R_{Red}}^{o'}$ — условные стандартные потенциалы реагирующих сопряженных пар, учитывающие реальные условия проведения реакций титрования и

участие в ней ионов H_3O^+ или OH^- ; $A'_{\text{A}_{\text{Ox}}}$, $c'_{\text{A}_{\text{Red}}}$, $c'_{\text{R}_{\text{Ox}}}$, $c'_{\text{R}_{\text{Red}}}$ — суммарные равновесные концентрации ионов каждой из редокс-форм, содержащих A_{Ox} , A_{Red} , R_{Ox} и R_{Red} , соответственно.

Кривые титрования в этом случае представляют собой зависимость потенциала E (или pE) от объема добавленного титранта или от степени оттитрованности Φ титруемого компонента. При расчете потенциала E (или pE) удобнее использовать ту сопряженную редокс-пару, которая доминирует в рассматриваемой области титрования, то есть до ТЭ используют полуреакцию титруемого вещества, а после ТЭ — полуреакцию титранта. Например, если титруется окислитель A_{Ox} раствором реагента-восстановителя R_{Red} по реакции с однородными или одинаковыми стехиометрическими коэффициентами (см. 1.2.3), то потенциал до точки эквивалентности

$$E_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Red}}} = E'_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Red}}} + \frac{9}{n_A} \lg \frac{(1-\Phi)}{\Phi},$$

а после ТЭ —

$$E_{\text{R}_{\text{Ox}}/\text{R}_{\text{Red}}} = E'_{\text{R}_{\text{Ox}}/\text{R}_{\text{Red}}} + \frac{9}{n_R} \lg \frac{1}{\Phi - 1}.$$

При титровании восстановителя R_{Red} раствором реагента-окислителя A_{Ox} до ТЭ

$$E_{\text{R}_{\text{Ox}}/\text{R}_{\text{Red}}} = E'_{\text{R}_{\text{Ox}}/\text{R}_{\text{Red}}} + \frac{9}{n_R} \lg \frac{\Phi}{1-\Phi},$$

а после ТЭ —

$$E_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Red}}} = E'_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Red}}} + \frac{9}{n_A} \lg (\Phi - 1).$$

Методика расчета равновесных концентраций реагирующих веществ в процессе титрования и значений условных стандартных потенциалов (E^0) редокс-пар зависит от конкретного типа полуреакций. Если в редокс-реакции не участвуют полиядерные ионы, то уравнение реакции (2.16) будет иметь симметричные, или однородные (когда $a = c$, $b = d$, но $a \neq b$), или одинаковые (когда $a = c = b = d = 1$) стехиометрические коэффициенты.

Для реакции (2.16) с симметричными или одинаковыми стехиометрическими коэффициентами потенциал в точке эквивалентности становится одинаковым для обеих редокс-пар, то есть

$$E_{\text{ТЭ}} = E'_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Red}}} + \frac{9}{n_A} \lg \frac{(c'_A)_{\text{Ox}}^a}{(c'_A)_{\text{Red}}^c} = E'_{\text{R}_{\text{Ox}}/\text{R}_{\text{Red}}} + \frac{9}{n_R} \lg \frac{(c'_R)_{\text{Ox}}^d}{(c'_R)_{\text{Red}}^b}.$$

После умножения левой и правой частей уравнения на n_A и на n_R соответственно, получаем:

$$E_{\text{ТЭ}} n_A = E'_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Red}}} n_A + 9 \lg \frac{(c'_A)_{\text{Ox}}}{(c'_A)_{\text{Red}}};$$

$$E_{\text{ТЭ}} n_R = E'_{\text{R}_{\text{Ox}}/\text{R}_{\text{Red}}} n_R + 9 \lg \frac{(c'_R)_{\text{Ox}}}{(c'_R)_{\text{Red}}}.$$

Учитывая, что в ТЭ $(c'_A)_{\text{Ox}} = (c'_R)_{\text{Red}}$, а $(c'_A)_{\text{Red}} = (c'_R)_{\text{Ox}}$, получаем:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_A E'_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Red}}} + n_R E'_{\text{R}_{\text{Ox}}/\text{R}_{\text{Red}}}}{n_A + n_R}.$$

При условии $n_A = n_R = n$:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{E'_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Red}}} + E'_{\text{R}_{\text{Ox}}/\text{R}_{\text{Red}}}}{2}.$$

Для вычисления $E_{\text{ТЭ}}$ можно использовать и условные константы равновесий полуреакций сопряженных редокс-пар:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{\vartheta}{n_A + n_R} (\lg K'_A + \lg K'_R).$$

При этом K и E^0 связаны простыми соотношениями:

$$\lg K_A = E_{A_{\text{Ox}}/A_{\text{Red}}}^0 \cdot n_A / \vartheta \text{ и } \lg K'_A = E_{A_{\text{Ox}}/A_{\text{Red}}}^{0'} \cdot n_A / \vartheta ;$$

$$\lg K_R = E_{R_{\text{Ox}}/R_{\text{Red}}}^0 \cdot n_R / \vartheta \text{ и } \lg K'_R = E_{R_{\text{Ox}}/R_{\text{Red}}}^{0'} \cdot n_R / \vartheta .$$

Если кривые титрования строят в координатах $pe = f(V \text{ титранта})$ или $pe = f(\tau)$, то в расчетах используются уравнения:

$$pe = E/\vartheta; pe_A^0 = E_A^0/\vartheta = \lg K_A/n_A; pe_R^0 = E_R^0/\vartheta = \lg K_R/n_R;$$

$$pe_A^{0'} = E_A^{0'}/\vartheta = \lg K'_A/n_A; pe_R^{0'} = E_R^{0'}/\vartheta = \lg K'_R/n_R.$$

Как и при вычислении условных стандартных потенциалов $E^{0'}$, в значениях $pe^{0'}$ учитывают молярные доли реакционных форм сопряженных пар и число участвующих в полуреакциях ионов H_3O^+ или OH^- :

$$pe_A^{0'} = pe_A^0 + \frac{1}{n_A} \lg \frac{\alpha_{A_{\text{Ox}}}}{\alpha_{A_{\text{Red}}}};$$

$$pe_R^{0'} = pe_R^0 + \frac{1}{n_R} \lg \frac{\alpha_{R_{\text{Ox}}}}{\alpha_{R_{\text{Red}}}} - \frac{m}{n_R} pH,$$

где m — число ионов водорода, участвующих в полуреакции окисления реагента R_{Red} .

$$pe = pe_A^{0'} + \frac{1}{n_R} \lg \frac{c'_{A_{\text{Ox}}}}{c'_{A_{\text{Red}}}} = pe_R^{0'} + \frac{1}{n_R} \lg \frac{c'_{R_{\text{Ox}}}}{c'_{R_{\text{Red}}}};$$

$$pe_{\text{ТЭ}} = \frac{E_{\text{ТЭ}}}{\vartheta} = \frac{n_A \cdot pe_A^{0'} + n_R \cdot pe_R^{0'}}{n_A + n_R};$$

$$pe_{\text{ТЭ}} = \frac{\lg K'_A + \lg K'_R}{n_A + n_R}.$$

Если титруют окислитель A_{Ox} восстановителем R_{Red} , то до ТЭ

$$pe = pe_A^{0'} + \frac{1}{n_A} \lg \frac{1-\Phi}{\Phi},$$

а после ТЭ —

$$pe = pe_R^{0'} + \frac{1}{n_R} \lg \frac{1}{\Phi-1}.$$

При титровании восстановителя R_{Red} окислителем A_{Ox} до ТЭ

$$pe = pe_R^{0'} + \frac{1}{n_R} \lg \frac{\Phi}{1-\Phi},$$

1. а после ТЭ —

$$pe = pe_A^{0'} + \frac{1}{n_A} \lg(\Phi-1).$$

Кривые окислительно-восстановительного титрования обычно строят в координатах $E = f(\Phi)$ или $pe = f(\Phi)$ (рис. 2.15).

В точке эквивалентности: $E_{\text{экв}} = 1,06 \text{ В}$ ($pe = 18,3$).

Если число электронов, участвующих в полуреакциях реагирующих редокс-пар, одинаковое ($n_A = n_R$) и стехиометрические коэффициенты одинаковые

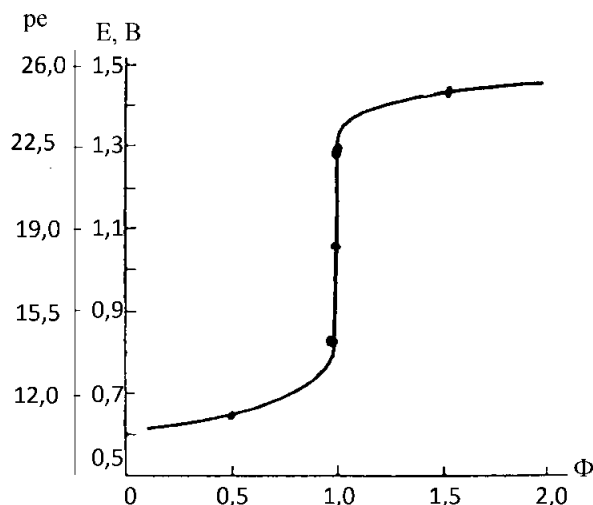


Рис. 2.15

Кривая титрования 0,1 М раствора FeSO_4 раствором 0,1 М $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 М H_2SO_4 :
 E — окислительно-восстановительный потенциал, Φ — степень оттитрованности.

($a = b = 1$), то кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, которая совпадает с точкой перегиба кривой титрования. Если $n_A \neq n_R$ и стехиометрические коэффициенты редокс-реакции неодинаковые ($a \neq b$ или $a \neq c$), то кривые титрования не симметричны, и ТЭ не совпадает с точкой перегиба.

Полнота протекания редокс-реакции, как и аналитических реакций в других титриметрических методах, определяется величиной условной константы равновесия реакции титрования.

Условная константа редоксиметрического равновесия (2.16) (реакции титрования) вычисляется с помощью условных стандартных потенциалов ($E^{\circ'}$), условных констант равновесия полуреакций (K'_A , K'_R) и условных стандартных значений $\text{pe}^{\circ'}$ -функций:

$$\begin{aligned} \lg K'_{A/R} &= \frac{(E^{\circ'}_A - E^{\circ'}_R)n}{9} ; \\ \lg K'_{A/R} &= a \lg K'_A - b \lg K'_R ; \\ \lg K'_{A/R} &= an_A \text{pe}^{\circ'}_A - bn_R \text{pe}^{\circ'}_R , \end{aligned}$$

где a и b — стехиометрические коэффициенты реакции (2.13); $an_A = bn_R = n$ — общее число электронов, участвующих в редокс-реакции титрования.

При титровании восстановителя R_{Red} раствором окислителя A_{Ox} по реакции (2.13) с симметричными стехиометрическими коэффициентами ($a = c$ и $b = d$) в ТЭ равновесные концентрации реагирующих веществ будут равны:

$$(c'_{A_{\text{Ox}}})_{\text{ТЭ}} = \frac{a(c'_{R_{\text{Red}}})_{\text{ТЭ}}}{b} \quad \text{и} \quad (c'_{R_{\text{Ox}}})_{\text{ТЭ}} = \frac{b(c'_{A_{\text{Red}}})_{\text{ТЭ}}}{a} .$$

Исходя из соотношения равновесных концентраций в ТЭ, можно найти выражение для расчета условной константы равновесия при эквивалентном добавлении титранта к титруемому веществу:

$$K'_{A/R} = \frac{(c'_{R_{\text{Ox}}})_{\text{ТЭ}}^b (a/b)^a (c'_{R_{\text{Ox}}})_{\text{ТЭ}}^a}{(a/b)^a (c'_{R_{\text{Red}}})_{\text{ТЭ}}^a (c'_{R_{\text{Red}}})_{\text{ТЭ}}^b} = \frac{(c'_{R_{\text{Ox}}})_{\text{ТЭ}}^{a+b}}{(c'_{R_{\text{Red}}})_{\text{ТЭ}}^{a+b}} .$$

Как и в других титриметрических методах, минимальное значение условной константы равновесия выбранной реакции титрования должно обеспечивать перевод титруемого иона, например R_{Red} в его окисленную форму R_{Ox} , на 99,9%:

$$K'_{\text{A/R}} \geq \frac{(0,999c_R)^{a+b}}{[(1-0,999)c_R]^{a+b}} = 10^{3(a+b)} \text{ или } \lg K'_{\text{A/R}} \geq 3(a+b).$$

В частности, для реакций с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами ($a = b = 1$) необходимо, чтобы выполнялось неравенство:

$$K'_{\text{A/R}} \geq 1 \cdot 10^6.$$

Для того, чтобы окислитель или восстановитель, титрование которым может обеспечить полноту протекания реакции на 99,9%, необходимо, чтобы соблюдалось неравенство:

$$(E'_{\text{AOx/ARed}} - E'_{\text{ROx/RRed}}) \geq \frac{39}{n}(a+b).$$

Индикация КТТ. Как и в выше рассмотренных титриметрических методах, для визуального обнаружения КТТ используют собственную окраску окисленных или восстановленных форм, участвующих в реакции, или применяют специфические, обратимые и необратимые окислительно-восстановительные индикаторы.

Собственной окраской обладают такие окислители, как KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, Br_2 , I_2 , однако, за исключением раствора KMnO_4 , точность индикации КТТ по собственной окраске этих окислителей невысокая. Поэтому для окислительно-восстановительного титрования практическое применение находит лишь раствор KMnO_4 , обладающий интенсивной розовой (или фиолетово-розовой) окраской, заметной для наблюдения при добавлении избытка одной капли (0,02–0,03 М) раствора KMnO_4 в качестве титранта.

Специфические индикаторы — это вещества, образующие окрашенные соединения с одной из форм редокс-системы. Например, при титровании раствора иода (или раствором иода) используют специфический индикатор — крахмал, который с I_3^- -ионами образует соединение интенсивного синего цвета. При титровании с участием $\text{Fe}(\text{III})$ в качестве индикатора можно использовать тиоцианат-ионы (SCN^-), с которыми $\text{Fe}(\text{III})$ образует комплексные ионы, окрашенные в интенсивный красный цвет.

Наиболее широкое распространение в редоксиметрии получили **обратимые окислительно-восстановительные индикаторы** — органические соединения, которые сами обладают окислительно-восстановительными свойствами и имеют различную окраску равновесных редокс-форм. В некоторых случаях используют комплексные соединения органических лигандов с металлами, способными изменять степень окисления. Например, комплексное соединение $\text{Fe}(\text{II})$ с 1,10-фенантролином, называемое ферроином.

Соотношение концентраций окрашенных форм индикатора $\text{Ind}_{\text{Ox}} + ne = \text{Ind}_{\text{Red}}$, как и в любой редокс-системе, связано уравнением Нернста:

$$E = E'_{\text{Ind}} + \frac{9}{n} \lg \frac{c'_{\text{IndOx}}}{c'_{\text{IndRed}}},$$

где E'_{Ind} — условный стандартный потенциал индикатора, учитывающий влияние ионной силы, протонизацию его редокс-форм и участие в полуреакции ионов во-

дорода; $c_{Ind_{Ox}}, c_{Ind_{Red}}$ — суммарные равновесные концентрации всех ионных форм, содержащих Ind_{Ox} и Ind_{Red} , соответственно.

При потенциале титруемого раствора $E > E_{Ind}^{o'}$ раствор окрашивается в цвет, свойственный окраске Ind_{Ox} , а при $E < E_{Ind}^{o'}$ — принимает окраску Ind_{Red} . Если интенсивности окраски обеих форм индикатора приблизительно одинаковые, то предельные соотношения окисленной и восстановленной форм индикатора, при которых еще заметна окраска одной из его форм, изменяются от 0,1 до 10, что соответствует изменению потенциала в интервале

$$\Delta E = E_{Ind}^{o'} \pm \frac{9}{n}, \text{ В.}$$

В тех случаях, когда окраску имеет только окисленная форма индикатора, ее исчезновение (или появление) наблюдается при потенциале

$$\Delta E = E_{Ind}^{o'} - \frac{9}{n}, \text{ В.}$$

Обратимые редокс-индикаторы реагируют обратимо на изменение потенциала и не связаны с какой-либо специфической химической реакцией. Индикатор при титровании выбирают таким образом, чтобы интервал перехода его окраски ($\Delta E_{пер}$) находился внутри скачка на кривой титрования, то есть

$$E_{Red}^{o'} + \frac{39}{n_{Red}} < (E_{Ind}^{o'} \pm \frac{9}{n_{Ind}}) < E_{Ox}^{o'} - \frac{39}{n_{Ox}}$$

в расчете на погрешность титрования $\pm 0,1\%$. При использовании одноцветных индикаторов условия титрования выбираются такими, чтобы потенциал $E_{пер} = E_{Ind}^{o'} - \frac{9}{n}$ находился внутри скачка титрования и как можно ближе к значению $E_{тэ}$. На практике и для одноцветных, и для двухцветных индикаторов появление или исчезновение окраски наблюдается в некотором интервале ΔE :

$$\Delta E = E_{Ind}^{o'} \pm \frac{9}{n}, \text{ В.}$$

Общая схема и варианты редоксиметрического титрования. Каждый из вариантов метода редоксиметрического титрования имеет свою специфику, определяемую природой окислительно-восстановительного реагента-титранта и условиями проведения реакции титрования.

Общая схема редоксиметрического титрования в качестве заключительной стадии прободготовки предусматривает количественный перевод аналита в нужную степень окисления. Для этой цели используют окислители или восстановители, более сильные, чем определяемое вещество. При этом для этих целей применяются редокс-реагенты, избыток которых можно легко и полностью удалить.

На следующем этапе варианты редоксиметрического титрования различаются в зависимости от природы реагента, используемого в качестве титранта.

Перманганатометрия. Титрование раствором $KMnO_4$ используют для определения многих восстановителей и окислителей (после предварительного восстановления). Например, перманганатометрия является одним из лучших методов определения железа в различных объектах после его предварительного восстановления до $Fe(II)$. Титрование проводят в присутствии защитной смеси Рейнгардта — Циммермана, состоящей из H_2SO_4 , H_3PO_4 и $MnSO_4$. Фосфат-ионы и $Mn(II)$ понижают потенциал промежуточной системы $Mn(III)/Mn(II)$ и предотвращают сопряженное окисление Cl^- -ионов, а фосфат-ионы связывают $Fe(III)$ в бесцветный комплекс. Таким же образом прямым титрованием раствором $KMnO_4$ можно оп-

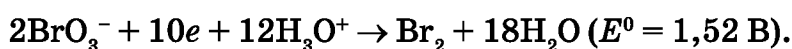
ределять V, Mo, Nb, Sb, Sn, Ti, W, U после их предварительного восстановления. Перманганатометрически можно определять многие ионы, образующие малорастворимые оксалаты (Ca, Mg, Ba, Sr, Ag, Co, Sb, Zn, Th) в вариантах обратного или заместительного титрования.

Дихроматометрия. $K_2Cr_2O_7$ является достаточно сильным окислителем в кислой среде ($E^0 = 1,33$ В), его растворы устойчивы и легко готовятся по точной навеске $K_2Cr_2O_7$. Дихроматометрию применяют для определения Fe(II) (после предварительного восстановления) и других восстановителей, в том числе и органических веществ. В качестве индикаторов применяют редокс-индикаторы — фенилантраниловую кислоту, дифениламин и его производные. Механизм редокс-реакции с участием $Cr_2O_7^{2-}$ достаточно сложен, скорость реакции невелика. Поэтому вблизи точки эквивалентности титровать следует медленно или применять обратное титрование избытка $K_2Cr_2O_7$ солью Мора. Несмотря на эти недостатки, дихроматометрия получила довольно широкое распространение.

Броматометрия. При описании броматометрии обычно указывают суммарное ионно-электронное уравнение полуреакции:



которая протекает в две стадии. Первая полуреакция:

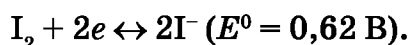


В процессе титрования в присутствии восстановителя образующийся бром подвергается дальнейшему восстановлению до бромида:

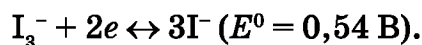


$KBrO_3$ с восстановителями взаимодействует очень медленно, а наибольшей реакционной способностью обладает Br_2 , который по существу и является действующим реагентом, хотя и менее сильным окислителем. При броматометрическом титровании до ТЭ в присутствии титруемого восстановителя образующийся Br_2 восстанавливается до Br^- -ионов, но за ТЭ при сохраняющемся избытке $KBrO_3$ в растворе появляется свободный бром. При этом КТТ определяют с помощью необратимых индикаторов-красителей метилового оранжевого или метилового красного, которые при бромировании обесцвечиваются, а это происходит при появлении свободного брома в конце титрования. Можно также в конце титрования добавлять немного иодида калия и крахмал и обнаруживать КТТ по появлению синей окраски иодкрахмального ассоциата, так как Br_2 окисляет I^- с выделением I_2 .

Иодометрия. В этом варианте редоксиметрии используют обратимую окислительно-восстановительную реакцию с участием иода:

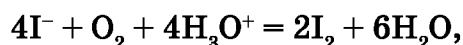


Однако, из-за малой растворимости иода в воде ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹), в качестве титранта обычно применяют раствор I_2 в избытке KI, где образуется хорошо растворимый комплекс KI_3 и протекает реакция:



Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше, чем $E^0_{I_3^-/3I^-}$, а многих окислителей — значительно выше, поэтому система $I_3^-/3I^-$ используется для

определения как восстановителей, так и окислителей. При этом, когда раствор KI_3 применяют в качестве титранта (при определении восстановителей), метод называют **иодиметрией**. Стандартный раствор титранта готовят по точной навеске I_2 , а раствор KI_3 окончательно стандартизируют по первичному стандарту As_2O_3 и хранят в темных склянках. Конечную точку титрования определяют с помощью крахмала, который с I_2 в присутствии иодид-ионов образует интенсивно окрашенное в синий цвет соединение при малейшем избытке иода ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹). Иодиметрически определяют As(III), Sn(II), V(IV), Hg(I), H_2S , H_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$. Иод может окислять также и некоторые органические соединения. И хотя потенциал системы $I_3^-/3I^-$ не зависит от pH раствора, иодиметрическое титрование надежнее проводить в интервале pH от 4 до 10, так как в кислой среде (pH < 4) возможно окисление иодид-ионов до элементарного иода кислородом воздуха:



а в щелочной среде (pH > 10) I_2 частично реагирует с OH^- -ионами, образуя гипоидид ионы IO^- , и реакция протекает нестехиометрично.

Прямая реакция восстановления иода идет быстро, а обратная реакция окисления иодид-ионов протекает замедленно во времени. Поэтому для определения окислителей раствор иодид-ионов невозможно использовать в качестве титранта. В подобных случаях применяют заместительное титрование: добавляют к раствору окислителя избыток иодида, а выделившийся I_2 оттитровывают стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ по реакции $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$. Тиосульфат натрия окисляется иодом в тетрагидрат натрия ($f_{\text{экв}} = 1$). Индикатором так же, как и в иодиметрии, служит крахмал, который добавляют только в конце титрования.

Иодометрически определяют большое количество окислителей. Этот метод является лучшим и самым точным методом определения сравнительно больших количеств меди в различных объектах. Реакция $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI \downarrow + I_2$ протекает количественно, поскольку восстановленная форма системы Cu^{2+}/Cu^+ ($E^0 = 0,15$ В) связана в малорастворимый иодид меди (I) ($IP_{CuI} = 1,1 \cdot 10^{-12}$), что приводит к значительному увеличению условного стандартного потенциала этой системы ($E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{o'} = 0,86$ В).

Цериметрия. Система Ce(IV)/Ce(III) является сильным окислителем ($E^0 = 1,74$ В) и достаточно широко применяется для определения различных восстановителей: Fe(II), As(III), Sb(III), H_2O_2 и других. В качестве индикатора применяют ферроин.

Ванадатометрия. В методе используется реакция окисления раствором V(V): $VO_2^+ + e + 2H_3O^+ = VO^{2+} + 3H_2O$ ($E^0 = 1,0$ В).

КТТ определяют с помощью редокс-индикаторов.

Погрешности редоксиметрического титрования. Погрешности редоксиметрического титрования можно количественно оценить, применяя уравнение Нернста к системе, доминирующей в конечной точке титрования.

Методика оценки погрешности редоксиметрического титрования иллюстрируется примером, соответствующим кривой титрования, приведенной на рисунке 2.15.

Титрование 0,1 М $FeSO_4$ 0,1 М раствором $Ce(SO_4)_2$ в 1 М H_2SO_4 закончено при потенциале 0,85 В. Погрешность титрования при заданных условиях

$$E_{Fe(III)/Fe(II)}^{o'} = 0,68 \text{ В}, E_{Ce(IV)/Ce(III)}^{o'} = 1,44 \text{ В}$$
 находится следующим образом.

Для определения доминирующей системы при $E = 0,85$ В вычисляется $E_{\text{тэ}}$:

$$E_{\text{тэ}} = \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06 \text{ В}.$$

Поскольку $E_{\text{ктт}} < E_{\text{тэ}}$, раствор Fe(II) недотитрован на $\Delta\%$ и определяющей системой является система аналита, то есть Fe(III)/Fe(II).

$$\text{Тогда } 0,85 = 0,68 + 0,058 \lg \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(II)}]} \text{ или } \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(II)}]} = 10^{\frac{0,85 - 0,68}{0,058}} = 10^{2,93}.$$

Отсюда, учитывая, что $[\text{Fe(III)}] + [\text{Fe(II)}] = 0,1$ моль·л⁻¹, уравнение для расчета погрешности титрования:

$$(0,1 - 0,1 \cdot \Delta/100)/(0,1 \cdot \Delta/100) = 10^{2,93},$$

откуда $\Delta = 0,12\%$.

2.5. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Общие сведения о методе. Осадительное титрование, как следует из самого названия метода, основано на реакциях образования малорастворимых соединений. Несмотря на многообразие реакций образования малорастворимых соединений, эта разновидность титриметрических методов находит сравнительно ограниченное применение. Требованиям титриметрии удовлетворяют лишь немногие из реакций образования малорастворимых соединений. Это реакции осаждения галогенидов и тиоцианатов серебра (аргентометрия), а также некоторых соединений ртути (I), свинца, бария и цинка. Наиболее распространенные в прошлом методы аргенто- и меркуриметрии в настоящее время практически не применяются. Первый — из экономических, а второй — из экологических соображений.

Кривые титрования. В осадительном титровании, как и в других титриметрических методах, изменение концентрации титруемого (осаждаемого) иона в процессе титрования характеризуется с помощью кривых титрования, построенных в координатах $pA = f(V_{\text{осадителя}})$ или $pM = f(V_{\text{осадителя}})$, где M и A — титруемые аналиты.

Для построения кривых титрования галогенид-ионов стандартным раствором AgNO_3 при расчете зависимости $pX = f(\Phi)$, где X — галогенид-ион, используют уравнения:

- › до ТЭ: $pX = pc_0 - \lg(1 - \Phi)$,
- › в ТЭ: $pX = 0,5 pK'_s$,
- › за ТЭ: $pX = pK'_s + \lg c_0 + \lg(\Phi - 1)$,

где c_0 — исходная концентрация титруемых ионов и титранта, соответственно.

Кривые титрования (рис. 2.16) симметричны относительно ТЭ. Индекс крутизны, например, для кривой титрования 0,1 М раствора NaCl 0,1 М раствором AgNO_3 в интервале $\pm 0,1\%$ скачка pCl от 4,3 до 5,46 составляет $\eta = 1,16/0,002 = 5,8 \cdot 10^2$. Поскольку $\eta < 1 \cdot 10^3$, точность титрования будет зависеть от погрешности индикации КТТ. Чем меньше произведение растворимости осадка и больше исходная концентрация титруемых галогенид-ионов, тем больше скачок титрования и индекс крутизны кривой, а следовательно, тем меньше погрешность титрования. В частности, с использованием аргентометрии возможно решение одной из трудных до недавнего времени аналитических задач определения галогенид-ионов при их совместном присутствии, так как константы растворимости (то есть K_s) осадков галогенидов серебра существенно различаются ($pK_{S_{\text{AgCl}}} = 9,75$; $pK_{S_{\text{AgBr}}} = 12,28$; $pK_{S_{\text{AgI}}} = 16,08$), и на кривой

титрования при равных концентрациях определяемых ионов получается три скачка. Однако результаты по точности оставляют желать лучшего, поскольку нет необходимой (4 порядка) разницы в значениях K_s и, кроме того, кривая титрования искажается вследствие соосаждения галогенидов друг с другом.

В осадительном титровании в качестве основного способа индикации КТТ сохраняется визуальный, по специфическим реакциям образования окрашенных соединений с участием ионов титранта. В частности, в наиболее широко распространенном в недавнем прошлом варианте осадительного титрования — аргентометрии предложен целый ряд способов индикации КТТ, условно называемых «методами». Сущность этих способов удобно проследить на примере одного из подобных методов, названного по имени его автора.

Метод Мора. При титровании хлорид-ионов в качестве индикатора применяют хромат-ионы, которые с ионами серебра образуют осадок Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета, более растворимый, чем хлорид серебра. При титровании хромат серебра не образуется, пока не будут оттитрованы хлорид-ионы, но для точной индикации КТТ концентрация ионов CrO_4^{2-} должна поддерживаться в определенных пределах. Если она будет слишком мала, то визуально заметное образование окрашенного осадка произойдет только при создании значительного избытка ионов серебра, и раствор будет перетитрован. При очень большой концентрации хромат-ионов образование окрашенного осадка начнется раньше, чем будут оттитрованы хлорид-ионы.

Если учесть, что появление окрашенного осадка желательно наблюдать при титровании в точке эквивалентности при концентрации ионов CrO_4^{2-} , равной отношению

$$\frac{K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{K_{\text{AgCl}}} = 1,1 \cdot 10^{-12} / 1,8 \cdot 10^{-10} = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

то эту концентрацию ионов CrO_4^{2-} и принято считать оптимальной.

Титрование по методу Мора проводят в слабокислой или нейтральной среде ($\text{pH} \geq 6,5$), так как в кислой среде при $\text{pH} < 6$ протекают протолитические реакции: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{HCrO}_4^- = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, которые не дают возможности точно зарегистрировать КТТ из-за повышенной растворимости осадка Ag_2CrO_4 . Но и в щелочной среде тоже возможны осложнения, связанные с образованием гидроксида серебра при $\text{pH} > 10$. Метод Мора непригоден для определения иодид- и тиоцианат-ионов, образующих менее растворимые осадки.

Контрольные вопросы

1. Общие принципы титриметрических методов.
2. Характеристические свойства аналитов, лежащие в основе титриметрических методов.

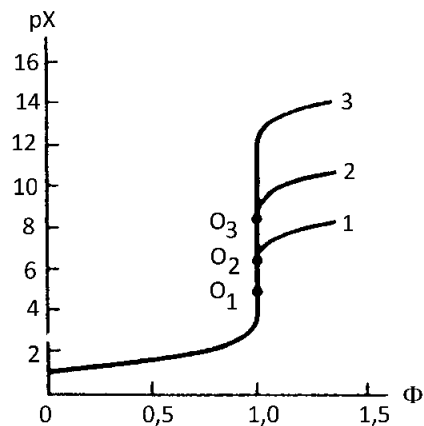


Рис. 2.16

Кривые осадительного титрования 0,1 М растворов галогенид-ионов 0,1 М раствором AgNO_3 : 1 — Cl^- ; 2 — Br^- ; 3 — I^- ; O_1 — O_3 — точки эквивалентности кривых 1–3 соответственно; $\text{pX} = \text{pCl}, \text{pBr}, \text{pI}$; Φ — степень оттитрованности.

3. Что такое КТТ и ТЭ в титриметрии? Методы их фиксации.
4. Что такое «кривая титрования»?
5. Классификация титриметрических методов.
6. Кисотно-основное титрование. Первичные стандартные вещества, применяемые для стандартизации титрантов.
7. Титранты, применяемые в кислотно-основном титровании.
8. Правила выбора кислотно-основных индикаторов.
9. Общая специфика титрования слабых протолитов.
10. Комплексометрическое титрование, применяемые титранты и определяемые аналиты.
11. Способы индикации КТТ в комплексометрическом титровании; требования, предъявляемые к металлоиндикаторам.
12. Способы комплексометрического титрования и решаемые с их помощью аналитические задачи.
13. Общие принципы редоксиметрического титрования.
14. Индикация КТТ в редоксиметрическом титровании.
15. Варианты редоксиметрического титрования.
16. Осадительное титрование и его специфика.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ГРАВИМЕТРИЯ

3.1. СТАДИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В основе гравиметрического метода анализа лежит закон сохранения массы вещества при его химических превращениях. Сущность метода состоит в выделении аналита из раствора в виде малорастворимого соединения определенного состава с последующим измерением массы осадка.

Первая стадия гравиметрического анализа предполагает введение в анализируемый раствор раствора реагента, образующего с присутствующим в нем аналитом малорастворимое соединение. Образующийся осадок называется **осаждаемой формой**. Вторая стадия анализа — фильтрование осадка. Третья стадия — промывание осадка. Четвертая стадия — получение гравиметрической формы со строго стехиометрическим составом. Пятая стадия — измерение массы гравиметрической формы, шестая — расчет результатов анализа. При определении аналитов гравиметрическим методом их характеристические свойства проявляются, во-первых, в способности вступать в определенные химические реакции в растворе с образованием малорастворимых соединений, а во-вторых, в способности непосредственно или в результате термических превращений образовывать гравиметрическую форму — соединение, имеющее строгий стехиометрический состав и устойчивое при контакте с атмосферным воздухом.

Требования к осаждаемой форме. Реагент должен выделять аналит с полнотой выделения не менее 99,9%. Для того, чтобы выполнялось это условие, осадок должен обладать очень малой растворимостью, не более чем $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ в пересчете на аналит. Осаждение определяемого элемента считается количественным, когда его остаточная масса в растворе лежит за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г). Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания. Если осадок кристаллический, то он должен быть по возможности в виде крупных кристаллов, а если аморфный — то хорошо скоагулированным. Условия образования осадков выбираются такими, чтобы обеспечить их максимальную однородность по дисперсности. Для отделения осадка от маточного раствора в гравиметрии обычно применяется фильтрация. Осаждаемая форма должна быть чистой.

3.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОСАЖДАЕМОЙ ФОРМЫ АНАЛИТА

Механизм образования осадка. При проведении реакций осаждения необходимо принимать во внимание, что процесс образования осадка протекает значительно сложнее, чем это отражается обычным уравнением химической реакции между веществами, образующими осадок. Для образования осадка необходимо преодолеть энергию гидратации — энергию связи ионов растворенных веществ с молекулами воды, которыми они окружены. При добавлении к раствору осаждаемого компонента реагента-осадителя образование твердой фазы не наблюдается в течение некоторого времени, называемого индукционным периодом, даже если содержание аналита в пересчете на осаждаемую форму превышает ее растворимость. Такой перенасыщенный раствор, являясь переходным состоянием, характеризуется сверхрастворимостью. Дальнейший переход системы из гомогенной в гетерогенную проявляется в образовании мельчайших частиц осадка, чему практически всегда предшествует образование коллоидных мицелл размером 10^{-7} – 10^{-4} см с очень большой удельной поверхностью. При достижении определенной пороговой концентрации этих частиц происходит коагуляция с образованием более крупных частиц, оседающих под действием собственной силы тяжести (седиментация). Иногда в случае образования аморфных осадков на промежуточной стадии осаждения коллоидные частицы коагулируют не полностью и частично могут остаться в растворе, так и не образовав твердой фазы. Это приводит к заниженным результатам анализа.

Поскольку самопроизвольная коагуляция коллоидных мицелл затруднена их одноименным зарядом, для ускорения коагуляции в раствор вводят посторонние электролиты, ионы которых нейтрализуют заряд коллоидных частиц и способствуют их коагуляции. При этом коагулирующее действие ионов тем больше, чем больше их заряд. При равенстве зарядов наибольший коагулирующий эффект оказывают ионы с наименьшим радиусом гидратной оболочки, обладающие наибольшим поляризующим действием. Выбирать следует такой ион-коагулятор, который химически не взаимодействует ни с одним из ионов осадка. После коагуляции коллоидных мицелл образуются первичные частицы твердой фазы, так называемые первичные кристаллы, которые затем соединяются в более крупные частицы и образуют осадок.

В зависимости от природы образующихся малорастворимых соединений и условий их образования, на этом последнем этапе может происходить образование двух типов осадков: аморфных и кристаллических. Тип образующегося осадка и величина его кристаллов зависит от соотношения скоростей двух процессов: образования центров кристаллизации (скорости осаждения) и роста центров кристаллизации (скорости кристаллизации). Соотношение скоростей этих процессов зависит от создаваемой в растворе концентрации реагента-осадителя. Чтобы новые центры кристаллизации практически не образовывались и весь осадитель расходовался на рост кристаллов, необходимо не превышать величину сверхрастворимости образующегося осадка. Если величина сверхрастворимости превышает, будут появляться все новые зародыши, и осадок получится мелкодисперсным или аморфным. Чем меньше разница между сверхрастворимостью и растворимостью осадка, тем легче при осаждении превысить сверхрастворимость и, следовательно, получить мелкодисперсный осадок. Так, например, при приблизительно одинаковой растворимости осадков BaSO_4 ($K_s = 1,3 \cdot 10^{-10}$) и AgCl ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$), сверхра-

створимость для BaSO_4 больше растворимости в 30 раз, а для AgCl — всего в 2 раза. Поэтому превысить сверхрастворимость для AgCl намного легче, чем для BaSO_4 , и в результате осадок BaSO_4 при идентичных условиях осаждения получается кристаллическим, а AgCl — аморфным. По этой же причине осадки с очень малой растворимостью в большинстве случаев получаются мелкодисперсными даже при соблюдении при их осаждении всех правил, способствующих получению крупнокристаллического осадка.

Размеры частиц связаны с таким свойством системы, как *относительное пересыщение*:

$$\text{Относительное пересыщение} = \frac{Q - S}{S},$$

где Q — мгновенная концентрация растворенного вещества (концентрация растворенного вещества в какой-либо момент времени и в какой-либо точке раствора), моль/л; S — растворимость вещества, моль/л.

Процесс осадкообразования определяется двумя процессами: образованием центров кристаллизации (зародышей) и ростом частиц. Скорость образования центров кристаллизации (v_1) возрастает с увеличением относительного пересыщения по экспоненциальному закону:

$$v_1 = k_1 \left(\frac{Q - S}{S} \right)^n.$$

Скорость роста частиц (v_2) связана с относительным пересыщением линейным соотношением:

$$v_2 = k_2 \left(\frac{Q - S}{S} \right).$$

Эти зависимости представлены на рисунке 3.1. Для гравиметрии при получении кристаллических осадков предпочтительными являются близкие значения скоростей v_1 и v_2 . Этому условию соответствует закрашенная область. Размеры частиц образующейся твердой фазы частично определяются экспериментальными условиями: температурой, растворимостью в данной среде, концентрацией и скоростью перемешивания реагентов. Уменьшить величину относительного пересыщения можно, уменьшая Q и увеличивая S . Мгновенная концентрация уменьшается за счет разбавления и перемешивания. Растворимость увеличивается при повышении температуры и добавлении кислот. Для получения кристаллических осадков осаждение ведут из разбавленных горячих растворов при медленном добавлении раствора осадителя к раствору аналита при постоянном перемешивании.

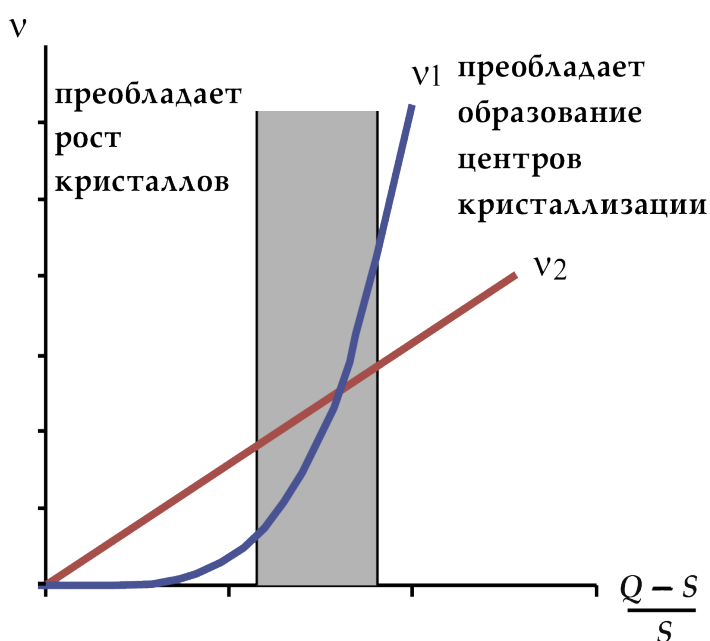


Рис. 3.1

Влияние относительного пересыщения на скорость образования новых центров кристаллизации v_1 и скорость роста кристаллов v_2

Для получения аморфных осадков предпочтительной является область роста центров кристаллизации. При этом важно получить хорошо скоагулированный осадок, поэтому осаждение проводят из горячих неразбавленных растворов при быстром добавлении раствора осадителя к раствору аналита.

Причины загрязнения осадков примесями и способы их нивелирования.

В общем случае одни и те же малорастворимые соединения в зависимости от условий осаждения могут получаться как в кристаллическом, так и в мелкодисперсном аморфном состоянии. Выбор условий осаждения, обеспечивающих оптимальную дисперсность осадка, важен в первую очередь с точки зрения его загрязнения примесями, присутствующими в анализируемом растворе. Посторонние примеси попадают в осадок в результате **совместного осаждения, последующего осаждения (послеосаждения) и соосаждения** в процессе образования осадка. Совместное осаждение проявляется в том случае, когда одновременно превышает произведение растворимости осаждаемого и примесных ионов, образующих в тех же условиях малорастворимые соединения, что чаще всего встречается при осаждении гидроксидов металлов. Последующее осаждение наблюдается в тех случаях, когда осаждаемый и примесный ионы имеют общий ион-осадитель, но при этом скорость образования осадка последнего меньше. Тогда после выпадения основного осадка маточный раствор остается перенасыщенным по отношению к осадку примеси. В результате на твердых частицах основного осадка, как на затравке, через какое-то время происходит последующее осаждение примесного соединения. Классическим примером послеосаждения является осаждение MgC_2O_4 на осадке $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Влияние эффектов совместного осаждения и послеосаждения обычно сводят к минимуму путем выбора реагента-осадителя, исключающего их проявление.

Главной причиной загрязнения осадков сопутствующими примесями является **соосаждение** — вызванный различными причинами захват осадком сопутствующих микропримесей, не способных образовывать собственную фазу осадка. Соосаждение вызывается процессами **адсорбции, окклюзии и изоморфного осаждения**. Основной причиной адсорбции является повышенная свободная энергия и некомпенсированность заряда ионов на поверхности кристаллов. Если внутри кристалла каждый из ионов равномерно окружен другими ионами и их заряды взаимно компенсированы, то в поверхностном слое значительная часть способности к взаимодействию у поверхностных атомов остается ненасыщенной, что и вызывает адсорбцию ионов, содержащихся в растворе. Соответственно, адсорбция проявляется тем сильнее, чем больше поверхность осадков, то есть чем меньше размеры образующих его частиц твердой фазы. Поскольку адсорбция является экзотермическим процессом, то осаждение из горячих растворов при прочих равных условиях несколько снижает степень загрязнения осадка за счет адсорбции. Адсорбция ионов зависит от ряда факторов, главным из которых является их заряд и сродство к осадку. На поверхности осадка преимущественно адсорбируются собственные ионы осадка (как бы достраивая его кристаллическую решетку) и ионы, имеющие близкие размеры с ионами, образующими кристаллическую решетку осадка. Из других примесных ионов при прочих равных условиях адсорбируются те ионы, концентрация которых больше. Многозарядные ионы адсорбируются сильнее, чем однозарядные.

Второй причиной загрязнения осадков является **окклюзия** — процесс захвата осадком посторонних ионов в процессе его образования. При этом возможны два механизма захвата примесных ионов. Первый из них — когда примесные ионы

адсорбируются на поверхности зародышей кристаллов — дендритов. В результате они оказываются внутри кристаллов, образованных совокупностью дендритов. Второй механизм — адсорбция на поверхности растущего кристалла, которую часто называют внутренней адсорбцией. Кроме того, посторонние примеси могут попасть внутрь кристалла вследствие попадания маточного раствора в трещины и полости осадка, а также путем его механического захвата при большой скорости осаждения. Во всех этих случаях посторонние ионы оказываются внутри частиц осадка. Главным фактором, определяющим степень загрязнения осадка за счет окклюзии, является скорость образования осадка, определяемая концентрациями аналита и реагента. Существенную роль играет и порядок сливания растворов. Если к анализируемому раствору добавляется раствор реагента-осадителя, то осадок будет в большей степени окклюзировать компоненты анализируемого раствора. В противоположном случае осадок будет преимущественно захватывать компоненты раствора реагента.

Последним фактором, влияющим на загрязнение осадка, является изоморфное соосаждение за счет образования изоморфных кристаллов. Образование изоморфных смешанных кристаллов или твердых растворов связано со способностью двух различных по составу соединений образовывать общую кристаллическую решетку. Для образования изоморфных смешанных кристаллов примесный ион должен иметь такой же заряд и близкий размер с ионами аналита и должен проявлять способность образовывать с ионами реагента-осадителя кристаллы с одинаковым строением кристаллической решетки.

Другой тип образования твердых растворов встречается при замещении в кристаллической решетке осадка пары ионов другой парой ионов (**изодиморфное соосаждение**). Такие смешанные кристаллы образуют, например, BaSO_4 и KMnO_4 , BaCrO_4 и KMnO_4 и др. Подобные системы встречаются сравнительно редко и в аналитической практике с изодиморфным соосаждением практически не приходится сталкиваться. Более подробные сведения об этих процессах можно найти в учебниках радиохимии, где они играют существенную роль.

Общие приемы снижения влияния соосаждения зависят от его механизма и условий осаждения. Так, в случае образования кристаллических осадков основным видом их загрязнений является окклюзия. Соосаждаемые посторонние ионы в этом случае находятся внутри кристаллов основного осадка и их практически нельзя удалить при его промывании. Количество окклюзированных примесей можно в значительной мере уменьшить путем перекристаллизации осадка или его переосаждения.

В случае аморфных осадков захваченная примесь находится, в основном, на поверхности осадка вследствие адсорбции. Адсорбированные ионы удастся в значительной степени удалить путем ионного обмена между ионами, захваченными осадком, и ионами, содержащимися в промывном растворе. При этом в качестве замещающих выбираются ионы, легко удаляемые на стадии прокаливания осадка. Например, многие адсорбированные катионы легко удаляются с поверхности осадка при его промывании раствором, содержащим ионы NH_4^+ . Кроме того, присутствие аммонийных солей в промывном растворе препятствует **пептизации**, то есть переходу частиц осадка в коллоидное состояние при его промывании.

Для снижения загрязнения осадка примесями, помимо учета механизма соосаждения и выбора адекватных этим механизмам приемов, важным фактором является оптимизация условий осуществления самой процедуры осаждения. Что-

бы скорость роста кристаллов превышала скорость агрегации частиц аналита и реагента (скорость осаждения), осаждение ведут из разбавленных растворов при нагревании, добавляя реагент медленно и в небольших количествах. Избыток реагента добавляют в самом конце реакции, когда определяемый компонент практически уже осажден. Условия получения крупных и чистых кристаллов вытекают из механизмов образования и загрязнения осадков, рассмотренных выше. Рекомендации для выбора оптимальных условий осаждения в зависимости от факторов, влияющих на формирование осадка, обобщены в таблице 3.1.

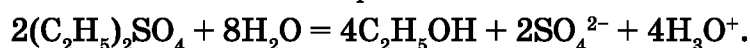
Таблица 3.1

Факторы, влияющие на образование осадка

Факторы, влияющие на структуру осадка	Условия, способствующие образованию осадка определенной структуры	
	Крупнокристаллические	Аморфные скоагулированные
Концентрация растворов	Осаждение из разбавленных растворов реагирующих веществ	Осаждение из концентрированных растворов реагирующих веществ
Скорость осаждения	Осадитель добавляют медленно (по каплям) или генерируют в растворе	Осадитель добавляют быстро
Температура	Осаждение из горячих растворов (70–80°C)	Осаждение из горячих растворов (70–80°C)
Перемешивание	Непрерывное перемешивание	Непрерывное перемешивание
Вещества, улучшающие осаждение	Добавление веществ, повышающих растворимость (обычно сильных кислот)	Добавление электролита-коагулянта
Продолжительность осаждения	Длительное выдерживание осадка в маточном растворе для созревания и укрупнения кристаллов	Отделение осадка сразу после охлаждения маточного раствора с осадком

Самым эффективным приемом получения кристаллических осадков, учитывающим эти правила, является осаждение реагентом, генерируемым в растворе, называемое «методом возникающих реагентов». При этом способе осаждения в раствор добавляют вспомогательное вещество, которое в результате химических превращений постепенно и равномерно по всему объему раствора генерирует ионы осадителя. В результате получается крупнокристаллический осадок. Даже те вещества, которые при обычном осаждении образуют аморфные осадки, при осаждении генерируемыми в растворе реагентами могут получаться в виде кристаллов правильной формы.

Вспомогательными веществами в «методе возникающих реагентов», как правило, служат различные органические соединения (мочевина, диэтилсульфат, метилоксалат, триметилфосфат и др.), которые вследствие гидролиза образуют ионы осадителя. Например, мочевина при нагревании раствора до 85°C гидролизуетсся с образованием карбонат-ионов: $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$, а при кипячении раствора выделяется NH_3 , с помощью которого возможно мягкое регулирование pH, что обеспечивает гомогенное осаждение гидроксидов Fe(III) и Al. При гидролизе диэтилсульфата образуются ионы SO_4^{2-} :



Фосфат-ионы генерируются при гидролизе триэтилфосфата, оксалат-ионы — при гидролизе метилоксалата и т. д.

К методу «возникающих реагентов» может быть отнесен и общепринятый прием предварительного подкисления раствора в тех случаях, когда осадителем является анион слабой кислоты. Например, Ca^{2+} осаждают щавелевой кислотой или оксалатом аммония из раствора, подкисленного HCl . В присутствии HCl ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ полностью протонируются и осадитель находится, в основном, в молекулярной форме $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. При постепенном добавлении в раствор NH_3 равновесие $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ медленно смещается вправо, в растворе постепенно появляется осадитель и осадок получается крупнокристаллическим.

Фильтрование осадка. Осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием через беззольные бумажные фильтры разной пористости. Пористость фильтра выбирают в зависимости от дисперсности осадка. Фильтр сначала сгибают пополам, затем снова сгибают у центра фильтра так, чтобы две половины предыдущего сгиба не вполне совпали друг с другом. Далее фильтр раскрывают таким образом, чтобы получился конус, который вкладывают в воронку, смачивают дистиллированной водой и прижимают края фильтра к стенкам воронки. Фильтруют по стеклянной палочке, которая помещается в стакан при получении осаждаемой формы, и до конца фильтрования палочку из стакана не вынимают. Фильтрование осадка с раствором проводят способом декантации: сначала фильтруют жидкость над осадком, не взмучивая осадок, а затем на фильтр переносят весь осадок из стакана.

Промывание осадка. Когда большая часть жидкости будет отфильтрована и на дне стакана остается только осадок с небольшим количеством жидкости, приступают к промыванию осадка. Промывную жидкость выбирают в зависимости от вида осадка. Для кристаллических осадков в качестве промывной жидкости используют дистиллированную воду или дистиллированную воду с небольшим количеством осадителя, если этот осадитель удаляется при прокаливании. В случае аморфных осадков промывная жидкость должна содержать электролит, не имеющий общих ионов с ионами осадка и разлагающийся при дальнейшем прокаливании осадка. Небольшое количество промывной жидкости добавляют в стакан и затем переносят на фильтр. Процедуру повторяют несколько раз, при этом можно контролировать наличие примесей в фильтрате. После промывания весь осадок переносят на фильтр. Воронку с фильтром и с осадком подсушивают в сушильном шкафу. Слегка влажный фильтр складывают, переносят в тигель и прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при температуре получения гравиметрической формы.

3.3. ПОЛУЧЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ АНАЛИТА

Как уже отмечалось ранее, для непосредственного определения массы аналита необходимо на второй стадии анализа получить гравиметрическую форму осадка, в виде которой определяется его масса. Если осаждаемая форма осадка имеет постоянный стехиометрический состав и для получения гравиметрической формы достаточно только удаления остаточной влаги, ее получают путем высушивания осадка в стеклянных фильтрах Шота. При необходимости прокаливании осадка для перевода аналита в гравиметрическую форму, осадок выделяют на беззольных бумажных фильтрах. В любом случае, независимо от специфики реакции осаждения и образующегося осадка, гравиметрическая форма должна удовлетворять следующим условиям:

- › иметь постоянный состав, отвечающий определенной химической формуле;
- › быть устойчивой при контакте с воздухом и негигроскопичной;

- › относительный вклад массы аналита в общую массу гравиметрической формы должен быть по возможности минимальным.

Выполнение последнего требования обеспечивает при прочих равных условиях максимальную массу гравиметрической формы осадка, а соответственно, максимальную точность и чувствительность определения аналита.

При осаждении аналита А реагентом, содержащим компонент В, с образованием гравиметрической формы A_aB_b после определения ее массы $m(A_aB_b)$, массу аналита $m(A)$ рассчитывают по формуле:

$$m_A = m_{A_aB_b} \frac{aM(A)}{M(A_aB_b)},$$

где $M(A)$ и $M(A_aB_b)$ — молярные массы аналита и его гравиметрической формы, соответственно; a — число атомов аналита в составе гравиметрической формы.

Отношение $\frac{aM(A)}{M(A_aB_b)} = F$ называют гравиметрическим фактором. Чем меньше гравиметрический фактор, тем меньше погрешность определения аналита при прочих равных условиях. Из этого правила следует предпочтительность в гравиметрии реагентов-осадителей с максимально большой молекулярной массой, существенно превышающей молекулярную массу самого аналита.

Таблица 3.2

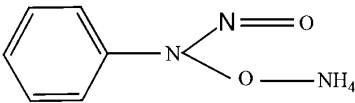
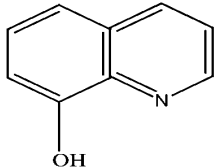
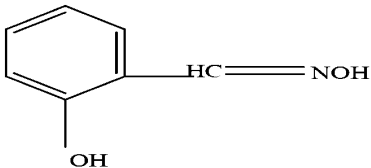
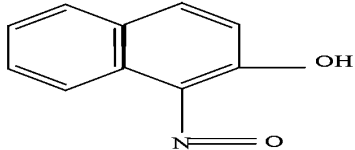
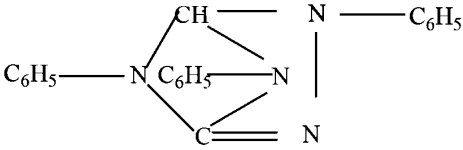
Значения гравиметрических факторов
для наиболее распространенных гравиметрических форм

Аналит	Гравиметрическая форма	Гравиметрический фактор (F)
Ba ²⁺	BaSO ₄	$M(\text{Ba}^{2+})/M(\text{BaSO}_4) = 0,5884$
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	$M(\text{SO}_4^{2-})/M(\text{BaSO}_4) = 0,4116$
Cl ⁻	AgCl	$M(\text{Cl})/M(\text{AgCl}) = 0,2774$
Mg ²⁺	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M(\text{Mg})/M(\text{MgP}_2\text{O}_7) = 0,2184$
Fe(III)	Fe ₂ O ₃	$2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,6994$

Величина гравиметрического фактора, наряду с отмечавшимися выше критериями, определяющими полноту выделения аналитов и оптимальную структуру осадка, является существенной при выборе реагентов-осадителей как среди неорганических веществ, так и среди хелатообразующих органических соединений. При прочих равных условиях более предпочтительными оказываются последние. Органические реагенты, как правило, более селективны, образуют легко фильтруемые и отмываемые осадки, обладающие малой растворимостью. Выделяемые соединения негигроскопичны, имеют большую молярную массу. Перечень наиболее распространенных органических реагентов и определяемых ионов приведен в таблице 3.3.

Основное достоинство гравиметрических методов — высокая точность — достигается только при соблюдении многочисленных условий выполнения анализов, что требует внимания, высокой ответственности и профессионализма исполнителей. Наконец, гравиметрия является одним из наиболее трудоемких методов анализа. И тем не менее, несмотря на эти объективные недостатки, она сохраняет свою «экологическую нишу» как контрольный (проверочный) метод при проведении арбитражных анализов и при аттестации стандартных образцов, то есть в тех случаях, когда предъявляются наиболее жесткие требования к точности результатов анализа.

Наиболее распространенные органические реагенты-осадители

Органический реагент-осадитель	Формула	Осаждаемые ионы
Диметилглиоксим (реактив Чу-гаева)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$
Купферон		$\text{Fe}^{3+}, \text{VO}_2^+, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$
8-гидроксихинолин (реактив Берга)		$\text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{TiO}_2^{2+}, \text{UO}_2^{2+}$
Салицилаль-доксим		$\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$
1-нитроз-2-нафтол (реактив Ильинского)		$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$
Нитрон		$\text{NO}_3^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{BF}_4^-$
Тетрафенилборат натрия	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$
Хлорид тетрафениларсония	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{I}_3^-$
Диэтилдитиокарбаминат натрия (купраль)	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}-\text{SNa} \\ \\ \text{S} \end{array}$	Многие катионы халькофильных элементов

Контрольные вопросы

1. Какой закон лежит в основе гравиметрического анализа?
2. Стадии гравиметрического анализа и их последовательность.
3. Достоинства и недостатки гравиметрического анализа, области его применения.
4. Какой смысл вкладывают в понятия «индукционный период» и «сверхрастворимость» при образовании осадка?
5. От каких факторов зависят скорость роста частиц и скорость роста центров кристаллизации?
6. Как ускоряют коагуляцию коллоидных частиц при образовании осадка?
7. В каком случае осаждение анализа проводят медленно из разбавленных горячих растворов? С какой целью добавляют избыток осадителя?
8. В каком случае осаждение анализа проводят быстро из концентрированных горячих растворов?
9. Охарактеризуйте общие принципы выбора осадителей для гравиметрии. В чем проявляются преимущества органических осадителей перед неорганическими?
10. Какие условия являются оптимальными для получения крупнокристаллических осадков?
11. Какие условия являются оптимальными для получения аморфных осадков?
12. В чем заключается процесс осаждения анализов методом возникающих реагентов и в чем его преимущество?
13. Какие требования предъявляют к осаждаемой форме анализа?
14. Основные причины загрязнения осадков и способы снижения их влияния.
15. Пептизация осадка и ее проявление в гравиметрии. Минимизация последствий.
16. Процедура «созревания» осадка и ее место в гравиметрическом анализе.
17. Какие требования предъявляются к гравиметрической форме анализа?
18. Что такое «гравиметрический фактор»?

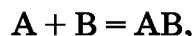
ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ КИНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Как уже отмечалось в 1.1.4, скорость химической реакции в определенных условиях может рассматриваться как аналитический сигнал для измерения концентраций реагирующих веществ. В этом случае соответствующая реакция называется **индикаторной**. Точно так же индикаторным называется вещество, по изменению концентрации которого определяется скорость реакции. При любой попытке использования скорости реакции в качестве аналитического сигнала возникает ряд специфических проблем.

Большинство реакций в растворах протекают практически мгновенно. Этот факт вносит первое ограничение — далеко не для всех реакций скорость является носителем аналитической информации. Кроме того, сама скорость реакции является переменной величиной, зависящей не от начальных концентраций реагирующих веществ $[A]$ и $[B]$, а от мгновенных $[A_t]$ и $[B_t]$, то есть соответствующих моменту времени t от начала реакции. Поэтому, чтобы от общего уравнения кинетики химических реакций перейти к зависимостям, позволяющим получить аналитическую информацию, вводится целый ряд дополнительных ограничений. Во-первых, эмпирически выбирают реакции с замедленной скоростью протекания, но в то же время не очень медленные. Оптимальное время завершения реакции — 10–15 мин. Во-вторых, как правило, используют реакции первого порядка по обоим компонентам:



где A — определяемое вещество; B — реагент; AB — продукт реакции.

Выражение для скорости реакции учитывает изменение концентрации реагирующих веществ во времени:

$$d[AB]/dt = k[A_t] \cdot [B_t] = k([A_0] - [AB])([B_0] - [AB]), \quad (4.1)$$

где $[AB]$ — молярная концентрация продукта реакции, образовавшегося к моменту времени t .

Скорость реакции преимущественно определяется по приросту конечного продукта AB . При этом выбирается такая реакция, чтобы концентрацию конечного

продукта можно было легко и быстро определить широко доступными методами. Измерения проводятся спустя определенный период времени Δt от начала реакции, для которого выполняется условие: $[A_0] \gg [AB]$ и $[B_0] \gg [AB]$. То есть за время Δt успевает прореагировать незначительная часть аналита и добавленного реагента.

Тогда уравнение (4.1) можно с определенной степенью приближения записать:

$$[AB]/\Delta t = k[A_0][B_0].$$

При постоянной начальной концентрации реагента $[B_0]$ (избыточной по отношению к ее стехиометрическому значению) это уравнение уже может служить аналитической зависимостью:

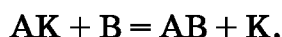
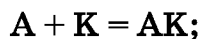
$$[AB]/\Delta t = k' \cdot [A_0], \text{ где } k' = k \cdot [B_0].$$

Для нескольких значений $[A_0]$ можно построить градуировочный график в координатах $[AB]/\Delta t$ от $[A_0]$ и использовать его для определения последней. Но подобная перспектива практически не представляет аналитического интереса, так как для определения одного из реагирующих веществ А или В необходим быстрый и более чувствительный метод определения продукта реакции АВ.

Поэтому кинетические методы, основанные на измерении скоростей простых реакций, практически не находят применения в химическом анализе. Большой интерес представляет кинетический метод, в основе которого лежат каталитические реакции на принципах гомогенного катализа.

4.2. МЕТОД КАТАЛИТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (МКА)

Известно, что многие медленно протекающие окислительно-восстановительные реакции могут катализироваться ионами переходных металлов. В присутствии катализатора К подобная реакция $A + B = AB$ идет по схеме:



Скорость суммарной реакции $A + B + K = AB + K$ оказывается в прямой пропорциональной зависимости от концентрации катализатора c_K :

$$v = d[AB]/dt = k([A_0] - [AB])([B_0] - [AB])c_K. \quad (4.2)$$

Задача аналитического использования уравнения (4.2) для определения концентрации катализатора c_K существенно упрощается. Во-первых, отсутствуют ограничения в выборе концентраций реагирующих веществ A_0 и B_0 . Они могут быть взяты достаточно большими, чтобы пренебречь их изменениями в течение времени, необходимого для накопления конечного продукта, и в количестве, достаточном для его быстрого определения. Во-вторых, величина c_K не изменяется в процессе протекания реакции, а соответственно, уравнение (4.2) преобразуется в более удобную зависимость:

$$d[AB]/dt = k'c_K, \quad (4.3)$$

где $k' = k[A_0][B_0]$.

Использованию уравнения (4.3) для аналитических целей по той же схеме, как и в некаталитических реакциях, препятствует одна особенность каталитических

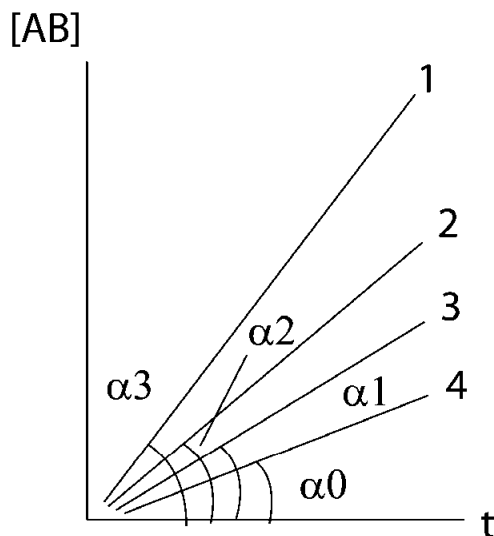


Рис. 4.1

Вспомогательные зависимости концентрации образовавшегося продукта реакции от времени при определенных концентрациях катализатора c_{K0} (1), c_{K1} (2), c_{K2} (3), c_{K3} (4) для построения градуировочного графика по «методу тангенсов»

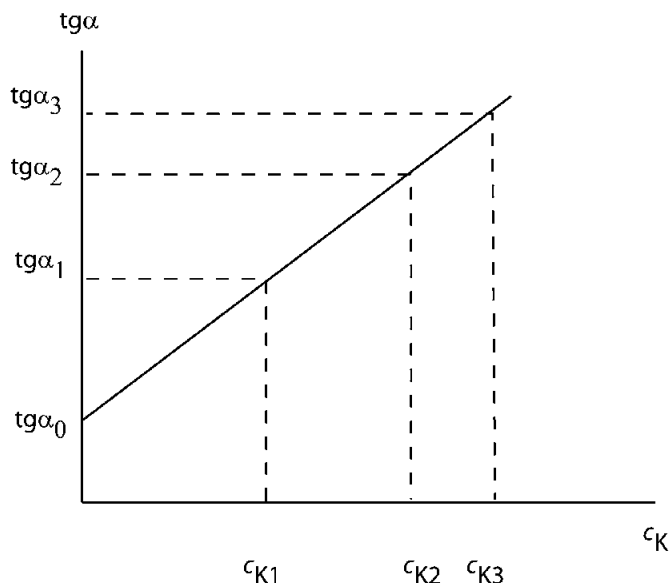


Рис. 4.2

Градуировочный график по «методу тангенсов»

реакций. Они имеют индукционный период, то есть реакция с участием катализатора начинается спустя некоторое время после введения катализатора в раствор. К тому же величина индукционного периода подобных реакций зависит от концентрации катализатора. Чтобы учесть эту особенность каталитических реакций, прибегают к специальным приемам. Сначала строятся промежуточные зависимости, необходимые для построения градуировочного графика. Из ряда методических приемов построения вспомогательных зависимостей максимальную точность результатов анализа обеспечивает прием, получивший название «метода тангенсов». В этом случае в качестве вспомогательных строятся зависимости, в которых по оси абсцисс откладывается время, а по оси ординат — концентрация продукта реакции, образовавшегося за это время, или величина аналитического сигнала, пропорционального ей (рис. 4.1).

По данным нескольких зависимостей (не менее трех), соответствующих протеканию реакций в присутствии различных концентраций катализатора, строится градуировочный график (рис. 4.2) в координатах: тангенсы углов наклона, построенных на рисунке 4.1 зависимостей, соответствующих известным концентрациям катализатора, от их величины — c_K . Пользуясь этими графиками можно определять концентрацию ионов металлов, катализирующих данную реакцию.

Помимо метода тангенсов для тех же целей используется метод фиксированной концентрации. В этом случае в качестве аналитического сигнала измеряется время, необходимое для того, чтобы концентрация продукта реакции, выступающего в роли индикаторного вещества, достигала определенного (фиксированного) значения $c_{\text{фикс}}$ при разных концентрациях катализатора. При этом каждому значению концентрации катализатора будет соответствовать свой отрезок времени. Чтобы определить эти отрезки времени, можно воспользоваться вспомогательным графиком, аналогичным используемому в «методе тангенсов» (рис. 4.3).

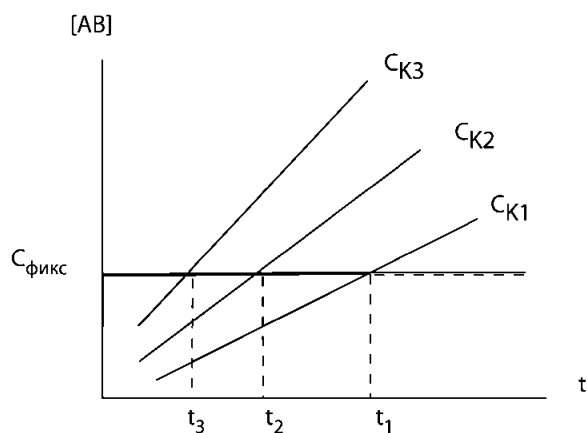


Рис. 4.3

Вспомогательные зависимости для определения времени достижения фиксированных концентраций конечного продукта каталитических реакций при определенных концентрациях катализатора

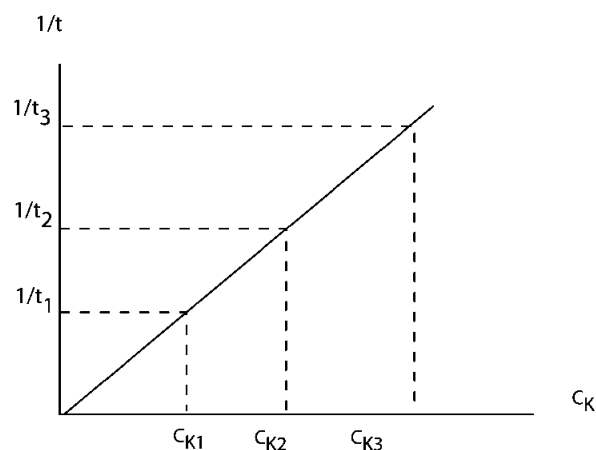


Рис. 4.4

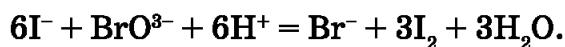
Градуировочный график для метода «фиксированной концентрации»

Для этого по оси абсцисс откладываются значения времени, соответствующие выбранному значению $c_{\text{фикс}}$ продукта реакции на оси ординат для каждой концентрации катализатора. Далее с использованием найденных значений времени строится градуировочный график, представленный на рисунке 4.4.

В другом варианте МККА используется функциональная связь между концентрацией катализатора и величиной индукционного периода.

Основным достоинством кинетических методов, основанных на использовании каталитических реакций, является высокая чувствительность, которая достигается при относительно простых и доступных средствах определения концентрации индикаторных веществ. Главный недостаток этих методов в варианте окислительно-восстановительных реакций, катализируемых ионами переходных металлов, — относительно невысокая селективность. Одни и те же окислительно-восстановительные реакции могут катализироваться ионами различных металлов и, соответственно, определению одного из них мешают другие. Типичным примером каталитической реакции является реакция разложения пероксида водорода: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Эта реакция катализируется ионами меди (II), железа (III), марганца (II), палладия (II) в щелочной среде. Схема анализа: смешивается анализируемый раствор с раствором H_2O_2 и KOH до $\text{pH} = 10$. Скорость реакции измеряется или по объему образовавшегося O_2 , или по остаточной концентрации H_2O_2 (иодометрическое титрование). Оба метода анализа — достаточно «грубые», но в сочетании с каталитической реакцией позволяют достигать сравнительно низких пределов обнаружения (ПО) ионов металлов. Так, для Cu(II) ПО — 20 мкг/л, для Mn(II) — 30 мкг/л, для Fe(III) — 30 мкг/л. Другим типичным примером является реакция окисления иодид-ионов бромат-ионами:



Реакция катализируется ионами ванадия IV, V. ПО — $1 \cdot 10^{-2}$ мкг/л. Скорость реакции определяется фотометрическим методом по образованию иод-крахмального ассоциата.

4.3. МЕТОД ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (МФККА)

Появление множества методов элементного анализа с практически неограниченными возможностями по селективности и чувствительности привело к потере интереса к варианту МККА, основанному на окислительно-восстановительных реакциях, катализируемых ионами переходных металлов. Ренессанс кинетических методов связан с возросшим интересом к биохимическим объектам анализа и к биохимическим процессам, как способу проявления характеристических свойств аналитов. Появилась разновидность каталитического кинетического метода, основанная на ферментном катализе. Ферменты по своей природе являются биологическими катализаторами, ускоряющими химические реакции в живых организмах. Чаще всего ферменты представляют собой комплексы, состоящие из нескольких субъединиц — молекул белка, связанных с небелковыми компонентами — *кофакторами*. Такой комплекс, определяющий каталитическую активность фермента, называется *холоферментом*, в то время как белковая часть — *апоферментом*. В отличие от ионов переходных металлов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции неорганических веществ, для ферментов характерна исключительная специфичность к определенным субстратам (веществам, претерпевающим химические превращения) в сочетании с высокой эффективностью (скорость реакции увеличивается в 10^8 – 10^{12} раз). К тому же эта скорость может регулироваться специальными веществами, называемыми *эффекторами* ферментов. Возможности ферментативного катализа и его применения в кинетических методах анализа существенно расширились с появлением ферментов, иммобилизованных на инертных носителях, не влияющих на их свойства. Иммобилизованные ферменты допускают использование в проточных колонках, включаемых в системы непрерывного контроля. К ферментативным реакциям может быть применен весь математический аппарат кинетики химических реакций, используемый в кинетических методах. С учетом специфики ферментативных реакций, проявляемой в явлении насыщения реакционной среды по субстрату, установлено, что начальная скорость ферментативной реакции v_0 , катализируемой ферментом К, подчиняется уравнению:

$$v_0 = k_2 \cdot \frac{c_k \cdot [c]}{K_M + [c]}, \quad (4.4)$$

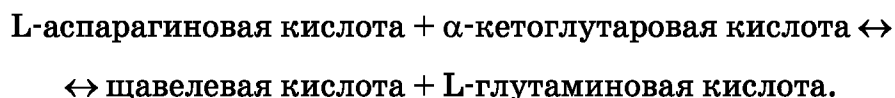
где c_k — концентрация фермента, $[c]$ — концентрация субстрата, k_2 — константа скорости реакции образования конечного продукта реакции, K_M — константа Михаэлиса — Ментен, являющаяся интегральной характеристикой данной ферментативной реакции, учитывающей константы скоростей прямой и обратной реакций образования промежуточного комплекса фермента с субстратом и константы скорости реакции образования конечного продукта реакции.

Особенностью МФККА по сравнению с традиционным вариантом МККА является возможность определения не только катализатора химической реакции, но и субстрата. При условии, если концентрация субстрата $[c] \gg K_M$, уравнение (4.4) преобразуется в:

$$v_0 = k_2 \cdot c_k = v_{max}. \quad (4.5)$$

В этом случае скорость реакции максимальна и зависит только от концентрации фермента, которая и может быть определена по уравнению (4.5). Эта вариация МФККА особенно интересна для анализа различных биологических сред: крови,

мочи. Например, для определения в крови фермента *GOT*, относящегося к классу трансаминаз, концентрация которого является диагностическим показателем процессов метаболизма аминокислот, можно воспользоваться реакцией:



Определение субстратов возможно в области концентраций $[c] \ll K_M$, в которой уравнение (4.4) приобретает вид:

$$v_o = \frac{k_2 c_k [c]}{K_M} = \frac{v_{\max}}{K_M} = \text{const} \cdot [c].$$

Соответственно, реализуется возможность определения концентрации субстрата по величине скорости реакции. Эта возможность реализуется не только в клиническом анализе, но и в технологическом и экоаналитическом контроле (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Примеры использования ферментативных реакций для кинетического определения субстратов

Область применения	Ферментативная реакция	Фермент-катализатор
Медицина	Глюкоза + O ₂ + H ₂ O ↔ ↔ D-глюконолактон ¹ + H ₂ O ₂	Глюкозооксидаза
Биотехнологии	Пенициллин + H ₂ O ↔ ↔ пенициллиновая кислота	Пенициллиназа
Экоаналитический контроль	Фенол + O ₂ ↔ о-бензохинон	Полифенолоксидаза

Определение скоростей реакций, как и во всех кинетических методах, производится по любому из наиболее легко определяемых участников или продуктов реакций. Например, в упомянутых в таблице 4.1 реакциях с участием кислорода для его определения используются электрохимические датчики (см. т. 1, гл. 8).

Контрольные вопросы

1. Что является характеристическим свойством в кинетических методах анализа?
2. Расскажите о каталитическом кинетическом анализе, приведите примеры аналитических реакций.
3. В чем заключается особенность метода ферментативного каталитического кинетического анализа?

ГЛАВА ПЯТАЯ

ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

В группу термических входят методы, в основе которых лежат характеристические свойства, имеющие химическую и физическую природу, проявление которых вызывается изменением температуры образца или вызывает эти изменения. Международный союз по термическому анализу и калориметрии (ИСТАС) определяет термические методы анализа как «группу методов, в которых свойства пробы контролируют в зависимости от времени и от температуры, когда температура пробы в специальной атмосфере программируется. Программа может включать нагревание или охлаждение с постоянной скоростью изменения температуры, либо поддержание температуры постоянной, либо последовательность этих процессов».

Основу термических методов составляют термохимические методы, в которых регистрируемые термические эффекты связаны с химическими реакциями. Характеристическим свойством, проявляемым при протекании химических реакций, помимо специфики самой реакции (кислотно-основной, окислительно-восстановительной и т. п.) и ее скорости, может быть тепловой эффект реакции. Теоретическим фундаментом термохимических методов является закон Гесса: «Тепловой эффект реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от числа промежуточных продуктов».

$$\Delta H_p = \sum_{i=1}^n \Delta H_i^o - \sum_{j=1}^m \Delta H_j^o ,$$

где ΔH_i^o — энтальпии образования n конечных продуктов реакции; ΔH_j^o — энтальпии образования m веществ, участвующих в реакции.

Отсюда следует, что для анализа термохимическими методами применимы практически любые реакции: они могут быть сложными и многостадийными, эндо- и экзотермическими. Регистрируемая величина аналитического сигнала будет зависеть только от состояния аналитов в объекте анализа и направленности реакции, проявляемой в составе ее конечных продуктов. Реже в основе термических методов лежат физические явления, такие как фазовые переходы или изменение геометрических размеров образца при изменении температуры. Независимо от природы процессов, вызывающих проявление характеристических свойств, ана-

литическими сигналами в термических методах чаще всего являются температура и количество тепловой энергии. Дополнительным характерным признаком методов этой группы служит схема регистрации аналитического сигнала: интегральная или дифференциальная. Наиболее широко распространенными термическими методами являются дифференциальные: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и дифференциальный термический анализ (ДТА) (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Термические методы анализа

Метод	Характеристические свойства аналитов	Регистрируемый аналитический сигнал
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	Тепловые эффекты химических реакций и фазовых переходов	Выделяемая или поглощаемая тепловая энергия
Дифференциальный термический анализ (ДТА)	Тепловые эффекты химических реакций и фазовых переходов	Температура
Термогравиметрия (ТГ)	Химические превращения под воздействием тепловой энергии	Масса
Дериватография	Совокупность двух одновременно проявляемых термических эффектов	Параллельная регистрация двух аналитических сигналов, характерных для соответствующих термических методов
Термометрическое титрование	Тепловые эффекты химических реакций	Температура
Энтальпиметрия	Тепловые эффекты химических реакций	Выделяемая или поглощаемая энергия
Дилатометрия и другие термомеханические методы	Изменение геометрических размеров образцов при изменении температуры	Геометрический размер

5.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

В методе ДСК в качестве аналитического сигнала измеряют разность тепловых потоков, параллельно подаваемых к анализируемому образцу X и к образцу сравнения C . При этом аналитический процесс осуществляется в теплопроводящем калориметре с двумя взаимоизолированными ячейками, снабженными средствами независимого нагрева и измерения температуры. Теплопроводящие или диатермические калориметры обеспечивают интенсивный теплообмен с оболочкой, следствием чего является возможность фиксировать мгновенные значения характеристик теплового процесса.

Измерительная схема ДСК приведена на рисунке 5.1. С помощью независимых нагревателей, функционирующих по заданной температурной программе, поддерживается равенство температур пробы и эталона, то есть $\Delta T = T_c - T_x = 0$ (изотермический режим). Последнее достигается за счет подвода к обоим образцам необходимого для равенства их температур количества тепла. В процессе эксперимента в обеих измерительных ячейках сканируют (измеряют) температуру. При разбалансе температуры скорости нагрева образцов, зависящие от количества подводимого к ним тепла, автоматически изменяются в нужную сторону. Результаты анализа представляются в форме зависимостей ΔH от температуры. Положения максимумов

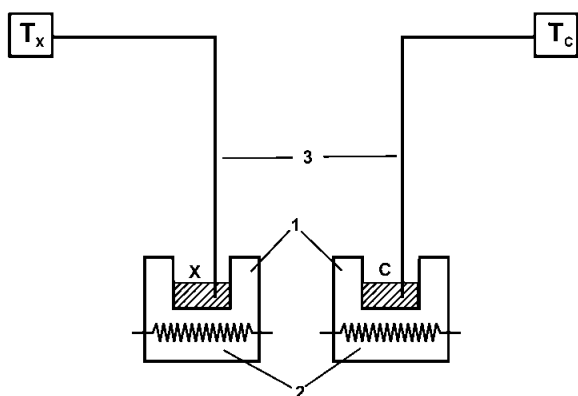


Рис. 5.1

Общая схема дифференциальной сканирующей калориметрии:

1 — взаимноизолированные измерительные ячейки теплопроводящего калориметра, 2 — нагреватели, 3 — средства измерения температуры, X — анализируемая проба, C — стандартный образец.

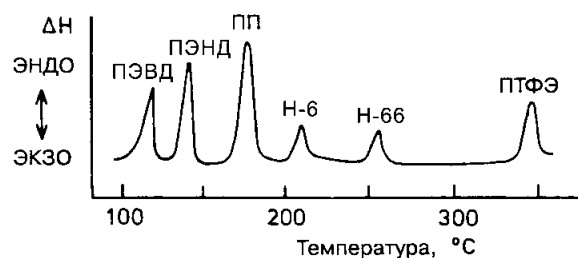


Рис. 5.2

Кривые ДСК для смеси пластмассовых отходов. ПЭВД и ПЭНД — полиэтилен высокого и низкого давления, соответственно; ПП — полипропилен; Н — нейлон; ПТФЭ — политетрафторэтилен.

мов пиков на шкале температур являются индивидуальной характеристикой вещества и используются для качественного анализа, в то время как площади пиков связаны с содержанием соответствующих веществ. Измеренные значения энтальпии ΔH (дж/г) связаны с массой аналита m в пробе соотношением:

$$\Delta H = S \cdot k/m,$$

где S — площадь пика, k — градуировочный коэффициент, определяемый по стандартному образцу аналита.

В качестве иллюстрации информативности метода на рисунке 5.2 приведен пример его использования для определения компонентного состава столь сложной смеси, как смесь отходов пластмасс. Из других областей применения ДСК можно отметить контроль чистоты препаратов в фармацевтической промышленности. Определение степени чистоты основано на влиянии примесей на температуру плавления веществ. Согласно уравнению Вант-Гоффа,

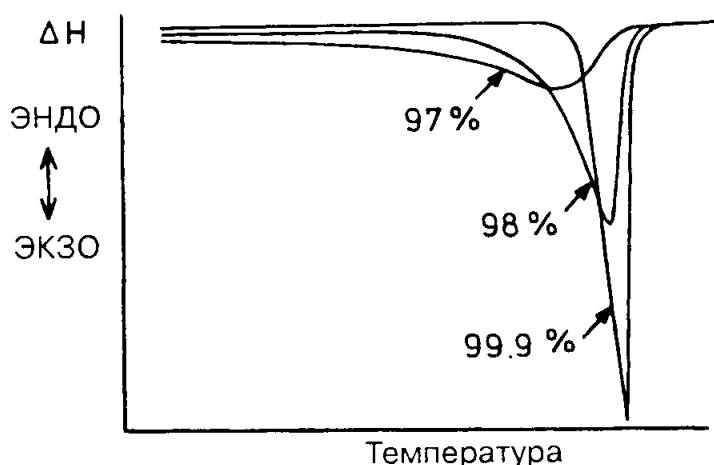


Рис. 5.3

Кривые ДСК для плавления образцов фармацевтических препаратов с различной степенью чистоты (97; 98,5; 99% — содержание матричного компонента)

$$T_0 - T_j = \frac{RT_0^2}{\Delta H} x, \quad (5.1)$$

где T_0 — температура плавления чистого вещества; T_j — температура плавления вещества, загрязненного примесью j ; x — мольная доля этой примеси.

Уравнение Вант-Гоффа справедливо только для систем с идеальной эвтектикой, когда образование твердых растворов и соединений между примесью и матричным компонентом исключено. При этом характер кривых ДСК не зависит от индивидуальных свойств примесного и матричного компонентов, а определяется только содержанием примесей (рис. 5.3).

5.3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ДТА)

ДТА по общему принципу и схеме анализа близок к ДСК, с той лишь разницей, что аналитическим сигналом в этом методе является разность температур, до которых нагреваются проба и образец сравнения (ОС) в идентичных условиях нагрева, а не разность количеств тепла, которые нужно затратить для разогрева образцов до одной и той же температуры, как в случае ДСК. Соответственно, по схеме анализа проба и ОС в измерительных ячейках, снабженных средствами измерения температуры (термопарами или терморезисторами, а при температуре выше 1300 К — оптическими пирометрами), помещают в термостат, обеспечивающий возможность параллельного разогрева обеих ячеек (рис. 5.4).

При этом средства измерения температуры в ячейках по дифференциальной схеме позволяют сразу фиксировать разность температур в ячейках. Результаты ДТА представляют в форме зависимостей ΔT от T (рис. 5.5).

К ОС, применяемым в ДТА, предъявляются следующие требования: они не должны претерпевать термических превращений в используемом при проведении анализа диапазоне температур, быть химически инертными, чтобы исключить реакции взаимодействия с контактирующими с ними материалами и атмосферным воздухом. Кроме того, они должны обладать теплоемкостью и теплопроводностью,

максимально близкими к анализируемым образцам. Но, поскольку подбор различных ОС для анализа каждого объекта создает дополнительные проблемы, обычно ограничиваются выполнением только двух первых условий и используют одни и те же ОС для целых классов объектов анализа. В случае неорганических объектов анализа ОС обычно служат Al_2O_3 и SiC , для органических полимеров ОС может служить силиконовое масло.

Учитывая отсутствие термических превращений в образце сравнения, каждый экстремум на кривой ДТА, свидетельствующий о расхождении скоростей разогрева анализируемого образца и образца сравнения, является индивидуальной характеристикой первого. Если

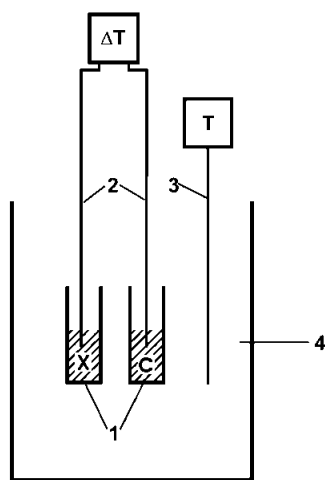
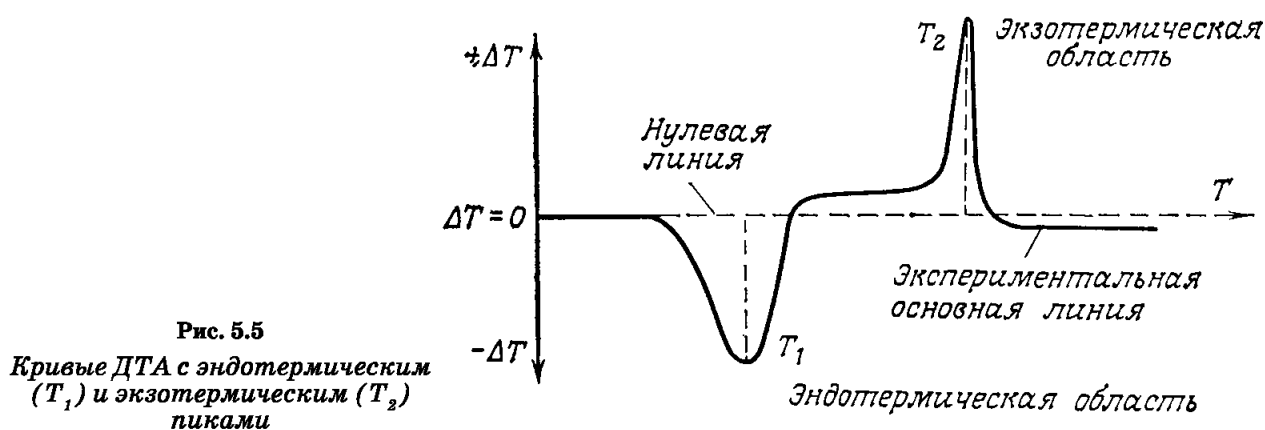


Рис. 5.4

Общая схема дифференциального термического анализа:

1 — измерительные ячейки; 2 — средства измерения температуры, включенные по дифференциальной схеме; 3 — средство измерения температуры в термостате; 4 — термостат.



на кривой минимум проявляется как пик при T_1 на рисунке 5.5, это свидетельствует об эндотермическом процессе в анализируемом образце — часть подводимого к образцу тепла расходуется на компенсацию его охлаждения за счет этого процесса. Наоборот, при температуре T_2 в анализируемом образце происходит экзотермический процесс, способствующий его более быстрому разогреву. Значения температуры по оси абсцисс, соответствующие экстремумам, и являются в ДТА аналитическими сигналами, позволяющими идентифицировать аналиты в объекте анализа. Для их количественного определения необходимо проинтегрировать площади соответствующих пиков. При этом точность ДТА зависит от того, как учитывается положение нулевой линии, от которой считается площадь пика. Она может быть проведена экстраполяцией начальной ветви кривой, соответствующей условиям, при которых анализируемый образец еще не претерпел термических превращений, как это сделано на рисунке 5.5. Второй вариант — за нулевую линию может быть принята обозначенная на этом же рисунке экспериментальная основная линия. Различия в положении этих линий по оси ординат будут определяться различиями в теплопроводностях и теплоемкостях анализируемого образца и образца сравнения. Причем в первом случае — в различиях по отношению к исходному образцу, а во втором — по отношению к продуктам термических превращений анализируемого образца. Отсюда для количественного ДТА необходим тщательный подбор образцов сравнения по критериям максимальной близости теплопроводности и теплоемкости. При этом проще ориентироваться на характеристики анализируемого образца, а не продуктов его термических превращений. Соответственно, при расчетах площадей пиков чаще всего используется первый вариант построения нулевой линии. По тем же причинам для создания идентичных условий разогрева экспериментальные ячейки для пробы и стандарта должны иметь одинаковую форму и быть изготовлены из одинаковых материалов. Применяемый термостат должен обеспечить равномерную линейную скорость разогрева в области размещения ячеек с пробой и со стандартом.

5.4. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ

В методе термогравиметрии (ТГ) аналитическим сигналом о химических превращениях, происходящих в анализируемом образце, является его масса, как функция температуры. Иллюстрацией информативности метода ТГ могут служить термогравиметрические кривые оксалатов кальция и магния (рис. 5.6).

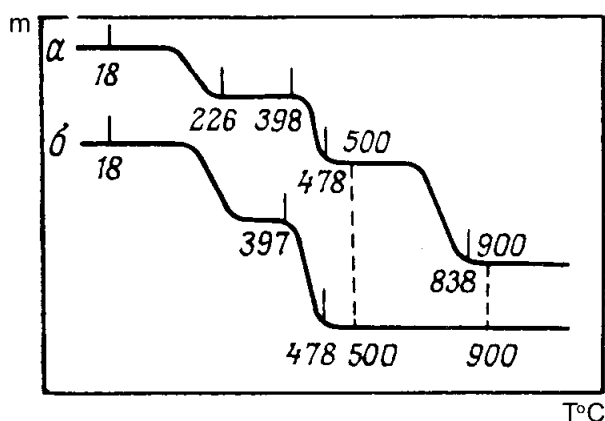
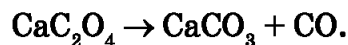


Рис. 5.6

Термогравиметрические кривые оксалатов кальция (а) и магния (б). Числа на кривых указывают температуры, которым соответствуют границы прямолинейных участков, обозначенных вертикальными штрихами

С повышением температуры $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сначала теряет воду (в интервале $100\text{--}200^\circ\text{C}$) и переходит в безводную соль. Оксалат кальция устойчив до температуры 400°C . Выше этой температуры происходит разложение соли на карбонат кальция и оксид углерода (II):



При температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ происходит разложение карбоната кальция:



При 900°C разложение заканчивается. Указанные температуры практически не зависят от условий эксперимента

(скорости нагревания, природы применяемого газа), а также от степени измельчения и толщины слоя анализируемого вещества.

Термическое разложение оксалата магния протекает по-другому. Сначала также происходит отщепление кристаллизационной воды. В интервале $240\text{--}400^\circ\text{C}$ оксалат устойчив, при дальнейшем повышении температуры он разлагается, но с образованием не карбоната, а оксида:



Из данных диаграмм можно сделать важные выводы для выбора условий гравиметрического определения Ca^{2+} и Mg^{2+} при их совместном осаждении в виде оксалатов. Можно так выбрать области температуры прокаливания оксалатов, чтобы при этом получался нужный конечный продукт. Различный ход термогравиметрических кривых CaC_2O_4 и MgC_2O_4 дает возможность определять компоненты смеси при их совместном осаждении. После прокаливания при 500°C при взвешивании полученного осадка получают его массу, соответствующую смеси из CaCO_3 и MgO . После заключительного прокаливания этой же смеси при 900°C при взвешивании получают массу суммы оксидов $\text{MgO} + \text{CaO}$. Путем несложных расчетов можно определить содержание в смеси обоих компонентов.

Основой ТГ-анализаторов являются термовесы — устройства, объединяющие в себе печь для разогрева образцов по заданной программе, весы, конструкция которых позволяет помещать в печь взвешиваемый образец, и, наконец, систему управления процессами разогрева и взвешивания, а также сбора и обработки данных. Термовесы позволяют с высокой чувствительностью и точностью автоматически фиксировать кривую изменения массы образца по мере его разогрева.

Применяемые в ТГ термовесы, как правило, обеспечивают чувствительность на уровне 1 мкг при максимальной массе навески анализируемого образца 1 г . Оптимальное количество пробы — $10\text{--}50\text{ мг}$. Существует множество конструкций весов, входящих в систему термовесов. Обычно они включают коромысло, закрепленное таким образом, чтобы его отклонения от состояния равновесия под действием массы образца можно было бы компенсировать силами, функционально связанными с легко и точно измеряемой величиной силы тока в электрической цепи. Компен-

сирующее усилие может создаваться с помощью электромагнита. В последнем случае ферромагнитный металлический стержень помещают в стеклянную трубку с обмоткой и подвешивают на коромысло весов. При прохождении электрического тока через обмотку на металлический стержень действует определенная сила, связанная с величиной силы тока. При этом шкала гальванометра может быть отградуирована в единицах массы. Отличительной чертой всех подобных весов является нулевая точка отсчета, независимо от массы пробы. Это обеспечивает постоянное пространственное расположение пробы в зоне нагрева.

Входящие в конструкции термовесов печи обычно обеспечивают температурный диапазон разогрева образцов до 1500°C. До 1100°C для помещения нагреваемых образцов используются кварцевые трубки, для более высоких температур — трубки из керамических материалов. Приборы для разогрева для более высоких температур являются исключением из правил, в первую очередь из-за проблем с нагревательными элементами. Точно так же к специальному оборудованию относятся и печи, обеспечивающие возможность работы с агрессивными средами, которые могут образовываться при термическом разложении образцов.

Ступени на термогравиметрических кривых не всегда четко выражены, что затрудняет точное фиксирование температуры, которой соответствуют термические превращения в образце. В таких случаях хороший эффект дает построение наряду с термогравиметрической кривой (ТГ) дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ), представляющей собой первую производную ТГ. В области наиболее резких изменений массы (резкие подъемы на ТГ) на ДТГ наблюдаются четкие минимумы, как можно видеть на рисунке 5.7.

Несмотря на то, что термогравиметрия относится к числу старейших методов анализа, она сохраняет свою «экологическую нишу» в химическом анализе. На начальных этапах развития аналитической химии термогравиметрия выполняла вспомогательную функцию при одном из важнейших на тот момент времени методов — гравиметрии. Как было показано на примере смеси оксалатов кальция и магния, ТГ позволяет точно выбрать условия термообработки осадков для перевода их в «гравиметрические формы». Первый этап подобной термообработки — высушивание осадка. Контроль за этим процессом с помощью ТГ сохранил свое значение, так как этот метод позволяет четко различить в осадках адсорбированную и химически связанную воду. Есть и совсем современные объекты приложения термогравиметрии. Так, при синтезе оксидных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ решающее значение для свойств конечного продукта имеет содержание в молекуле кислорода (величина x). Содержанием кислорода можно управлять в процессе медленного охлаждения сверхпроводника на воздухе, а для контроля за процессом наиболее удобен метод ТГ.

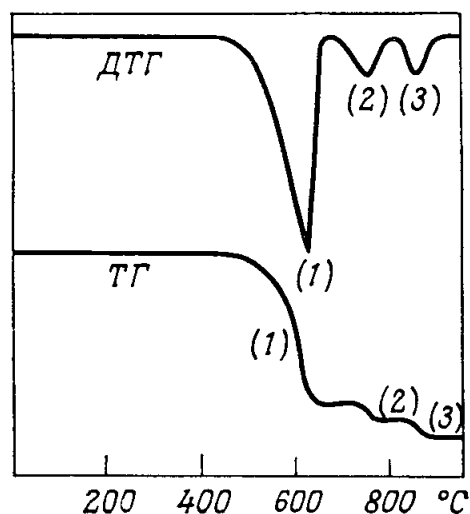


Рис. 5.7

Термогравиметрическая (ТГ) и соответствующая ей дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) диаграммы

5.5. ДЕРИВАТОГРАФИЯ

Как следует из самого названия метода (буквально — запись отклонений), применительно термическим методам она основана на регистрации любых отклонений от плавного изменения параметров, характерных для веществ, подвергаемых термическим воздействиям. При этом дериватография подразумевает одновременное наблюдение за изменениями как минимум двух параметров. Наиболее типичный случай — параллельная регистрация ДТА и термогравиметрических кривых для одних и тех же образцов. Информативность совокупно получаемых данных существенно превосходит возможности каждого метода, взятого по отдельности (рис. 5.8).

Совпадение экстремумов на кривых ДТА и ДТГ с точками перегиба на кривой ТГ гарантирует максимальную достоверность идентификации веществ, претерпевших химические превращения. Но помимо повышения достоверности данных, получаемых одним из термических методов, дериватография дает и качественно новую информацию. На рисунке 5.9 приведены кривые ТГ и ДТА для шлака доменной печи.

Здесь на кривой ТГ отсутствуют какие-либо изломы, что говорит о кажущемся отсутствии термических превращений. В то же время на кривой ДТА наблюдается четкий максимум, свидетельствующий о том, что при температуре выше 700°C в образце происходит экзотермический процесс, для объяснения которого необходимо привлечение других методов анализа. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют, что наличие максимума на кривой ДТА вызвано экзотермическим процессом кристаллизации, который происходит без изменения массы системы. Таким образом, различия в характере кривых дают косвенную информацию о природе процессов, происходящих в анализируемом образце, что может служить предпосылкой для привлечения дополнительных методов анализа.

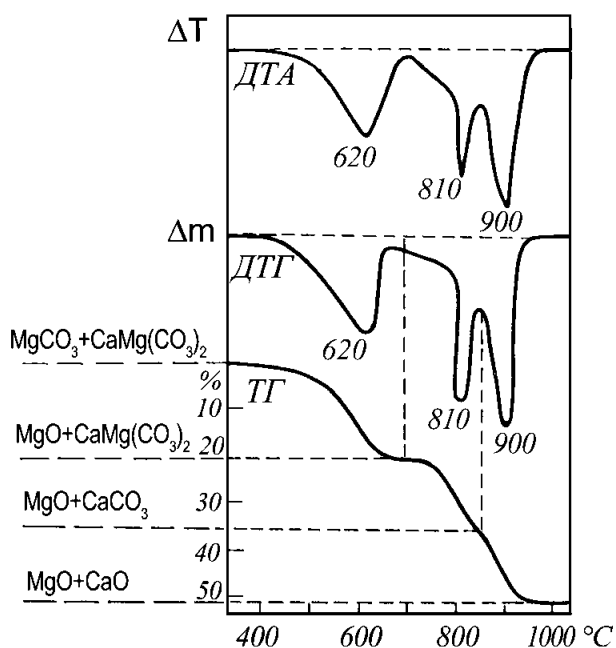


Рис. 5.8

Дифференциально-термическая (ДТА), дифференциально-термогравиметрическая (ДТГ) и термогравиметрическая (ТГ) кривые для смеси магнезита и доломита

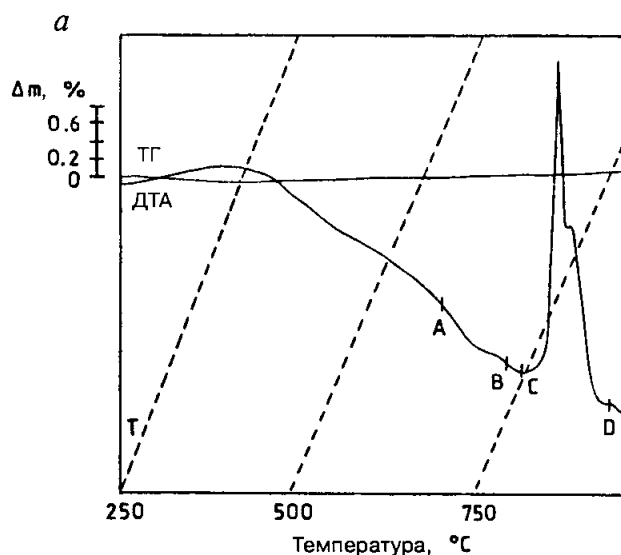


Рис. 5.9

Кривые ДТА и ТГ для шлака из доменной печи

5.6. ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Все рассмотренные выше термические методы являются методами непосредственного (прямого) обнаружения и определения аналитов в объектах анализа. В методе термометрического титрования тепловой эффект химической реакции, проявляющийся в изменении температуры раствора, используется для индикации точки эквивалентности. Термометрическое титрование осуществляют в адиабатических условиях. Для этого титруемая проба раствора помещается в сосуд Дьюара с установленным в нем термодатчиком. Желательным является и термостатирование титранта, чтобы поддерживать его температуру равной или близкой к температуре пробы. При титровании регистрируется температура пробы в смеси с добавляемым титрантом, как функция объема последнего.

Кривая термометрического титрования представлена на рисунке 5.10. Участок кривой *AB* соответствует периоду времени до начала добавления титранта. Искривление этого участка возможно за счет отклонений от адиабатических условий, вызванных испарением пробы. Проекция точки *B* на ось абсцисс соответствует моменту начала добавления к пробе титранта. Участок кривой *BC* соответствует области прямо пропорционального роста температуры смеси пробы и титранта для случая экзотермической реакции между присутствующими в них веществами. По мере приближения к точке эквивалентности скорость разогрева закономерно уменьшается из-за двух взаимодополняющих эффектов. С одной стороны, уменьшается количество реакционноспособного вещества в пробе и, соответственно, уменьшается количество выделяемого тепла при добавлении одного и того же объема титранта. С другой стороны, по мере добавления титранта увеличивается общая теплоемкость системы. В конечном итоге количество выделяемого тепла сравнивается с количеством тепла, расходуемого на разогрев до достигнутой системой температуры добавляемого титранта. Даже если прореагировало не все титруемое вещество, находящееся в пробе, рост температуры прекращается. Система достигает точки *D*, начиная с которой, за счет добавляемого титранта, температура линейно уменьшается. Для нахождения КТТ приходится прибегнуть к экстраполяции линейных участков кривой *BC* и *DE* до точки их пересечения, абсцисса которой и соответствует КТТ.

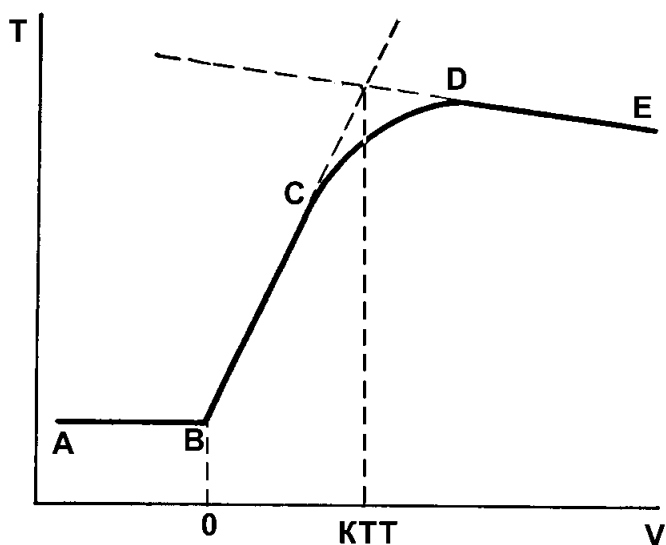


Рис. 5.10
Кривые термометрического
титрования

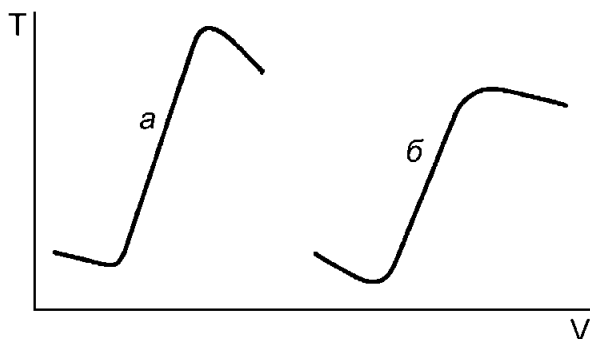


Рис. 5.11

Кривые термометрического титрования HCl (а) и H_3BO_3 (б). Концентрация кислот в анализируемом растворе $4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, титрант — $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ NaOH .

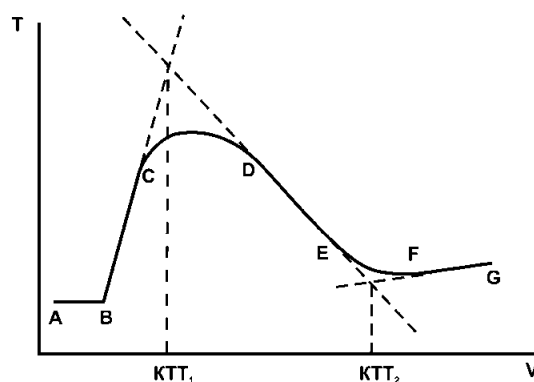


Рис. 5.12

Кривая термометрического титрования кальция и магния при совместном присутствии. KTT_1 и KTT_2 — конечные точки титрования кальция и магния, соответственно

Для регистрации кривых термометрического титрования необходимы крайне чувствительные термодатчики, обеспечивающие регистрацию температуры с точностью до $1 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}$, и автоматические системы записи показателей этих датчиков. Природа химических реакций в этом случае не имеет значения. Это могут быть кислотно-основные реакции, реакции комплексообразования, окисления-восстановления и осаждения. Титрование можно проводить как в водных, так и в неводных средах и даже в расплавах. Также неважен знак теплового эффекта реакции. Они могут быть как экзо-, так и эндотермическими. Существенна абсолютная величина энтальпии реакции, определяющая чувствительность регистрации точки эквивалентности, то есть минимально допустимые уровни концентраций титруемых веществ. Обычный нижний уровень концентраций растворов, анализируемых методом термометрического титрования — $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

В общем случае термометрия является одним из возможных инструментальных способов индикации КТТ, обеспеченным надежными и относительно доступными средствами регистрации аналитического сигнала. Но есть область ее применения в титриметрии, где она обладает принципиальными преимуществами по сравнению с другими способами индикации КТТ. Речь идет о титровании слабых кислот, когда потенциометрическая индикация КТТ (см. гл. 7) оказывается практически невозможной, например, как в случае титрования H_3BO_3 . При потенциометрическом титровании HCl ($K \rightarrow \infty$) и H_3BO_3 ($K \approx 10^{-10}$) в первом случае точке эквивалентности соответствует легко регистрируемый большой скачок потенциала, а во втором такого скачка нет, и потенциометрически зафиксировать КТТ практически невозможно. Предпосылкой возможности термометрического титрования как сильной, так и слабой кислот является близость энтальпий их нейтрализации. Так, теплота нейтрализации HCl составляет 56,6, а H_3BO_3 — 42,7 кДж/моль. Поэтому и кривые их титрования оказываются похожими (рис. 5.11). В этом случае борная кислота реагирует как одноосновная.

Преимущества термометрической индикации КТТ проявляются в некоторых случаях и в комплексонометрическом титровании. Это случаи, когда различия в константах устойчивости комплексов незначительны, а различия в величине энтальпий их образования существенны. Подобная ситуация складывается, например, при комплексонометрическом определении кальция и магния. Прочность их

комплексов с ЭДТА соизмерима, и поэтому практически невозможно подобрать металлоиндикатор для раздельного определения ионов этих металлов. Поэтому с визуальной индикацией КТТ удастся определить только их сумму, а большие различия в энтальпиях образования комплексов позволяют осуществить их раздельное определение методом термометрического титрования. Величины ΔH реакций образования комплексов кальция и магния с ЭДТА составляют 23,8 кДж/моль и 23,0 кДж/моль, соответственно. Подобные различия отчетливо проявляются на кривой термометрического титрования (рис. 5.12).

Абсцисса точки, полученной экстраполяцией отрезков BC и DE , соответствует КТТ по экзотермической реакции образования комплекса кальция с ЭДТА, имеющего большую прочность. В этом случае участок кривой DE соответствует охлаждению титруемого раствора за счет суммарного эффекта эндотермической реакции образования магниевого комплекса и добавляемого титранта. После точки F температура раствора определяется только добавляемым титрантом и на участке FG достигает его температуры, полученной экстраполяцией DE и FG , что соответствует КТТ по реакции образования соответствующего комплекса магния. Найденные таким образом КТТ₁ и КТТ₂ позволяют, исходя из концентрации титранта, рассчитать концентрации кальция и магния в растворе.

5.7. ЭНТАЛЬПИМЕТРИЯ

Метод энтальпиметрии по своим физико-химическим принципам близок к методу термометрического титрования. Различия проявляются только в схеме анализа: вместо порционного добавления титранта в анализируемый раствор добавляется заведомый избыток реагента (по его стехиометрическому соотношению с аналитом), и количество последнего определяется по количеству выделившегося тепла. По одной из возможных схем анализа сосуд с пробой и добавленным реагентом помещают в калориметр и непосредственно измеряют количество выделившегося тепла ΔH_p в результате протекания реакции реагента с присутствующим в пробе количеством аналита. Далее из пропорции

$$\frac{M}{x} = \frac{\Delta H_M}{\Delta H_p},$$

где M — молярная масса аналита, ΔH_M — мольная энтальпия, x — масса аналита, находившегося в калориметре, находим:

$$x = \frac{M \cdot \Delta H_p}{\Delta H_M}.$$

В другом варианте реакция между аналитом и избытком реагента осуществляется в сосуде Дьюара с помещенным в нем термодатчиком, аналогичным используемому для термометрического титрования. В этом случае фиксируются начальная и конечная температуры, что исключает потребности в высокочувствительном калориметре. Но при этом для количественных расчетов необходимо приемами предварительной градуировки учесть теплоемкости как реакционного сосуда, так и помещенной в него реакционной смеси. Последнее представляет известные трудности и делает более предпочтительной первую схему анализа, которая может рассматриваться как частный случай общего метода калориметрии в его применении к анализу растворов.

В общем случае под калориметрией понимается вся совокупность термических методов, основанных на регистрации в качестве аналитического сигнала количества выделившегося тепла с помощью калориметров. Калориметрия может применяться для определения веществ, находящихся в любом агрегатном состоянии. В качестве иллюстрации можно привести определение содержания водорода в воздухе. Для этого достаточно отобрать в реакционный сосуд пробу воздуха, поместить в него платиновый или палладиевый катализатор, а сам сосуд поместить в калориметр. После измерения количества выделившегося тепла, используя справочное значение мольной энтальпии реакции водорода с кислородом воздуха, вычисляется количество водорода в пробе воздуха. Селективность такого метода ограничена селективностью используемой химической реакции. В данном случае определению водорода будут мешать любые «горючие» газы, взаимодействующие с кислородом в присутствии тех же катализаторов.

5.8. ДИЛАТОМЕТРИЯ

Дилатометрия, иногда называемая термодилатометрией, относится к группе значительно более редких термомеханических методов. Здесь аналитическим сигналом служит изменение геометрических размеров анализируемого образца, вызванное тепловым воздействием на него. Изменение объема нагреваемого образца характеризуется величиной температурного коэффициента объемного расширения β :

$$\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dT},$$

где V_0 — исходный объем образца; $\frac{dV}{dT}$ — скорость и направленность изменения объема материала образца с изменением температуры.

Определение объемного коэффициента расширения при повышенных и высоких температурах затруднено или невозможно. Поэтому практически используют линейный коэффициент расширения α .

Изменение объема и температурного коэффициента объемного расширения являются характеристическими признаками процессов, связанных с нарушением термодинамических равновесий системы или с ее приближением к этому переходному состоянию. Так, фазовые переходы первого рода, такие как процессы плавления и кристаллизации, хорошо знакомые по плавлению льда и замерзанию воды, сопровождаются скачкообразным изменением объема (объемным эффектом) и одновременно изменением β . При фазовых переходах второго рода — переходе металлов в сверхпроводящее состояние, ферромагнетиков и антиферромагнетиков — в парамагнетики, сегнетоэлектриков — в диэлектрики, объемный эффект не наблюдается, но при этом проявляется характерное изменение температурного коэффициента расширения. Иллюстрацией возможностей дилатометрии с регистрацией в качестве аналитического сигнала изменения геометрических размеров образцов для анализа металлов могут служить температурные зависимости линейных коэффициентов теплового расширения никеля, железа и кобальта (рис. 5.13).

Помимо уже отмечавшейся выше ограниченной возможности измерения объемных коэффициентов при повышенных температурах, точность методов измерения объема ниже точности измерения линейных размеров. Это еще одна причина того, что в дилатометрии чаще пользуются измерениями последних, представ-

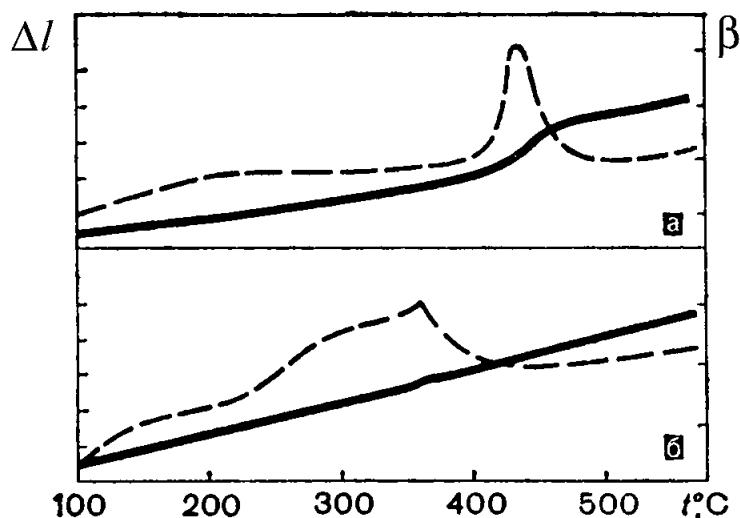


Рис. 5.13

Кривые дилатометрического анализа кобальта (а) и никеля (б)

для результаты в виде зависимостей их изменения от температуры или времени. При этом метод обеспечивает высокую чувствительность благодаря имеющимся средствам измерения линейных размеров образцов. Наиболее распространенные дилатометры — оптико-механические (чувствительностью 10^{-6} – 10^{-7} см), интерференционные ($\sim 10^{-8}$ см), электронные с индукционными и емкостными датчиками ($\sim 10^{-7}$ см). Для специальных исследований применяют дилатометры, в которых использована дифракция рентгеновских лучей ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} см), и радиорезонансные дилатометры ($\sim 10^{-12}$ см).

Температурный коэффициент расширения определяют аналитическим или графическим дифференцированием, что является одним из наиболее трудоемких этапов анализа. Сложно также учитывать погрешности, связанные, например, с тепловым расширением деталей дилатометра, неточностью поддержания температуры. Отмеченные недостатки компенсируются универсальностью метода и большим числом доступных средств измерения. Дилатометрия находит практическое применение в фазовом и структурном анализе и как метод исследования для определения температурных коэффициентов линейного и объемного расширения различных материалов.

Контрольные вопросы

1. Общий перечень термических методов и их общие характеристики.
2. Природа аналитических сигналов, регистрируемых в термических методах.
3. Закон Гесса и его следствия для термохимических методов.
4. Дифференциальная сканирующая калориметрия и дифференциальный термический анализ. Общность и различия.
5. Термогравиметрия и примеры ее применения в химическом анализе.
6. Дериватография — характеристические свойства аналитов и условия их проявления.
7. Термометрическое титрование и энтальпиметрия. Принципиальные схемы методов. Общность и различия.
8. Дилатометрия и ее физические принципы.

Часть вторая

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

6.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ

К группе электрохимических, как следует из самого названия, относятся аналитические методы, основанные на проявлении веществами характеристических свойств в процессах переноса электрических зарядов или в результате их протекания. Как правило, речь идет о процессах, протекающих в растворах или на границах раздела фаз: раствор (расплав) — твердое тело (или другая жидкая фаза).

Растворы и расплавы электролитов являются проводниками второго рода, поэтому процессы, происходящие в них, можно охарактеризовать всеми известными электрическими параметрами: разностью потенциалов, электропроводностью (сопротивлением), силой тока, количеством электричества и т. д. Очевидно, что для растворов электролитов все эти величины будут непосредственно связаны с концентрацией последних, поскольку электрические параметры всегда зависят от количества переносчиков электрического заряда, которыми в данном случае являются ионы. Таким образом, в электрохимических методах аналитическим сигналом может служить любой из параметров вышеперечисленных процессов.

Для измерения электрических сигналов, связанных с концентрацией вещества в растворе, необходимы специальные устройства, называемые электрохимическими ячейками, состоящие обычно из двух или более электродов и анализируемого раствора или расплава. Аналит или аналиты могут находиться как в растворе, так и в фазе электрода или на его поверхности. В физико-химическом смысле под электродом понимают систему, состоящую из двух или более ионо- и электропроводящих фаз, на границах которых происходит переход от электронной проводимости к ионной или наоборот. В техническом смысле под электродом часто понимают только электропроводящую часть этой системы.

Один из электродов, непосредственно реагирующий на изменение концентрации аналита в растворе, называется индикаторным, если в процессе измерений не происходит существенного изменения концентрации аналита, или рабочим, если его концентрация за время измерений изменяется. Первый термин более характерен для равновесных методов (см. гл. 7), а второй — для неравновесных (гл. 8). Другой электрод в измерительной ячейке — электрод сравнения — характеризуется потенциалом, не изменяющимся в процессе выполнения анализа, и

служит для измерения разности потенциалов между ним и индикаторным электродом. Если рассматривать электрохимическую ячейку с точки зрения общей теории измерений, то она является первичным преобразователем информации о химическом составе фаз, участвующих в электродном процессе, или датчиком. Подробное рассмотрение типов электродов, применяемых в различных электрохимических методах, будет проведено в главах 7 и 8. Электрохимическая ячейка непосредственно подключается к измерительному прибору (вторичному преобразователю), регистрирующему электрический параметр процесса, являющийся аналитическим сигналом в конкретном аналитическом методе. Электрохимические ячейки подразделяются на гальванические и электролитические. В гальванических, или **термодинамически обратимых**, ячейках в условиях электрохимического равновесия происходит полное превращение свободной химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию. Электронный проводник в них может не только служить переносчиком электронов, но и в то же время быть восстановленной формой в соответствующей полуреакции.

В электролитических ячейках протекание электрохимической реакции обусловлено внешними факторами — наложением внешней разности потенциалов или пропусканием тока от внешнего источника.

На основе электрохимических ячеек могут конструироваться более сложные устройства, преобразующие информацию о составе контактирующей с ним среды в электрический сигнал, которые называются **электрохимическими сенсорами**. Таким образом, под электрохимическим сенсором понимается миниатюрный электрохимический преобразователь информации об изменении состава контактирующей с сенсором среды в электрический сигнал.

В электрохимической ячейке на границе раздела электрод — раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС). Этот термин обычно применяют для обозначения пространственно разделенных зарядов на границе раздела фаз. Наиболее простой моделью ДЭС является электрический конденсатор. Более подробно строение ДЭС будет рассмотрено в главе 8. При наличии на границе раздела фаз пространственно разделенных зарядов между ними возникает разность потенциалов, называемая обычно скачком потенциала. Параметры ДЭС связаны с изменениями концентрации того или иного компонента на границе раздела фаз по сравнению с объемом фазы.

Проявление характеристических свойств аналитов вызывается протеканием электродных реакций: реакций окисления, происходящих на аноде, и реакций восстановления, происходящих на катоде. Эти реакции, как и в случае окислительно-восстановительных реакций, происходящих в растворах (см. раздел 1.2.3), являются взаимодополняющими в едином окислительно-восстановительном процессе и также обычно называются полуреакциями.

Полуреакции, отвечающие окислению или восстановлению вещества, являются следствием непрерывного переноса заряда, то есть протекания электрического тока. При изменении потенциала равновесие, обусловленное протеканием окислительно-восстановительной реакции, смещается, то есть скорость одной из полуреакций начинает увеличиваться. Поскольку количество перенесенных электрических зарядов в единицу времени пропорционально концентрации ионов, то скорость каждой полуреакции можно охарактеризовать величиной тока, называемого током обмена i_0 . Реакции присоединения электрона отвечает катодный ток

обмена $i_{0,k}$, а обратной — анодный $i_{0,a}$, причем в состоянии равновесия они равны по абсолютной величине $|i_{0,k}| = |i_{0,a}|$ и противоположны по знаку. Катодный ток принимается за положительный, а анодный — за отрицательный. При равновесном потенциале скорости прямой и обратной реакций равны и суммарный ток в цепи $i = i_{0,k} + i_{0,a} = 0$. Если изменение потенциала электрода происходит в отрицательную (катодную) область, то увеличивается скорость катодной полуреакции и на электроде протекает реакция электрохимического восстановления (катодная реакция). При сдвиге потенциала в анодную сторону происходит электрохимическое окисление вещества, или анодная реакция. Разность между величиной потенциала электрода при протекании той или иной реакции и его потенциала при токе, равном нулю, в одном и том же растворе называют **поляризацией**. Соответственно, поляризация может быть анодная и катодная.

По мере увеличения поляризации и ускорения реакции окисления или восстановления происходит уменьшение так называемой граничной концентрации участвующего в электрохимическом процессе вещества C^* , под которой понимается его концентрация в приграничном с электродом слое раствора относительно его объемной концентрации C за счет электрохимического превращения его окисленных и восстановленных форм из одной формы в другую на поверхности электрода. Это приводит к возникновению разности концентраций и градиента химического или электрохимического потенциала между объемом раствора и пограничным с электродом слоем. Поскольку в данном случае возникновение поляризации связано с изменением концентрации, то ее называют концентрационной поляризацией. Появление градиента концентрации приводит к направленному перемещению вещества (массопереносу) из области больших значений к меньшим, называемому **диффузией**. (Подробнее процессы массопереноса рассмотрены в главе 8.)

Процессы, протекание которых связано с пересечением электрическими зарядами границы электрод — раствор, называют **фарадеевскими**, а ток, возникающий в результате этих процессов, — **фарадеевским током**. Процессы, приводящие к протеканию электрического тока в результате перераспределения заряда в ДЭС, не связанные с переносом заряда через границу раздела, называют **нефарадеевскими**.

Заряженные частицы (ионы) в растворе могут передвигаться не только за счет возникновения разности химических потенциалов, но и под действием разности потенциалов электрических. Направленное движение ионов под действием электрического поля называется **электромиграцией**. Электромиграция, как и диффузия, является одним из видов массопереноса. Миграционный ток, определяемый электропроводностью раствора, также может служить аналитическим сигналом, поскольку его величина непосредственно связана с количеством частиц, участвующих в процессе массопереноса.

Кроме того, существует третий вид массопереноса, называемый **конвекцией**, под которой понимают перемещение растворенного вещества вместе с объемным перемещением раствора. Конвекция может быть естественной, возникающей в результате неравномерного разогрева слоев жидкости, вибрации, изменения плотности раствора в приэлектродном слое при протекании электрохимической реакции. Механическое перемешивание раствора приводит к принудительной конвекции. Конвекция не дает прямой аналитической информации и используется для создания определенных гидродинамических условий при проведении измерений.

Следовательно, если созданы условия, при которых можно пренебречь естественной конвекцией, то общий поток вещества к электроду складывается из диффузионного и электромиграционного потоков J_d и J_m , соответственно:

$$J = J_d + J_m. \quad (6.1)$$

6.2. ГРУППОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

В зависимости от того, какими электрохимическими процессами инициируется проявление характеристических свойств аналитов и какие параметры этих процессов используются в качестве аналитических сигналов, в общем случае электрохимические методы подразделяют на равновесные — потенциометрию, — и неравновесные — кондуктометрию, вольтамперометрию и кулонометрию, соответственно.

В первом случае аналитическим сигналом является величина электродного потенциала индикаторного электрода, измеряемая в равновесных условиях, отвечающих случаю, когда величина тока в электрохимической цепи практически равна нулю. Индикаторным электродом в этом случае выбирается электрод, потенциал которого обратимо изменяется при изменении активности (концентрации) определяемого вещества в контактирующем с ним растворе. Второй электрод здесь служит электродом сравнения. Основное требование к нему — неизменность величины электродного потенциала при варьировании состава контактирующего с ним раствора.

Во втором случае проявление характеристических свойств аналитов вызывается протеканием электродных реакций. В простейшем варианте неравновесных методов (кондуктометрия) аналитическим сигналом может служить величина электропроводности раствора электролитов, являющаяся функцией их концентрации. Законы Фарадея, связывающие массу электролитически выделяемого вещества и количество пропущенного через электрохимическую цепь электричества, лежат в основе метода кулонометрии. Наконец, максимальная аналитическая информация может быть получена из вольтамперограмм (зависимостей силы тока i в цепи от приложенной разности потенциалов E). Вольтамперометрия — это целый класс неравновесных электрохимических методов, чувствительность которых может изменяться от 10^{-3} до 10^{-10} моль/л в зависимости от индикаторных электродов и условий протекания электрохимических процессов.

Рассмотрению равновесных и неравновесных электрохимических методов будут посвящены две следующие главы.

6.3. ИНДИВИДУАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Индивидуальная классификация электрохимических методов, предложенная ИЮПАК, не учитывает принцип их разделения на равновесные и неравновесные. Эта классификация основана на представлениях о факторе возбуждения, инициирующем протекание электрохимических процессов. В рамках предлагаемой концепции характеристических свойств фактор возбуждения — это внешнее воздействие на систему, которое вызывает их проявление в форме аналитических сигналов, являющихся измеряемыми параметрами происходящих электрохимических процессов. Фактором возбуждения может быть постоянный, переменный ток или

напряжение. Фактор возбуждения во многом определяет природу процессов, протекающих на границе раздела электрод — раствор, и форму аналитического сигнала.

В самом простом случае, когда индикаторный электрод находится в состоянии равновесия с раствором, скорости прямой и обратной реакций равны, ток через электрохимическую ячейку не протекает (фактор возбуждения $i = 0$).

Основываясь на представлениях о факторах возбуждения, ИЮПАК предложена классификация электроаналитических методов, учитывающая природу процессов, протекающих в электрохимической ячейке.

1. Первая группа включает методы, для которых характеристические свойства аналитов не связаны ни с процессами, протекающими в ДЭС, ни с электродными реакциями. Они основаны на измерении электропроводности растворов, то есть на закономерностях процессов электромиграции, и называются **кондуктометрией**. Принято выделять **постояннотоковую** и **высокочастотную кондуктометрию**. В первом случае фактором возбуждения служит переменное напряжение с частотой меньшей или равной 0,1 МГц, а во втором — с частотой большей этой величины. Кроме этого, кондуктометрию подразделяют на прямую и косвенную. Ко второму случаю относят кондуктометрическое титрование. К этой же группе методов относится **диэлектрометрия (диэлкометрия)** и **диэлектрометрическое титрование**. В этом методе характеристические свойства аналитов проявляются через изменение диэлектрической проницаемости растворов.

2. Ко второй группе относятся методы, в которых характеристические свойства аналитов проявляются в процессах, происходящих в ДЭС, связанных только с двойнослойными явлениями, но при этом не принимается во внимание протекание каких-либо электродных реакций. Таким образом, проведение измерений в этой группе методов подразумевает отсутствие переноса заряда через границу электрод — раствор, а измеряется емкость ДЭС. Наиболее распространенным методом в этой немногочисленной группе является **измерение нефарадеевского адмиттанса (ИНА)**, иногда неправильно называемый тензаметрией. Под адмиттансом, или комплексной проводимостью, понимают величину, обратную импедансу (комплексному сопротивлению). Метод ИНА основан на регистрации зависимости емкости ДЭС от концентрации аналита.

3. Наиболее многочисленна третья группа — методы, в которых характеристические свойства аналитов проявляются в электродных реакциях. Эта группа подразделяется на две большие подгруппы.

3.1. Первая из них — методы, в которых электродные реакции инициируются постоянными факторами возбуждения — в свою очередь подразделяются на три подгруппы:

а) простейший случай, когда фактором возбуждения является постоянный ток и его величина равна нулю ($i = 0$), соответственно, индикаторный электрод в электрохимической ячейке находится в равновесии с раствором, а аналитическим сигналом служит равновесная разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения (в групповой классификации — равновесные электрохимические методы). К ним относится **потенциометрия** — прямая и косвенная (**потенциометрическое титрование**). Если при проведении потенциометрических измерений используются два индикаторных электрода в отдельных растворах, а аналитическим сигналом служит разность потенциалов между ними, то такую потенциометрию называют **разностной** (в случае титрования — **разностным потен-**

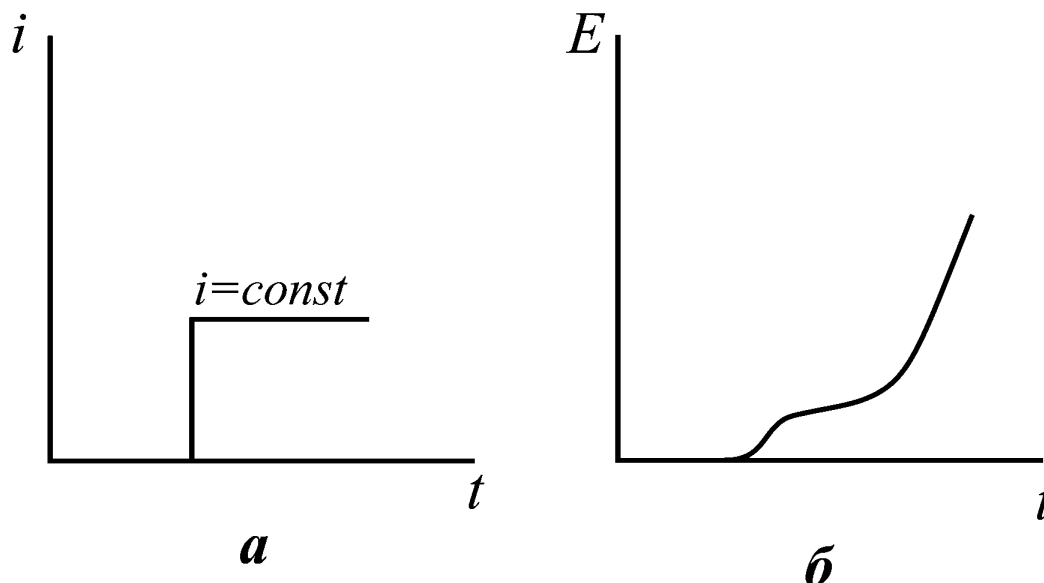


Рис. 6.1

Фактор возбуждения $i = \text{const} \neq 0$ (а) и зависимость потенциала электрода от времени (б) для хронопотенциометрического метода

циометрическим титрованием). Когда в качестве аналитического сигнала регистрируется не разность потенциалов, а ее производная по какой-либо переменной, например, по объему в потенциометрическом титровании, такие методы называются **производной потенциометрией** (производным потенциометрическим титрованием). Подобный подход к формулировке названий распространяется на все методы, связанные с протеканием электродных реакций;

б) фактор возбуждения — постоянный ток, не равный нулю ($i \neq 0$). Эта подгруппа методов более многочисленна из-за разнообразия характеристических свойств, проявляемых в данных условиях. Так, если характеристическим свойством является зависимость потенциала от концентрации аналита, то говорят о **потенциометрии с контролируемым током** (прямой, косвенной, с двумя индикаторными электродами). В том случае, когда характеристической является функция потенциала индикаторного электрода от времени $E = f(t)$, то метод называется **хронопотенциометрией** (производная хронопотенциометрия, если регистрируется $dE/dt = f(t)$). Один из вариантов этого метода иллюстрирует рисунок 6.1.

Если постоянный ток (фактор возбуждения) воздействует на раствор достаточно долго, то за время измерений произойдет значительное изменение концентрации аналита. Тогда характеристические свойства аналита могут проявляться в виде зависимости потенциала рабочего электрода или другого параметра, являющегося функцией концентрации аналита (оптическая плотность, электропроводность и т. д.) от времени. Такой вариант называется **кулонометрическим титрованием**, или **кулонометрией с контролируемым током**;

в) фактор возбуждения — постоянное напряжение. В данном случае индикаторный или рабочий электрод поляризуется постоянным напряжением. Соответственно, если аналитическим сигналом служит ток, протекающий через электрохимическую ячейку с одним или двумя индикаторными электродами, то метод называется **амперометрией**. Так же, как в потенциометрии, различают прямую, косвенную (амперометрическое титрование), разностную амперометрию и амперометрию с двумя поляризованными электродами. Пример формы фактора воз-

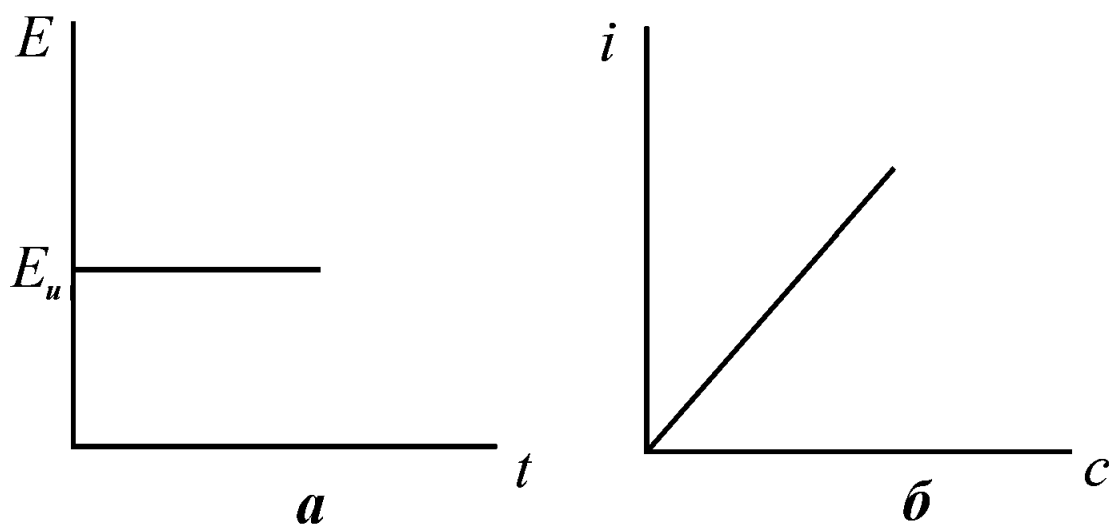


Рис. 6.2

Форма фактора возбуждения (постоянный потенциал рабочего электрода E_u) (а) и зависимость тока от концентрации (б) для амперометрии

буждения и отвечающего ему характеристического свойства для амперометрического метода приведены на рисунке 6.2.

При регистрации функции тока, проходящего через электролитическую ячейку, от времени метод называют **хроноамперометрией**, а если количества электричества от времени, то **хронокулонометрией**.

Следующий вариант — **кулонометрия при контролируемом потенциале** основана на регистрации тока, проходящего через рабочий электрод, как функции времени, то есть метод подразумевает существенное изменение концентрации раствора за время измерения, в отличие от хроноамперометрии. Количество электричества находят интегрированием тока по времени и далее, исходя из полученной величины, по закону Фарадея рассчитывают количество вещества.

3.2. Методы, в которых электродные реакции инициируются переменными факторами возбуждения.

Под переменными понимаются факторы возбуждения, воздействие которых на систему изменяется по определенному закону. Различают изменения большой амплитуды, имеющей величину существенно большую, чем $2,2,3 RT/F = 0,12 \text{ В}$, и малой амплитуды, на величину значительно меньшую, чем $2,3 RT/F = 0,06 \text{ В}$:

а) Методы, в которых электродные реакции инициируются факторами возбуждения большой амплитуды.

Важнейшей и наиболее распространенной подгруппой этих методов является **вольтамперометрия**. Для вольтамперометрии характерно изменение потенциала рабочего электрода по известному закону, в простейшем случае — линейному: $E = E_{\text{нач}} + at$, где a — скорость изменения поляризующего напряжения во времени, а регистрируется зависимость $i = f(E)$ (рис. 6.3).

В вольтамперометрии есть одна исторически сложившаяся разновидность метода: **полярография** — случай, когда в качестве индикаторного используется ртутный капаящий электрод. В этом случае несущественен характер приложенного фактора возбуждения. В зависимости от закона изменения потенциала рабочего электрода в рамках этого метода выделяют вольтамперометрию с линейной раз-

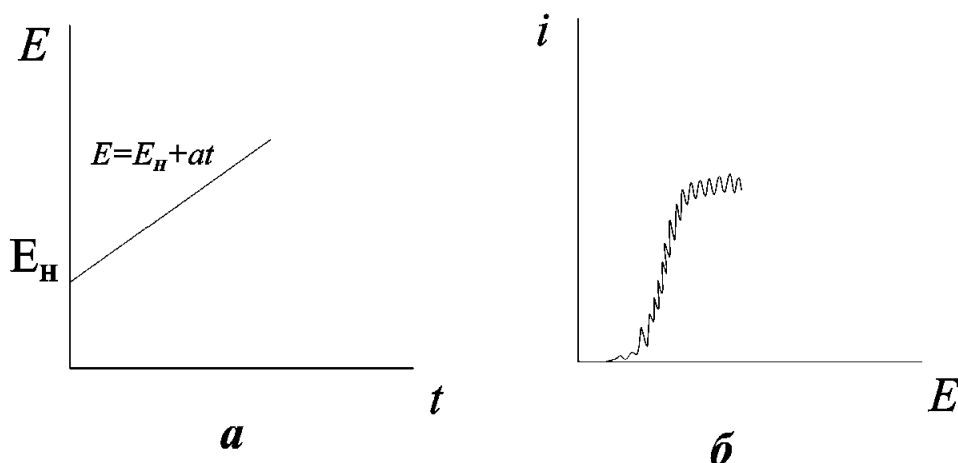


Рис. 6.3

Развертка поляризующего напряжения (фактор возбуждения) (а) и отвечающая ему зависимость тока от потенциала (б) для постояннотоковой полярографии:

E_n — начальное значение поляризующего напряжения, a — скорость наложения напряжения.

верткой потенциала (закон изменения фактора возбуждения во времени обычно называют **разверткой**); если используются другие закономерности изменения потенциала, например, ступенчатый, треугольный, импульсный, циклический, то метод будет соответственно называться **вольтамперометрией со ступенчатой или треугольной разверткой потенциала, циклической или импульсной вольтамперометрией**. Если для измерений применяются два индикаторных электрода, находящиеся в разных растворах с электродами сравнения в каждом растворе и объединенные в одну электрическую цепь, то к названию добавляется слово «**разностная**».

При использовании приема дифференцирования измеряемой величины говорят о **производной**, а если измеряется разность между двумя значениями отклика — то о **дифференциальной вольтамперометрии**. Если фактором возбуждения является ток, протекающий через ячейку, и его величина изменяется по закону $i = i_n + at$, а регистрируется зависимость потенциала от времени $E = f(t)$, то метод называют **хронопотенциометрией с линейной разверткой тока**. При использовании других законов изменения тока, в частности ступенчатого, название метода будет, соответственно, **хронопотенциометрия со ступенчатым изменением потенциала**. Так же как в случае вольтамперометрии, выделяются **циклическая и переменноточковая хронопотенциометрия**. Аналогично образуются названия для соответствующих уже упоминавшихся хроноамперометрических и хронокулонометрических методов.

б) Методы, в которых электродные реакции инициируются факторами возбуждения с малой амплитудой.

Для этих методов характерен фактор возбуждения, складывающийся из двух составляющих: на медленно меняющуюся линейную развертку налагается какое-либо модулирующее напряжение малой амплитуды или тока. Вид модулирующих напряжений чрезвычайно многообразен: синусоидальное, прямоугольное, импульсное и т. д. В каждом случае название метода будет определяться видом модуляций, типом индикаторного электрода и, естественно, используемым фактором возбуждения. В зависимости от того, какую гармонику аналитического сигнала регистрируют, методы подразделяются на методы первого порядка (первая гармоника) и второго порядка (более высокие гармоники). Наиболее распространенны-

ми методами первого порядка являются переменноточковая, дифференциальная импульсная или вольтамперометрия с прямоугольным напряжением (квадратно-волновая).

Приведенная классификация облегчает ориентацию в многообразии электрохимических методов.

Контрольные вопросы

1. Понятия электрохимической ячейки и электрода.
2. Какие виды массопереноса возможны в электрохимических ячейках?
3. На каких принципах основаны различные варианты классификации электрохимических методов? Основные группы электрохимических методов.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

7.1. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

7.1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ

Как уже отмечалось в главе 6, обязательным условием регистрации аналитического сигнала в равновесных электрохимических методах является **гальваническая ячейка**¹ — устройство, осуществляющее преобразование химической работы в электрическую. При этом создаются условия для максимально полного превращения энергии химической реакции в электрическую энергию, причем преобразованная энергия не расходуется. Эти условия:

- › установление термодинамического равновесия электрохимических реакций на всех межфазных границах, причем сами реакции на электродах должны быть обратимыми, то есть при изменении направления реакции на противоположное в них должны участвовать одни и те же вещества;
- › разность потенциалов электродов ΔV_0 должна быть скомпенсирована противоположной по знаку, но равной по величине разностью потенциалов от внешнего источника $\Delta V_{\text{внеш}}$ так, чтобы величина тока в цепи была равна нулю.

Кроме того, электрическая цепь должна быть «правильно разомкнута», то есть в качестве токоотводов к электродам должны быть присоединены проводники из одного и того же металла.

Измеренная при этих условиях разность потенциалов электродов ячейки называется **электродвижущей силой (ЭДС, E)** ячейки.

На практике нулевой ток никогда не достигается, но он может быть сделан настолько малым, чтобы не нарушать локальные равновесия на электродах. Это относится как к «идеальному» случаю компенсационных измерений, так и к более часто применяемому случаю использования измерительных приборов, внутреннее

¹ ИЮПАК рекомендует использовать «ячейка» (cell) вместо «элемент», как это было принято ранее.

электросопротивление которых как минимум на 3 порядка больше внутреннего сопротивления ячейки, чтобы проходящий при измерении ток был пренебрежимо мал и не нарушал установившееся на электродах равновесие реакций. Это условие выполняется во всех современных электронных милливольтметрах (рН-метрах, иономерах).

Максимальная химическая работа реакции, $A_{\text{хим}}^{\text{макс}}$, мерой которой является убыль энергии Гиббса реакции $-\Delta G$, в условиях равновесия на электродах равна максимальной электрической работе соответствующей гальванической ячейки $A_{\text{эл}}^{\text{макс}}$. В свою очередь, мерой $A_{\text{эл}}^{\text{макс}}$ является произведение силы E на переносимый заряд nF , отвечающий, по закону Фарадея, числу n эквивалентов веществ, участвующих в реакции. Отсюда — **основное уравнение термодинамики гальванической ячейки**:

$$\Delta G = -nFE, \quad (7.1)$$

или, подробнее,

$$A_{\text{хим}}^{\text{макс}} = \Delta G = -nFE = -A_{\text{эл}}^{\text{макс}}.$$

Обратимую химическую реакцию окисления-восстановления $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$, проходящую на электродах гальванической ячейки, можно представить в виде двух сопряженных окислительно-восстановительных полуреакций $A(\text{Red}_1) \rightleftharpoons L(\text{Ox}_1)$ и $B(\text{Ox}_2) \rightleftharpoons M(\text{Red}_2)$.

Величину ЭДС ячейки можно выразить, используя уравнение (7.1) и уравнение изотермы химической реакции:

$$E = E^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b}, \quad (7.2)$$

где E^0 — уже упоминавшийся в главе 2 стандартный потенциал, соответствующий условиям, когда активности всех участников электрохимической реакции равны 1 моль·л⁻¹.

$$E^0 = -\Delta G^0/nF = (\vartheta/n) \lg K_a,$$

где K_a — константа равновесия реакции; ΔG^0 — стандартная энергия Гиббса.

Если какие-нибудь из участников реакции (например, А и М) представляют собой вещества, являющиеся однокомпонентными твердыми фазами, активности ионов в них принимаются равными единице. Тогда уравнение (7.2) приобретает вид, в котором остаются только активности ионов в растворе:

$$E = E^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{a_L^l}{a_B^b}. \quad (7.3)$$

Уравнения (7.2) и (7.3) называются уравнениями Нернста. Необходимо отметить, что В. Нернст, когда предлагал эти уравнения, доказывал их справедливость при подстановке концентраций, а не активностей. В этом случае уравнения описывают эксперимент приблизительно, и тем точнее, чем более разбавлен раствор. Но эта степень приближения достигается для их использования в аналитической практике в подавляющем большинстве случаев именно в «нернстовской» форме, то есть при подстановке концентраций.

7.1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР

С термодинамической точки зрения процесс на границе металла Me с раствором, содержащим катионы этого же металла Me^{z+} , состоит в выравнивании электрохимических потенциалов катионов Me^{z+} в кристаллической решетке металла $\bar{\mu}_{Me^{z+}}$ и в растворе $\bar{\mu}_{Me^{z+}}^{p-p}$, и заканчивается установлением равновесия, описываемого равенством:

$$\bar{\mu}_{Me^{z+}}^{p-p} = \bar{\mu}_{Me^{z+}}^5, \quad (7.4)$$

где $\bar{\mu}_i^\Phi = \mu_i^\Phi + z_i F \phi^\Phi$, $i = Me^{z+}$; Φ — фаза (раствор или металл); μ_i^Φ — химический потенциал иона металла в фазе Φ ; ϕ^Φ — внутренний электрический потенциал фазы Φ ; F — число Фарадея (~ 96500 Кл/экв). Подставив соответствующие выражения в уравнение (7.4) и преобразовав его так, чтобы «электрические» величины находились с одной стороны равенства, а «химические» — с другой, получаем:

$$z_i F \phi^{Me} - z_i F \phi^{p-p} = z_i F \Delta_{p-p}^{Me} = \mu_i^{p-p} - \mu_i^{Me}. \quad (7.5)$$

Разность $\phi^{Me} - \phi^{p-p} = \Delta_{p-p}^{Me}$ называется гальвани-потенциалом (далее индексы при Δ опускаем). Уравнение (7.5) выражает равенство электрической $z_i F \Delta \phi$ и химической $[(\mu_i^{p-p} - \mu_i^{Me}) \times 1 \text{ (моль)}]$ работ, которыми сопровождается перенос одного моля Me^{z+} при равновесии между электродом и раствором. При подстановке $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ уравнение (7.5) преобразуется в:

$$\Delta \phi_i = \Delta \phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{p-p}}{a_i^{Me}}, \quad (7.6)$$

где $\Delta \phi_i^0 \equiv (\mu_i^{0,p-p} - \mu_i^{0,Me}) / (z_i F)$.

После перехода к десятичным логарифмам и подстановки $a_i^{Me} \equiv 1$:

$$\Delta \phi_i = \Delta \phi_i^0 + \frac{9}{z_i} \lg a_i^{p-p}. \quad (7.7)$$

Уравнение (7.7) устанавливает связь между гальвани-потенциалом электрода и активностями ионов в растворе. В. Нернст впервые установил именно зависимости такого типа, и они (также как уравнения (7.2) и (7.3)) носят его имя, а множитель перед логарифмом называется фактором Нернста. Электрод, зависимость гальвани-потенциала которого (далее — электродного потенциала) от активности иона $I^{z\pm}$ выражается уравнением Нернста, называют обратимым к этому иону, а ион называют потенциалопределяющим.

7.1.3. СТАНДАРТНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В отличие от гальвани-потенциалов отдельных электродов (полужеек), ЭДС гальванических ячеек — термодинамически определенная и измеряемая величина. Однако знание ЭДС ячейки в общем случае не дает возможности судить о величинах потенциалов отдельных электродов, которые необходимы для потенциометрического определения концентрации аналита в соответствии с уравнением Нернста типа (7.7). Эти потенциалы могут быть количественно охарактеризованы, если в гальванической ячейке выбрать одну из редокс-систем в качестве опорной (стандартной).

Для создания единой шкалы электродных потенциалов в качестве стандартной редокс-системы для водных растворов выбрана система ионы водорода — газообразный водород, адсорбированный на платине. При стандартных условиях — давлении $P_{H_2} = 1$ атм (101 325 Па), $a_{H^+} = 1$ моль/кг ($pH = 0$) и для всех температур принято, что величина

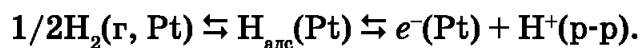
$$\Delta\phi_{H^+/H_2} = \Delta\phi_{H^+/H_2}^0 \equiv E_{H^+/H_2}^0 \equiv 0V.$$

Электрод, удовлетворяющий этим условиям, называется **стандартным водородным электродом (с.в.э.)**. На его основе построена шкала стандартных электродных потенциалов (электрохимический ряд напряжений) для различных редокс-пар и электродов. Электродные потенциалы обозначаются так же, как ЭДС, то есть буквой E . Причем в качестве индекса указывается окислительно-восстановительная пара.

По рекомендации ИЮПАК, электродным потенциалом (потенциалом электродной реакции, окислительно-восстановительной полуреакции) отдельного электрода называют ЭДС гальванической ячейки, включающей характеризуемый электрод и с.в.э.

Подобная ячейка приведена на рисунке 7.1.

Она состоит из двух полуячеек, помещенных в отдельные сосуды А и Б. Главным элементом водородного газового электрода (в сосуде А) является платиновая пластинка (1), электролитически покрытая платиновой чернью. Чернение приводит к увеличению поверхности электрода, что способствует адсорбции на нем газообразного водорода. Платина выполняет три функции — адсорбента водорода, катализатора реакции ионизации $H_{адс}(Pt) \rightarrow H^+(Pt) + e^-(Pt)$ и токоотвода. В раствор сильной кислоты НА (2) подается газообразный водород, свободный от следов кислорода и насыщенный парами воды при данных давлении и температуре. В системе устанавливается равновесие полуреакции



Для данной системы потенциал, описываемый уравнением Нернста типа (7.7):

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + 9 \lg \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}.$$

При стандартных условиях он равен величине потенциала с.в.э.

В сосуде Б находится другой электрод — металл Ме (4), погруженный в раствор соли MeA_z (5). Его потенциал при равновесии полуреакции $Me \rightleftharpoons ze^-(Me) + Me^{z+}(р-р)$:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + (9/z) \lg a_{Me^{z+}}.$$

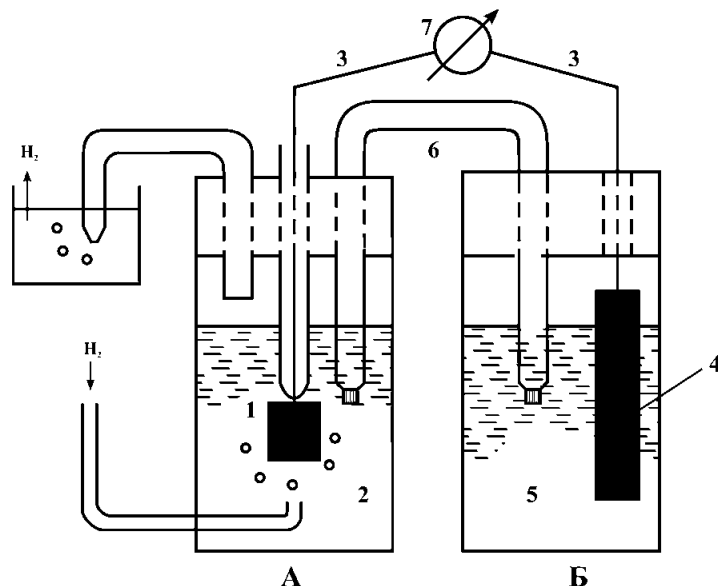


Рис. 7.1

Схема ячейки газовой водородный электрод — ион-металлический электрод, используемой для определения стандартных электродных потенциалов

Растворы кислоты и соли в сосудах А и Б соединены электролитическим мостиком (6), в чем есть своя специфика, о которой будет подробно рассказано в разделе 7.1.5. Он служит для замыкания электрической цепи между растворами и вносит пренебрежимо малый вклад в ЭДС ячейки. Для замыкания электрической цепи со стороны металлов Me и Pt (через высокоомный милливольтметр (7)) служат медные проводники (3). В этих условиях, оговоренных в 7.1.1, измеряется именно ЭДС ячейки, которая представляет собой разность равновесных потенциалов правого и левого электродов:

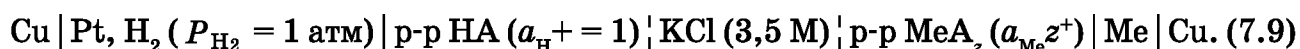
$$E_{\text{яч}} = E(\text{прав.}) - E(\text{лев.}) = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}.$$

Если водородный электрод представляет собой с.в.э., потенциал которого равен 0 В, то:

$$E_{\text{яч}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{z}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}}.$$

При $a_{\text{Me}^{z+}} = 1$ моль/кг $E_{\text{яч}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$, то есть соответствует величине стандартного электродного потенциала электрода Me/Me^{z+}.

Описанная гальваническая ячейка со с.в.э. схематически представляется:



Знаком «|» символизируется граница фаз, знаком «|» — граница растворов; запятая между Pt и H₂ указывает на смешанную фазу (водород в платине). Вместо запятой и в этом случае допускается знак «|». Предполагается, что на левом электроде происходит окисление адсорбированного водорода до гидратированного иона водорода, на правом — восстановление иона Me^{z+} до металла, и суммарная реакция ячейки



Ранее использовалось понятие «нормальный водородный электрод» (н. в. э.; НВЭ). Н. в. э. отличается от с. в. э. тем, что в качестве стандартного электролита задается не раствор кислоты с $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/кг, а 1 М раствор кислоты.

В последних рекомендациях ИЮПАК для с. в. э. задается давление $P_{\text{H}_2}^0 = 1 \text{ бар} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ вместо $P_{\text{H}_2}^0 = 1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$. С учетом этой рекомендации, в шкалу стандартных электродных потенциалов надо ввести поправку ΔE , рассчитываемую по уравнению

$$\Delta E = (P_{\text{H}_2}^0 / P_{\text{H}_2}^0) = (z/2) \lg(1,01325/1,0) = 0,17 \text{ мВ при } 25^\circ\text{C}.$$

По аналогичному уравнению производится пересчет значений стандартных электродных потенциалов, полученных при атмосферном давлении, при котором производятся измерения.

7.1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

В основе принятой ИЮПАК классификации электродов как полифазных систем лежит тип осуществляющихся в них окислительно-восстановительных (редокс-) реакций.

Электроды нулевого рода (или собственно редокс-электроды) представляют собой систему, состоящую из материала с электронной проводимостью (Pt, Au, С и т. п.), химически инертного (индифферентного) по отношению к раствору, в ко-

тором находится редокс-пара, и этого раствора. Между компонентами редокс-пары в растворе устанавливается равновесие электронного обмена $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, характеризующее константой гомогенного равновесия $K = a_{Red}/(a_{Ox} \cdot a_e^n)$, где a_e — уже упоминавшаяся в главе 2 условная характеристика системы, соответствующая активности «свободных» (сольватированных, гидратированных) электронов в растворе. Время электронного обмена между Ox и Red очень мало, но оно конечно, и поэтому всегда имеется вероятность существования «свободных» электронов, которая и выражается как a_e .

Между электронами в растворе и электронами в индифферентном материале (например Pt) установится равновесие, характеризующее равенством электрохимических потенциалов электронов $\bar{\mu}_e^{Pt} = \bar{\mu}_e^{p-p}$, из которого следует уравнение Нернста для электродного потенциала редокс-электрода:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (7.10)$$

где $E_{Ox/Red}^0 = \Delta_{p-p}^{Pt} \varphi_e^0 + (\vartheta/n) \lg K$.

Примерами редокс-электродов являются Pt|(Fe³⁺/Fe²⁺), Au|[K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆], Pt|(хинон/гидрохинон) и др. Редокс-электроды представляют практический интерес для аналитической химии в двух аспектах: с одной стороны, для прямого потенциометрического определения редокс-потенциалов водных сред в тепловой и атомной энергетике, а с другой — для инструментальной регистрации КТТ в редоксиметрическом титровании.

Электроды первого рода представляют собой обратимые редокс-пары металл Ме/ионы Ме^{z+} или неметалл Y/ионы Y^{z-}, то есть простые вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии, обменивающиеся ионами с раствором электролита, содержащем их собственные ионы. В отличие от электродов нулевого рода, здесь один компонент редокс-пары находится в растворе, второй — в твердофазном состоянии. Примерами служат Ag|Ag⁺, Zn|Zn²⁺ и т. п. (ион-металлические); (Pt)|Se(тв.)|Se²⁺, (Pt)|I₂(тв.)|I⁻, (Pt)|Br₂(ж.)|Br⁻; газовые электроды, например, Pt, H₂(г.)|H⁺(р-р), Pt, Cl₂(г.)|Cl⁻(р-р) и т. п.

В случае, если в электрод входят однокомпонентные вещества, находящиеся в элементарном состоянии, $a_i^{s-l} \equiv 1$ и электродный потенциал описывается «сокращенным» уравнением Нернста типа (7.7):

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \vartheta \lg a_{Ag^+}; \quad E = E_{Se/Se^{2-}}^0 - (\vartheta/2) \lg a_{Se^{2-}}.$$

Приведенная классификация электродов нулевого и первого рода соответствует последним рекомендациям ИЮПАК, но не является общепризнанной. Так, газовые электроды и обратимые к анионам электроды, содержащие редокс-пары типа Br₂/Br⁻, I₂/I⁻ и т. п., иногда относят к редокс-электродам. Для аналитической химии электроды первого рода представляют скорее теоретический интерес. К их числу может быть отнесен водородный электрод, который в форме с. в. э. выбран в качестве точки отсчета величин электродных потенциалов.

Электроды второго рода представляют собой равновесную трехфазную систему металл — малорастворимая соль этого металла (тв.) — насыщенный раствор этой соли в растворе хорошо растворимой соли или кислоты, содержащих в избытке анион этой соли. Примеры: хлоридсеребряный электрод Ag(тв.)|AgCl(тв.), Cl⁻(р-р); каломельный электрод (Pt)|Hg(ж.)|Hg₂Cl₂(тв.), Cl⁻(р-р) и т. п. Для этих электродов потенциалопределяющими являются ионы Ag⁺ и Hg₂²⁺, соответственно, активность которых через величину произведений растворимости K_s соответ-

ствующих малорастворимых солей связана с активностями анионов. Поэтому их электродные потенциалы определяются активностью анионов, находящихся в избытке. Например, для хлоридсеребряного электрода

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 9 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 9 \lg (K_{\text{sAgCl}}/a_{\text{Cl}^-}) = E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - 9 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

где $E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 9 \lg K_{\text{sAgCl}}$. Здесь и далее $9 = 2,303 RT/F$. В результате для электродов второго рода потенциалопределяющими становятся анионы, входящие в состав малорастворимой соли.

Электроды второго рода, функционирующие по рассмотренной схеме, обеспечивают стабильное поддержание электродных потенциалов за счет постоянно большой и неизменной активности анионов, что делает их привлекательными для включения в гальванические ячейки в качестве электродов сравнения. Так, хлоридсеребряный (х. с. э.) и каломельный электроды, стандартные потенциалы которых измерены с большой точностью относительно с. в. э., обычно используют на практике вместо последних при выполнении потенциометрических измерений. Потенциал х. с. э. зависит от температуры (градиент изменения потенциала 1 мВ/град). При 20°C $E_{\text{нас}}$ х. с. э. составляет +204 мВ относительно стандартного водородного электрода. Потенциал насыщенного каломельного электрода составляет +247,9 мВ при 20°C.

Своеобразными электродами второго рода являются металл-оксидные электроды, в частности, широко применяемый в рН-метрии сурьмяный электрод. Общая схема таких электродов $\text{Me}, \text{Me}_x\text{O}_y, (\text{H}_2\text{O})_z (\text{тв.})/\text{H}^+ (\text{р-р})$, где $\text{Me} = (a) \text{Sb}, \text{Bi}; (b) \text{Pd}, \text{Ir}; (c) \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$. Металлы разделены на подгруппы по механизму их электродной реакции. К группе (a) принадлежат сурьма и висмут. На их поверхности под влиянием кислорода воздуха и воды образуется осадок труднорастворимого гидроксида. Ионы OH^- гидроксида через его K_s находятся в равновесии с ионами OH^- раствора, и через ионное произведение воды K_w — с ионами H^+ . Здесь — полная аналогия с электродами второго рода, с той разницей, что вместо малорастворимой соли используется малорастворимый гидроксид.

С этой точки зрения схему сурьмяного электрода можно представить как $\text{Sb}|\text{Sb}(\text{OH})_3, \text{H}^+ (\text{р-р})$; электродная реакция $\text{Sb}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb}$. Соответственно, электродный потенциал:

$$\begin{aligned} E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}} &= E^0_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}} + (9/3) \lg a_{\text{Sb}^{3+}} = E^0_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}} + (9/3) \lg (K_{\text{sSb}(\text{OH})_3}/a_{\text{OH}^-}^3) = \\ &= E^0_{\text{Sb}} + 9 \lg a_{\text{H}^+} = E^0_{\text{Sb}} - 9\text{pH}, \end{aligned}$$

где $E^0_{\text{Sb}} = E^0_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}} + (9/3) \lg K_{\text{sSb}(\text{OH})_3} - 9 \lg K_w$.

Для подобных электродов характерна линейная зависимость потенциала от рН, что позволяет применять сурьмяный и другие металлоксидные электроды в рН-метрии. У сурьмяного электрода значения E^0_{Sb} варьируют в широких пределах для разных образцов сурьмы и во времени; значения наклона зависимости потенциала от рН также отклоняются от теоретического 9. Область линейности зависимости потенциала от рН при температуре до 80°C составляет 1–10 единиц. Точность измерений рН с сурьмяным электродом невысока ($\pm 0,05$ – $0,1$ единиц рН), но подобные электроды обладают и рядом достоинств. Их преимуществами является легкость изготовления электродов любой формы и размеров, механическая прочность, низкое электросопротивление. Сурьмяные электроды для контроля и мониторинга

pH применяются в промышленности, почвоведении, в биофизике для внутриклеточных измерений pH и т. д.

Другие металлоксидные электроды также не принадлежат к числу прецизионных, но находят свои области применения для измерения и мониторинга pH , например при высоких (до $250^{\circ}C$) температурах.

7.1.5. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

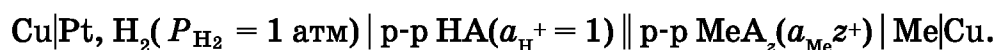
На измеряемую величину ЭДС гальванической ячейки оказывает влияние диффузионный потенциал (потенциал жидкостного контакта) — $\Delta\phi_D$, возникающий на границе растворов, входящих в образующие ее полуячейки. Возникновение диффузионного потенциала связано с различным составом этих растворов. Его величина зависит от физико-химических характеристик отдельных ионов (их подвижностей, концентраций), входящих в контактирующие растворы, и даже от устройства контакта между растворами. Величина $\Delta\phi_D$ не может быть точно измерена, а оценивается с той или иной степенью приближения, но обычно в этом нет необходимости.

На практике вместо оценки величины $\Delta\phi_D$ прибегают к его **элиминированию**, то есть доведению его величины до минимума (до нескольких милливольт) включением между контактирующими растворами **электролитического мостика** (ключа), заполненного концентрированным раствором так называемого **равнопроводящего электролита**, то есть электролита, катионы и анионы которого обладают близкими подвижностями в растворах (KCl , KNO_3 , CF_3COOLi и др.). Ионы таких электролитов, взятые в большей концентрации по отношению к концентрациям растворов электролитов в ячейке, берут на себя роль основных переносчиков заряда через границу растворов. Вследствие близости подвижностей образующих их ионов и их преобладающей концентрации и происходит элиминирование диффузионных потенциалов: $\Delta\phi_D \rightarrow 0$ мВ.

Диффузионные потенциалы с каждой стороны мостика имеют противоположные знаки, что способствует элиминированию суммарного $\Delta\phi_D$, который в этом случае называют **остаточным** диффузионным потенциалом.

В отсутствие электролитического ключа $\Delta\phi_D$ может составлять десятки милливольт, особенно когда в переносе заряда через границу жидкостей участвуют ионы H^+ или OH^- с аномально высокой подвижностью. Вследствие этого на границах с концентрированными растворами кислот и щелочей $\Delta\phi_D$ не удастся свести к нулю даже введением электролитического мостика.

Границу жидкостей, на которой $\Delta\phi_D$ элиминирован включением электролитического мостика, принято обозначать «||». С учетом этого схему ячейки (7.9) для определения электродного потенциала электрода $Me|Me^{z+}$ можно переписать:



Практически создать раствор точно с $a_{H^+} = 1$ невозможно, а если бы и удалось, было бы невозможно введением электролитического мостика элиминировать вклад в ЭДС $\Delta\phi_D$ на границе со столь концентрированным раствором кислоты. В этом случае используют раствор HA с концентрацией 0,001 или 0,01 моль/кг, где элиминирование возможно, с последующим пересчетом на стандартные условия по уравнению Нернста.

7.2. ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

7.2.1. МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ. УРАВНЕНИЕ НИКОЛЬСКОГО

Перечень электродов в приведенной классификации дополняют «мембранные электроды», часто не очень строго отождествляемые с ионселективными электродами (ИСЭ). ИЮПАК определяет ИСЭ как «сенсоры, потенциалы которых линейно зависят от логарифма активности определяемого иона в растворе». Под это определение попадают все электроды, потенциал которых описывается уравнением Нернста. Однако этот формальный признак еще не является достаточным основанием для того, чтобы, например, признать все электроды первого рода в качестве ИСЭ. ИСЭ чаще всего отождествляются с мембранными электродами (МБЭ), разрабатываемыми и широко применяемыми с 1960-х гг., хотя прообразом всех мембранных ИСЭ и наиболее распространенным из них является стеклянный электрод, известный с начала XX в. (Кремер, 1906; Габер, 1909).

Принципиальная схема потенциометрической гальванической ячейки с МБЭ приведена на рисунке 7.2. Главной составной частью этой ячейки является мембрана 1, разделяющая растворы 2 и 3, содержащие потенциалопределяющие ионы A^{z+} или X^{z-} . Мембрана содержит электродноактивное вещество (ЭАВ) (или состоит из него). ЭАВ придает ей униполярную ионную проводимость (катионную или анионную) и электродную функцию потенциалопределяющего иона, то есть способность отвечать изменением потенциала на границе мембрана/раствор на изменение активности этого иона согласно уравнению Нернста. Чтобы зафиксировать это изменение, необходимо в растворы ввести электроды сравнения 4 и 5 и включить во внешнюю цепь высокоомный милливольтметр 6.

Правая полуячейка на рисунке 7.2 и представляет собой устройство, называемое «мембранный ИСЭ». Обычно он выполняется в виде трубки из химически устойчивого материала с высоким электрическим сопротивлением, к одному из торцов которой прикрепляется (приклеивается, припаивается) основной функциональный элемент ИСЭ — мембрана 1. Внутри трубки заливается раствор электролита 3 с фиксированной концентрацией потенциалопределяющего иона и помещается электрод сравнения 5. Система герметизируется. ИСЭ погружается в анализируемый раствор 2 с помещенным в него внешним электродом сравнения 4 (обычно это электрод второго рода, погруженный в раствор с равнопроводящим электролитом, соединенным с анализируемым раствором с помощью электролитического мостика).

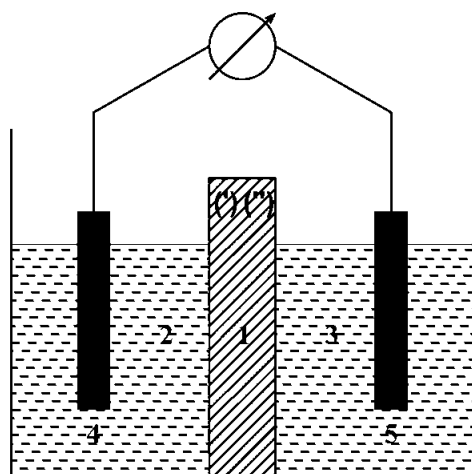


Рис. 7.2

Схема мембранного ионоселективного электрода

помещается электрод сравнения 5. Система герметизируется. ИСЭ погружается в анализируемый раствор 2 с помещенным в него внешним электродом сравнения 4 (обычно это электрод второго рода, погруженный в раствор с равнопроводящим электролитом, соединенным с анализируемым раствором с помощью электролитического мостика).

ЭДС ячейки, приведенной на рисунке 7.2, составляет алгебраическая сумма скачков потенциалов электродов сравнения 4 и 5 с растворами 2 и 3 ($E_{эс4/2}$ и $E_{эс5/3}$, соответственно), а также на границах мембрана/раствор 2 и мембрана/раствор 3 — межфазные (синоним — гранично-фазовые) потенциалы $E_{МБ'/2}$ и $E_{МБ''/3}$:

$$E_{\text{яч}} = E_{\text{ЭС5/3}} - E_{\text{Мб}''/3} + E_{\text{Мб}'/2} - E_{\text{ЭС4/2}}.$$

При фиксированной активности потенциалопределяющего иона в правой камере (рис. 7.2) $E_{\text{Мб}''/3}$ и $E_{\text{ЭС5/3}}$ будут постоянными. Потенциал левого электрода сравнения $E_{\text{ЭС4/2}}$ также постоянен, в результате

$$(E_{\text{ЭС5/3}} - E_{\text{Мб}''/3} - E_{\text{ЭС4/2}}) = \text{const.}$$

Это означает, что ЭДС ячейки $E_{\text{яч}} = \text{const} + E_{\text{Мб}'/2}$, то есть изменяется симбатно с изменением потенциала мембраны на границе с анализируемым раствором согласно уравнению Нернста:

$$E_{\text{Мб}'/2} = E_{\text{Мб}}^0 + (\vartheta/z) \lg a_{\text{A}^{z+}},$$

или $E_{\text{Мб}'/2} = E_{\text{Мб}}^0 - (\vartheta/z) \lg a_{\text{X}^{z-}},$

где $E_{\text{Мб}}^0 = E_{\text{Мб}'/2}$, если в растворе $2a_{\text{A}^{z+}}$ или $a_{\text{X}^{z-}} = 1$. Тогда

$$E_{\text{яч}} = E_0 + \frac{\vartheta}{z} \lg a_{\text{A}^{z+}} \quad (\text{или } E_{\text{яч}} = E_0 - \frac{\vartheta}{z} \lg a_{\text{X}^{z-}}), \quad (7.11)$$

где $E^0 = \text{const} + E_{\text{Мб}}^0$.

Важнейшей характеристикой ИСЭ, как следует из самого их названия, является **селективность**, являющаяся мерой относительной чувствительности электрода к потенциалопределяющим ионам по отношению к любым другим присутствующим в растворе ионам. Так, если в растворе, контактирующем с мембраной, наряду с потенциалопределяющими ионами A^{z+} будут присутствовать ионы B^{z+} , также влияющие на потенциал мембраны, ЭДС ячейки (и потенциал мембранного ИСЭ) при $z = 1$ описывается уравнением:

$$E = E^0 + \vartheta \lg (a_{\text{A}} + K_{\text{A/B}}^{\text{сел}} a_{\text{B}}). \quad (7.12)$$

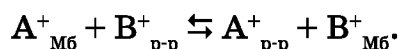
Уравнения типа (7.12) называют уравнениями Никольского (см. далее «стеклянный электрод»). Фактически они представляют собой расширенное уравнение Нернста, где второй член в скобках выражает степень влияния второго (мешающего, постороннего) иона B^+ на нернстовскую функцию потенциалопределяющего иона A^+ .

Величину $K_{\text{A/B}}^{\text{сел}}$ по рекомендации ИЮПАК называют **потенциометрическим коэффициентом селективности**.

$K_{\text{A/B}}^{\text{сел}}$ представляет собой произведение двух параметров процесса возникновения скачка потенциала на границе Мб/2, принятых постоянными при выводе уравнения (7.12) — миграционного $u_{\text{B}}/u_{\text{A}}$ (отношение подвижностей ионов в мембране) и энергетического $K_{\text{A/B}}^{\text{обм}}$. Их объединяют в одну постоянную:

$$K_{\text{A/B}}^{\text{сел}} = (u_{\text{B}}/u_{\text{A}}) K_{\text{A/B}}^{\text{обм}}.$$

Здесь $K_{\text{A/B}}^{\text{обм}}$ — константа гетерогенного равновесия реакции обмена ионов между мембраной и раствором:



В результате этой реакции катионы B^+ также появляются в мембране. Они принимают участие в проводимости и формируют состав поверхностных слоев. Различия подвижностей ионов в мембране u_{A} и u_{B} вызывает возникновение в ней диффузионного потенциала $\Delta\varphi_{\text{D,Мб}}$. С его учетом мембранный потенциал:

$$E_{\text{Мб}} = E''_{\text{Мб}} - E'_{\text{Мб}} + \Delta\varphi_{\text{D,Мб}},$$

где штрихами обозначены межфазные потенциалы для двух сторон мембраны (рис. 7.2).

ИСЭ может проявлять нернстовскую зависимость от активностей как ионов A^+ (A^+ -функция), так и B^+ (B^+ -функция). Их относительный вклад в результирующую величину ЭДС ячейки определяется соотношением значений 1-го и 2-го членов в скобках в уравнении (7.12). При $a_A \ll K_{A/B}^{сел} a_B$ электрод более селективен к A^+ -ионам (преимущественно проявляется A^+ -функция ИСЭ), при обратном соотношении $a_A \gg K_{A/B}^{сел} a_B$ преимущественной является B^+ -функция.

Аналогичные по смыслу уравнения описывают изменения потенциалов ИСЭ, обратимых к катионам с другими величинами зарядов:

$$E = E'_0 + \frac{9}{2} \lg(a_A + K_{A/B}^{сел} a_B) \text{ — для } A^{2+} \text{ и } B^{2+};$$

$$E = E''_0 + \frac{9}{2} \lg(a_A^2 + K_{A/B}^{сел} a_B), \text{ или}$$

$$E = E''_0 + 9 \lg(a_A + K_{A/B}^{сел} a_B^{1/2}) \text{ — для } A^+ \text{ и } B^{2+}.$$

Для ИСЭ, обратимых к анионам X^- и Y^- (или X^{2-} и Y^{2-} , или X^- и Y^{2-}), выполняются аналоги вышеприведенных уравнений, но со знаком «минус» перед логарифмом.

Самый общий вид уравнения Никольского для случая с мешающими катионами $B_i^{z_i}$:

$$E = E_0 + \frac{9}{z_A} \lg(a_A + \sum_i K_{A/B_i}^{сел} a_{B_i}^{z_B/z_A}).$$

На рисунке 7.3 представлены электродные функции для потенциалопределяющих ионов A^+ (кривая 1) и A^{2+} (кривая 2). Линейные участки кривых с тангенсами углов наклона, соответственно равными при 25°C $9 = 59,16 \text{ мВ/ра}_{A^+}$ и $(9/2) = 29,58 \text{ мВ/ра}_{A^{2+}}$ (где $p \equiv -\lg$), отвечают областям выполнения уравнения Нернста.

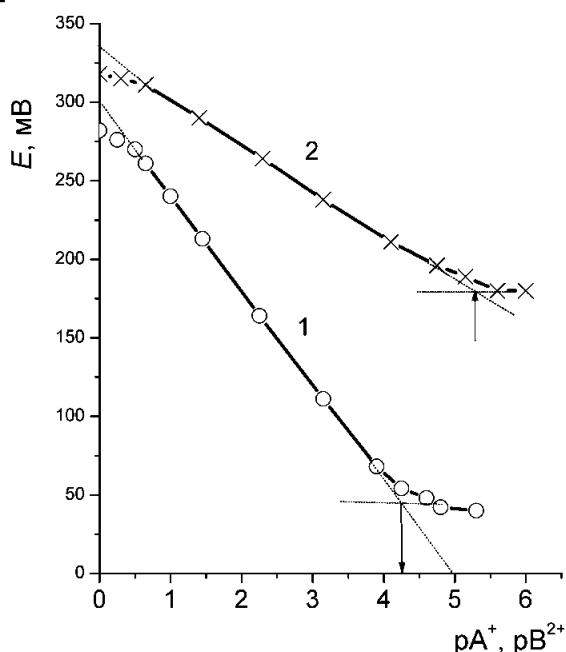


Рис. 7.3

Иллюстрация выполнимости уравнения Нернста для однозарядного (A^+ , 1) и двухзарядного (B^{2+} , 2) катионов и отклонений от него

Отклонения от линейности в области концентрированных по потенциалопределяющему иону растворах, как правило, вызваны проникновением в мембрану коиона (здесь — аниона). На подобных экспериментальных зависимостях подобные отклонения имеют место при построении подобных зависимостей по концентрациям потенциалопределяющих ионов вместо активностей. Отклонения от линейности этих зависимостей в области разбавленных растворов имеют несколько причин появления. Среди них важнейшей является влияние потенциалопределяющих ионов, образующихся в результате растворения (выщелачивания) мембраны. Существенным оказывается также влияние сопутствующих примесей, ионов H^+ (или OH^- в случае анионной функции ИСЭ), всегда присутствующих в водных растворах,

ионов фонового электролита. В разбавленных растворах эти влияния становятся соизмеримыми с влиянием потенциалопределяющих ионов A^+ или A^{2+} .

В качестве «рабочего» диапазона активностей (концентраций) для ИСЭ принимается область линейности его электродной функции. Нижняя граница этого диапазона соответствует абсциссе точки пересечения экстраполированного нернстовского участка электродной функции и экстраполированного плато, проявляющегося на кривой при полной потере чувствительности ИСЭ к ионам A^+ или A^{2+} (рис. 7.3).

Таким образом, «рабочий» диапазон ИСЭ может захватывать и часть нелинейного участка кривой до этой границы (погрешность определения в этой области существенно увеличивается).

7.2.2. ОЦЕНКА СЕЛЕКТИВНОСТИ ИСЭ

Как уже отмечалось, способность проявлять, например, A^+ -функцию в присутствии ионов B^+ количественно характеризуется потенциометрическим коэффициентом селективности $K_{A/B}^{сел}$ (формула (7.12)). Его значение обычно приводится в сертификате к любому серийно выпускаемому ИСЭ. ИЮПАК рекомендует два метода определения величины $K_{A/B}^{сел}$: (1) метод постоянной активности мешающего иона (Fixed Interference Method) (здесь $a_{B^+} = \text{const}$; активность A^+ определенным образом меняется), и (2) метод отдельных растворов (Separate Solution Method). Сущность каждого из них иллюстрируется рисунком 7.4. Для определенности при построении рисунка 7.4 заданы значения $a_{B^+} = \text{const} = 10^{-1}$ и 10^{-2} М и кривые рассчитаны по уравнению Никольского (7.12) с заданной величиной $K_{A/B}^{сел} = 10^{-2}$.

Метод 1. На рисунке 7.4 пунктирная линия 1 отвечает предполагаемой нернстовской зависимости E от $\text{p}a_A$ в интервале $\text{p}a_A$ от 0 до 5. Сплошными линиями показаны рассчитанные кривые (имитирующие экспериментальные). Видно, что в области высоких значений a_A электрод не реагирует на присутствие B^+ ($a_A \gg K_{A/B}^{сел} a_B$). При определенном соотношении a_A и a_B наступают отклонения от A^+ -функции, вызванные присутствием в растворе ионов B^+ , и затем кривые выходят на плато ($a_A \ll K_{A/B}^{сел} a_B$), ординаты которых отвечают B^+ -функции электрода (плато отстоят друг от друга по ординате на величину $9 \lg(10^{-1}/10^{-2}) = 19$). Плато проэкстраполированы к оси ординат. В точке пересечения с прямой 1 оба члена в скобках в уравнении (7.12) вносят одинаковый вклад в ЭДС, то есть абсцисса точки пересечения соответствует значению $\text{p}a_A$, при котором $a_A = K_{A/B}^{сел} a_B$ (стрелки a и b). В точках пересечения $\text{p}a_A - \text{p}a_B = \text{p}K_{A/B}^{сел}$ (здесь $4 - 2 = 3 - 1 = 2$, то есть $K_{A/B}^{сел} = 10^{-2}$, что соответствует начальным условиям).

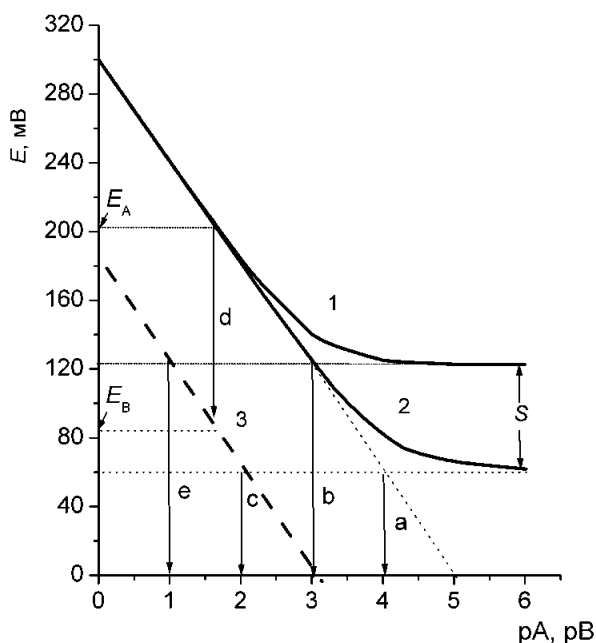


Рис. 7.4

Способы оценки коэффициентов селективности $K_{A/B}^{сел}$

Метод 2 рекомендован в двух вариантах. В первом варианте измеряют поочередно ЭДС ячейки с мембранным ИСЭ в растворе, содержащем A^+ (E_A) и не содержащем B^+ , и в растворе B^+ , не содержащем A^+ (E_B), при условии $a_A = a_B$. Тогда

$$pK_{A/B}^{\text{сел}} = (E_A - E_B)/\vartheta.$$

Во втором варианте метода 2 также производят измерения ЭДС в «чистых» растворах A^+ и B^+ , но в нескольких, с различными активностями, так, чтобы получить линейные участки зависимости $E - pa_A$ и $E - pa_B$ (градуировочные кривые), по которым находят значения pa_A и pa_B , при которых $E_A = E_B$. При этом $pK_{A/B}^{\text{сел}} = pa_A - pa_B$.

Метод 2 также проиллюстрирован на рисунке 7.4. Расчету по первому варианту соответствует вертикальная стрелка d , проведенная между точками на прямых 1 и 2, отвечающих выполнению A^+ и B^+ -функций, при $pa_A = pa_B$. Этим точкам отвечают значения E_A и E_B , расстояние между которыми надо поделить на ϑ , чтобы получить $pK_{A/B}^{\text{сел}}$ (здесь $118,32/59,16 = 2$). Поскольку прямые 1 и 2 параллельны, это значение получится для любых точек, отвечающих условию $pa_A = pa_B$.

Второй вариант метода 2 иллюстрируется точками пересечения продолжений плато с прямыми 1 и 2. Обе точки пересечения отвечают одинаковым потенциалам. Расстояния по оси абсцисс между стрелками a и c , b и d равны $2 = pK_{A/B}^{\text{сел}}$.

Оба рекомендованных метода и иллюстрирующий их рисунок 7.4 относятся к идеализированным случаям, когда зависимости $E - pa_i$ для всех ионов J^{Z_i} подчиняются уравнению Нернста с теоретическим коэффициентом наклона ϑ/z_i , то есть когда выполняется уравнение Никольского. Коэффициент наклона S для электродных функций реальных ИСЭ, как правило, несколько меньше ϑ/z_i , причем для разных, даже одноименных, ионов одного типа — по-разному, так что прямые могут быть не параллельными. Соответствие уравнению Нернста основного потенциалопределяющего иона не означает, что та же зависимость имеет место и для мешающего иона. Область перехода от электродной функции одного иона к функции другого часто бывает более растянутой (на 2 порядка и более), чем это следует из уравнения Никольского. Все это ограничивает область применения описанных методов оценки $K_{A/B}^{\text{сел}}$ и значимость самой этой величины. К тому же даже для одного и того же электрода она не является постоянной, а зависит от области концентраций, времени функционирования ИСЭ и других факторов. Все это должно приниматься во внимание при априорной оценке селективности на основании значений $K_{A/B}^{\text{сел}}$.

В качестве альтернативной характеристики селективности ИСЭ рекомендуется указывать отношения концентраций основного и мешающего иона, при которых начинают наблюдаться отклонения от функции основного иона с заданным значением отклонений (в мВ), соизмеримым с точностью потенциометрических измерений.

7.2.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕМБРАННЫХ ИСЭ

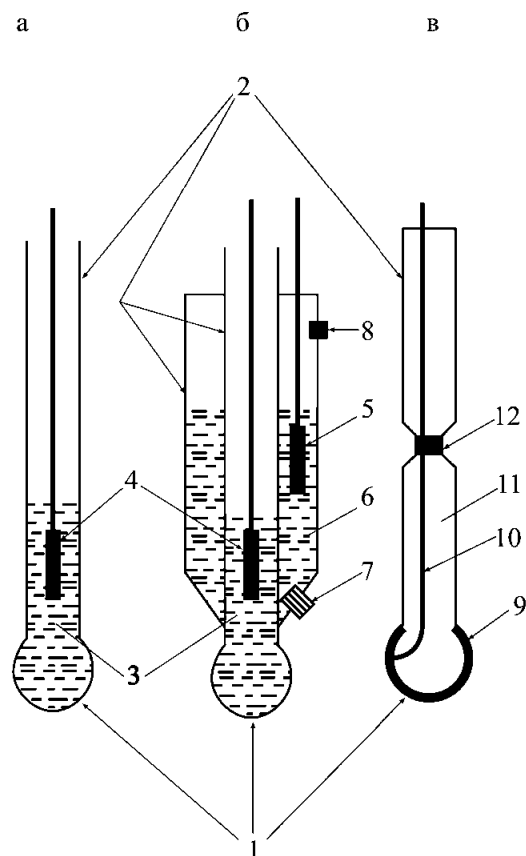
ИСЭ различаются по агрегатному состоянию мембран (Мб) — твердые (кристаллические и стеклянные) или жидкие (пластифицированные); по свойствам электродно-активного вещества (ЭАВ); по устройству внутренней системы перехода от ионной проводимости Мб к электронной проводимости токоотвода (жидкий или твердый контакт).

ИСЭ с твердыми (стеклянными и кристаллическими) мембранами. Твердые Мб в зависимости от их структуры делятся на стеклянные и кристалли-

Рис. 7.5

Примеры конструкций стеклянных электродов для измерения pH:

а — «классический» СтЭ; *б* — комбинированный СтЭ; *в* — СтЭ с обратимым твердым контактом на основе сплава. 1 — стеклянная чувствительная мембрана (шарик); 2 — корпус (горловина) из изолирующего стекла; 3 — внутренний буферный раствор, содержащий ион (например, Cl^-), потенциалопределяющий для внутреннего электрода сравнения 4; 4 — внутренний электрод сравнения (например, $\text{Ag}|\text{AgCl}$); 5 — внешний электрод сравнения (например, $\text{Ag}|\text{AgCl}$); 6 — раствор равнопроводящего электролита (например, 3,5 М KCl); 7 — пористая диафрагма; 8 — отверстие с пробкой для пополнения расходуемого раствора равнопроводящего электролита; 9 — сплав (например, LiSn для литиевого электродного стекла); 10 — электронный проводник (например, нихром); 11 — вакуум; 12 — вакуум-плотный спай.



ческие. Типичным представителем ИСЭ со стеклянными Мб является стеклянный электрод (СтЭ) — прообраз всех мембранных ИСЭ, который за 100 лет своего существования (с 1906 г.) стал наиболее востребованным инструментом в потенциометрии.

Стеклянный электрод. Чаще всего СтЭ представляет собой трубку с Мб в форме шарика из специального натриево- или литиевосиликатного стекла, выдуваемого на конце трубки (рис. 7.5а). Трубка, выполненная из стекла большей, чем шарик, толщины, обладает гораздо большим (не менее чем на 3 порядка) удельным сопротивлением, чем стекло шарика. Внутри помещается раствор и электрод сравнения; система герметизируется.

Имеются варианты конструкций СтЭ: вместо шарика — плоская мембрана (для измерений плоских pH объектов — кожи, бумаги — или растворов в малых объемах); копьё (для измерений pH внутри объектов анализа: в биологических средах, почве, овощах, мясе и т. п.). Специально для анализа в потоке предложена конструкция мембранного электрода с чувствительным элементом в виде тонкостенного капилляра из электродного стекла (исследуемый раствор протекает внутри него, система сравнения расположена снаружи).

В настоящее время ведущими приборостроительными фирмами выпускаются комбинированные СтЭ, совмещающие в одном корпусе индикаторный электрод и электрод сравнения (рис. 7.5б).

Решением проблемы перехода от ионной проводимости в стекле к электронной проводимости металлических токоотводов явилось создание обратимых твердых контактов на основе сплавов щелочного металла Me, одноименного с ионом металла Me^+ в стекле, с нещелочным металлом: сплавы $\text{Li}(\text{Ga})$, $\text{Li}(\text{Sn})$; $\text{Na}(\text{Sn})$; для литий- и натрийсодержащих стекол соответственно (рис. 7.5в). От влаги воздуха сплавы защищены вакуумированием внутреннего объема СтЭ с твердым контактом. На границе стекла и сплава устанавливается равновесие реакции Me^+ (стекло) + e^- (сплав) \rightleftharpoons Me (сплав), как в электроде первого рода. Между сплавом и металлическим проводником с электронной проводимостью (Cu) устанавливается равновесие по электронам. Разработанные СтЭ обладают рядом преимуществ по сравнению с «обычными» СтЭ с жидкостным контактом. Среди них: высокая вос-

производительность потенциалов и стабильность значений E° и S внутри одной партии СтЭ; увеличение времени службы СтЭ по сравнению с обычными; более широкая температурная область применения: ниже точки замерзания и выше точки кипения водных растворов; возможность стерилизации при высоких температурах в случае медицинского использования; более короткое время релаксации после скачка температуры; большая механическая прочность, возможность работать в любом положении и в невесомости; отсутствие потребности в драгоценных металлах.

Твердый контакт придает СтЭ и определенные недостатки: некоторое увеличение электрического сопротивления, высокие значения E° , не вписывающиеся в шкалы стандартных измерительных приборов. Эти недостатки легкопреодолимы и вполне окупаются достоинствами СтЭ с твердым контактом.

Наиболее известны и распространены СтЭ с H^+ -функцией рН-СтЭ. Для изготовления мембран рН-СтЭ используются щелочносиликатные стекла систем $Me_2O - \Sigma R_xO_y - SiO_2$, где $Me = Na$ или Li ; $R = Cs, Ca, Ba, La, Nd$ или другие модификаторы кремнекислородной сетки стекла. Главной характеристикой рН-СтЭ является интервал рН, в котором для него выполняется уравнение Нернста. Этот интервал зависит от состава электродного стекла. Функционирование рН-СтЭ в интервале от 0 до 13–14 характеризует их уникально высокую селективность (специфичность) к ионам H^+ в присутствии ионов щелочных металлов M^+ . $K_{H/M}^{сел}$ составляет величину для рН-СтЭ порядка $10^{-12} - 10^{-16}$.

На начальном этапе все стеклянные Мб делались очень тонкостенными — из-за высокого удельного сопротивления применяющегося в то время повсеместно электродного стекла, что ограничивало их применение в основном в лабораторных условиях. С прогрессом электроники и в разработке составов электродных стекол стало возможным делать более прочные Мб, и тогда СтЭ стали широко применяться для контроля и измерения рН в промышленности. Мембраны современных рН-СтЭ делаются из литиевосиликатных стекол, обладающих меньшим удельным сопротивлением.

Разработаны и применяются также СтЭ с M^+ -функциями — рМ-СтЭ ($M^+ = Na^+, K^+, NH_4^+, Li^+, Ag^+$). Стекла для рМ-СтЭ содержат $R = Al, B$ — сеткообразователи, изоморфно замещающие часть Si в кремнекислородной матрице.

В отличие от рН-СтЭ, рМ-СтЭ проявляют H^+ -функцию только в сильноокислых растворах; в слабоокислых растворах наблюдаются отклонения от нее, и полный переход к M^+ -функции происходит при $\geq pM + 3$. При этом условии начинают проявляться различия в селективности к ионам в ряду M^+ , характеризующиеся величиной $K_{M'/M}^{сел}$. Наибольшее распространение в настоящее время получили СтЭ с селективной Na^+ -функцией (рNa-СтЭ), являющиеся важным средством химико-технологического контроля водных сред в тепловой и атомной энергетике.

ИСЭ с кристаллическими мембранами. Мембраны для ИСЭ из кристаллических материалов делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные изготавливают из монокристаллов или однородной смеси поликристаллов. Материал гомогенных Мб фактически и является ЭАВ. Гетерогенные дополнительно содержат связующий материал, обеспечивающий технологическую возможность изготовления мембран в форме тонких пластин. Выбор кристаллических материалов для изготовления Мб ИСЭ определяется их способностью реагировать на изменение концентрации входящих в их состав ионов в контактирующих с этими материалами растворах. Наряду с этим необходимым условием является наличие сравнительно высокой ионной проводимости и низкой растворимости в водных растворах при сравнительно больших скоростях (токах) обмена одноименными ионами на границе Мб/раствор.

Гомогенные твердые Мб могут быть монокристаллическими и поликристаллическими. Из ИСЭ с монокристаллическими Мб наиболее широкое применение нашли F⁻-селективные электроды с Мб из LaF₃ с небольшими (~2%) добавками EuF₂ или CaF₂ для повышения проводимости Мб по ионам F⁻. Лантанфторидные ИСЭ являются наиболее селективными из всех известных электродов с кристаллическими мембранами. Основным мешающим ионом является OH⁻. Верхняя граница диапазона растворов, в которых они могут применяться, составляет 8–9 рН. При рН < 4 образуются HF₂⁻ и HF, к которым электрод нечувствителен. Оптимальным является диапазон рН 5–5,5. F⁻-ИСЭ с Мб из LaF₃ — второй из ИСЭ (после рН-СтЭ) по числу и разнообразию аналитических применений: в экологии, при контроле качества питьевой воды, продуктов питания и т. д.

Помимо лантанфторидных, предлагались и выпускались другие ИСЭ с Мб из монокристаллов: Ag₂S (моноклинная β-форма с проводимостью по ионам Ag⁺), AgX (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻), CuSe, — но они не получили распространения из-за трудности выращивания монокристаллов, их невысокой механической прочности, светочувствительности (AgX) и др.

Чаще всего изготавливаются ИСЭ с Мб из поликристаллических материалов. В частности, по своим электродным характеристикам лантанфторидным электродам с монокристаллическими Мб практически не уступают их поликристаллические аналоги, которые благодаря меньшей себестоимости изготовления практически вытеснили первые. Из других ИСЭ этого типа наибольшее распространение получили ИСЭ с Мб из монокристаллического или поликристаллического Ag₂S, обратимые как к ионам S²⁻, так и к Ag⁺ в широком диапазоне их концентраций (для Ag⁺ — в интервале рН 2–9, для S²⁻ — рН 13–14). Однородная смесь поликристаллов Ag₂S + AgX (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻), Ag₂S + MeS (Me²⁺ = Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺), получаемая соосаждением этих солей из раствора, после прессования и спекания используется в Мб ИСЭ, обратимых соответственно к S²⁻ и галогенид-ионам X⁻ или ионам Ag⁺ и Me²⁺, образующим с S²⁻ труднорастворимые соединения. Поскольку K_s(Ag₂S) на десятки порядков меньше, чем у любого из AgX или MeS (кроме HgS), сульфид серебра можно считать инертной матрицей. По способу получения смеси (соосаждение) подобные мембраны можно условно считать гомогенными. Все ИСЭ с этими мембранами, как и с мембранами из одного Ag₂S, высокоселективны к ионам Ag⁺ и S²⁻. Диффузионный потенциал в такой мембране не возникает, и коэффициент селективности представляет собой отношение K_s галогенидов серебра или сульфидов конкурирующих ионов. Чем меньше K_{sAgX}/K_{sAgX} или K_{sMeS}/K_{sMeS}, тем меньше K_{X'/X}^{сел} или K_{Me'/Me}^{сел}. По этой же схеме устроены мембраны с селенидами вместо сульфидов и/или ртутью вместо серебра.

Вариантом ИСЭ с сульфидсодержащими поликристаллическими мембранами являются ИСЭ с мембранами из халькогенидных стекол, где стеклообразователем является As₂S₃ или As₂Se₃, а ЭАВ — те же AgX или MeS.

Гетерогенные Мб в качестве ЭАВ содержат практически те же поликристаллы, что и гомогенные Мб. В качестве инертной матрицы в разное время использовались парафин, полистирол, силиконовая резина, эпоксидная смола, поливинилхлорид (ПВХ). Добавка инертного связующего упрощает технологию изготовления мембран, но в результате увеличивается их электрическое сопротивление и ухудшается стабильность электродных характеристик. Поэтому в настоящее время при одном и том же составе ЭАВ более распространены ИСЭ с твердыми гомогенными мембранами, чем с гетерогенными. Последние создаются в тех случаях, когда отсутствует возможность изготовления их гомогенных аналогов.

ИСЭ с пластифицированными полимерными мембранами (ППМб). ППМб являются частным случаем жидких мембран, представляющих собой раствор ЭАВ в несмешивающемся с водой органическом растворителе. Они представляют собой полимерную пленку (чаще всего ПВХ), набухшую в растворе ЭАВ. В этой системе полимер выполняет функцию твердофазного носителя материала мембраны, не оказывающего влияния на его электродные свойства. Необходимость в таком носителе вызывается техническими проблемами реализации гальванической ячейки с жидкой мембраной. Широко вошедший в аналитический обиход термин «пластифицированные мембраны» является неадекватным, так как пластификация подразумевает придание полимеру эластичности, а здесь речь идет о близкой к противоположной задаче — лишению жидкости одного из основных свойств жидкого состояния — текучести. Поскольку эта неадекватность несущественна для смыслового содержания термина «пластифицированная мембрана» для характеристики мембран на основе жидких ЭАВ, смысла в его пересмотре нет.

Повышенный интерес к ППМб объясняется практически неограниченным выбором жидких ЭАВ. Выделяется два основных класса ЭАВ, применяемых для изготовления ППМб: (1) жидкие ионообменники (катиониты и аниониты) и (2) нейтральные переносчики (ионофоры).

ЭАВ класса 1 — жидкие ионообменники содержат гидрофобные анионы R^- или катионы R^+ , образующие с противоионами, соответственно, A^+ , B^+ или X^- , Y^- , соединения (соли, ионные пары) AR , BR или XR , YR , как и R^\pm , подвижные в мембране и способные в различной степени диссоциировать. Учитывая гидрофобность R^\pm , через границу мембраны с водным раствором заряд переносится только противоионами.

Если перенос заряда через межфазную границу определяется только противоионами A^+ , то для ИСЭ с такой мембраной будет выполняться уравнение Нернста в определенном диапазоне концентраций A^+ , определяемом прочностью AR и его коэффициентом распределения между раствором и растворителем-пластификатором. В разбавленных по A^+ растворах, когда C_A станет соизмеримой с той концентрацией A^+ , которая образуется в результате диссоциации AR , переходящего в раствор, потенциал ИСЭ перестает зависеть от C_A (см. рис. 7.3), подобно тому, как он лимитируется растворимостью малорастворимой соли, являющейся ЭАВ в твердой Мб.

ЭДС ячеек с ППМб подчиняются всем версиям уравнения Никольского ((7.12) и др.).

ЭАВ класса 2 — нейтральные переносчики (синонимы — ионофоры, мембранно-активные комплексоны, нейтральные лиганды L) обладают широкими возможностями для создания мембранных ИСЭ, обратимых главным образом к катионам различного типа. Входящие в этот класс гидрофобные (липофильные) ЭАВ циклического или ациклического строения, обладающие полярными группами (эфирными, сложноэфирными, амидными и т. д.), способны образовывать комплексы с катионами (или анионами), приобретающие заряд этого иона.

Основные принципы выбора ионофоров были сформулированы Симоном:

1. Полидентатный ациклический лиганд (или лиганды), как и циклический нейтральный переносчик, должен иметь состоящую из полярных групп жесткую полость. Размер полости должен соответствовать размеру определяемого катиона. Неполярные группировки при этом образуют внешнюю оболочку координационной сферы комплекса.

2. При координации ионов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве координирующих групп более предпочтительны атомы кислорода. Атомам азота присущи нежелательные эффекты протонизации.

3. Координирующие группы должны располагаться в структуре лиганда таким образом, чтобы при комплексообразовании с ионом металла образовывался пятичленный цикл (так называемое «правило Пфейфера»).

4. Для достижения максимальной избирательности ИСЭ к двухзарядным ионам окружение иона металла в комплексе должно быть как можно более «тонким».

5. Устойчивость комплекса достигается за счет повышения дипольных моментов полярных групп ионофора. Координирующие группы с высоким дипольным моментом предпочтительнее для переноса двухзарядных ионов.

Рассмотрим некоторые примеры соединений: ионообменников и ионофоров.

За последние годы появилось сравнительно большое число жидких ионообменников различного типа, пригодных для получения ИСЭ, селективных к разным катионам и анионам.

Заряд комплекса частично компенсируется экстрагируемыми из раствора вместе с A^+ анионами X^- , частично — имеющимися в Мб частицами Z^- (это могут быть примеси анионного характера, а также ионы OH^- из воды, окклюзированной мембраной) с образованием нейтральных соединений типа $ALX + ALZ$. Теоретически и экспериментально показано, что подвижности анионов X^- и Z^- в Мб гораздо ниже подвижностей положительно заряженных комплексов.

Вероятность образования соединений типа ALX увеличивается по мере увеличения ионных радиусов X^- и соответствующего уменьшения энергии их гидратации (увеличения гидрофобности). Образование подобных соединений подтверждается, в частности, появлением анионной функции ИСЭ этого типа. Так, в растворах калиевых солей SCN^- , ClO_4^- , $C_6H_2(NO_2)_3O^-$ (пикрат) даже лучший из K^+ -селективных ИСЭ (с Мб, содержащей валиномицин) проявляет наряду с K^+ -функцией анионную функцию. Для оценки влияния гидрофобного иона Y^- на A^+ -функцию В. Морфом предложено уравнение:

$$E = \text{const} - 9 \lg(a_Y + K_{A/Y}^{\text{сел}} / a_A).$$

Селективность ИСЭ с Мб, содержащими ионофоры, к одинаковым потенциалопределяющим ионам выше, чем у ИСЭ с Мб, содержащими жидкие иониты — благодаря высокой селективности комплексообразования. Для оценки возможности практического применения ИСЭ с ППМб достаточно экспериментальной оценки $K_{A/B}^{\text{сел}}$ или указания критической концентрации мешающего иона.

ИСЭ с твердым контактом. Последний из уже упоминавшихся классификационных признаков ИСЭ — тип контакта с мембраной, обеспечивающего переход от ионной проводимости к электронной.

Ряд характеристик ИСЭ, таких как время жизни, механическая прочность, стабильность потенциалов, удается значительно улучшить, применяя обратимый твердый контакт к Мб, о чем уже говорилось применительно к СтЭ. Им обеспечивается, как и в случае обычных «жидких» контактов (см. ячейку на рис. 7.2), обратимый переход от ионной проводимости Мб к электронной проводимости металлического проводника, то есть установление равновесия процессов, происходящих с участием как ионов (на границе Мб/раствор), так и ионов и электронов на границе Мб/контактная фаза со смешанной (ионной и электронной) проводимостью. Общим решением при выборе составов контактирующих фаз для ИСЭ с кристаллическими

мембранами являются смеси порошков металлов и солей, в которые входят потенциалопределяющие ионы. Так, в случае твердой Мб с матрицей из Ag_2S и ЭАВ AgX в качестве контактной фазы используется смесь порошка чистого AgX с мелкодисперсным серебром, в котором постепенно увеличивается доля последнего вплоть до чистого металла. Для контакта с монокристаллической Мб из LaF_3 используется отвержденный компаунд, содержащий мелкодисперсное серебро и AgF . В случае ППМб наибольшее применение нашли два решения. Первое предполагает переход от ионной проводимости пластифицированной Мб к ионной проводимости стекла с последующей реализацией токоотвода по известной для стеклянных ИСЭ схеме. Например, ПВХ мембрану K^+ -ИСЭ, содержащую валиномицин, наносят на шарик или плоскую мембрану катион-селективного СтЭ, предварительно гидрофобизированного и переведенного в K^{++} -форму.

Вторым более общим решением является использование в качестве основного компонента контактной фазы электронообменников (ЭО). Типичная схема — в ПВХ Мб K^+ - или NH_4^+ -ИСЭ, содержащие соответствующий ионофор (см. 7.2.3), вводится смесь электронообменной смолы (редоксит ЭО-7) с хинон-гидрохиноновыми группами и катионита КУ-2 в K^+ - или NH_4^+ -форме. Мб наносится на графит.

Предложены также ИСЭ с твердым контактом, в которых принцип обратимости нарушается или выполняется частично. Таковы Селектроды Ружички, где порошок ЭАВ (AgS , AgX) втирается в торец стержня из гидрофобизированного фторопластом графита — электронного проводника. Стержень заключается во фторопластовую трубку, с другого конца в него ввинчивается металлический проводник.

Другой пример — ИСЭ типа «покрытая проволока». Платиновую или даже медную проволоку обмакивают несколько раз в «мембранный коктейль» — смесь компонентов, необходимых для приготовления ПВХ мембраны, — и каждый раз дают испариться растворителю. Неплохие результаты получены для Cl^- - и Br^- -селективных ИСЭ, Мб которых формировались прямо на хлор- и бромсеребряных электродах.

Характеристики ИСЭ такого типа хуже, чем у ИСЭ с обратимым жидким или твердым контактом, но они удобны при титровании, а также при необходимости миниатюризации электрода.

7.2.4. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ МЕМБРАНЫ

Основные мешающие ионы могут быть достаточно просто определены, если известен состав мембраны. Это может быть очень просто показано на примере твердых мембран. Так, для мембран на основе силикатных стекол основным мешающим ионом будет F^- , который взаимодействует с кремнием, входящим в состав стекла. Это приводит к коррозии мембраны и потере селективности. Другой случай — это образование на поверхности электрода более трудно растворимых солей. Наиболее характерным примером может служить сульфид-ион, который мешает определению хлорид-иона с помощью электрода с мембраной на основе AgCl . В присутствии S^{2-} на поверхности мембраны образуется Ag_2S , существенно менее растворимый, чем AgCl .

Изменение состава мембраны также приводит к потере селективности. Третий случай — это присутствие в растворе веществ, способных образовывать комплексы

ные соединения с ионами, входящими в состав мембраны. Так, для мембран на основе галогенидов серебра мешающими ионами будут ионы аммония, цианид-ионы, а для фторидного электрода — Al^{3+} и Fe^{3+} .

7.2.5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННЫХ ИСЭ

Важнейшими характеристиками ИСЭ, определяющими возможность получения с их помощью аналитической информации, наряду с уже отмечавшимися диапазонами линейности электродной функции и коэффициентами селективности, являются предел обнаружения, время отклика, диапазон рабочих температур и время жизни.

Предел обнаружения ИСЭ. Согласно рекомендациям ИЮПАК, пределом обнаружения принято считать концентрацию, в 2 раза превышающую сигнал фона (шума). В категориях ионометрии — это концентрация, определяемая по экстраполированному линейному участку градуировочного графика с ошибкой 100%. Аналитический сигнал складывается из:

$$E_{\text{по}} = E^0 + 0,059/n \cdot \lg 2C = E^0 + 0,059/n \cdot \lg C + (0,059/n) \cdot \lg 2,$$

то есть $E_{\text{по}} = E_{\text{теор}} + 0,018/n$, где $E_{\text{теор}}$ — экстраполированная величина потенциала.

Однако в аналитической практике, когда необходимо получить результат с заданной погрешностью (например, 10%), вводится понятие нижней границы рабочего диапазона градуировочного графика $E_{\text{теор}} + 0,059/n \cdot \lg 1,1$.

Для электродов с кристаллическими мембранами предел обнаружения связан с собственной растворимостью солей. Так, для AgCl , характеризующимся ПР на уровне 10^{-10} , у поверхности электрода будет находиться 10^{-5} М хлорид-ионов. Это означает, что предел обнаружения хлорид-ионов также будет 10^{-5} М.

Время отклика ИСЭ. Время отклика (*response time*) t_R — это время, за которое потенциал ИСЭ приобретает новое равновесное или стационарное значение после резкой смены концентрации определяемого иона. Время отклика зависит от типа ИСЭ, присутствия мешающих ионов, температуры, разности концентраций, для которых фиксируется скачок потенциала, и направления изменения концентрации. Как правило, в более концентрированных растворах и при переходе от более разбавленного к более концентрированному раствору t_R меньше, чем в противоположных случаях перехода от концентрированных растворов к разбавленным. На t_R влияют также условия предварительной обработки ИСЭ и перемешивание или течение раствора, поэтому для характеристики времен отклика всегда необходимо указывать, при каком концентрационном скачке и в каких условиях измерений получено то или иное значение t_R .

Обычно при средних и высоких концентрациях время отклика ИСЭ с твердыми Мб составляет секунды, а для ИСЭ с ППМб — десятки секунд, достигая нескольких минут в сильно разбавленных растворах. Дополнительным условием определения t_R является значение потенциала после скачка концентрации, которое принимается за стационарное, например, изменяющееся не более чем на 1 мВ за 2 мин. Существуют и другие условно принимаемые в качестве характеристики ИСЭ значения времен отклика. Например, t_R характеризуется как t_{90} или t_{95} , то есть время, за которое разность потенциалов между начальным и конечным стационарным значением составляет 90 или 95% от последнего. Иногда задается время, за которое потенциал не доходит до стационарного значения на заданную величину

(например, 1 мВ), или время достижения определенной величины наклона зависимости dE/dt .

Для работы в проточных системах, при серийных анализах множества проб с использованием автоматизированных и компьютеризированных приборов, например, современных титраторов или иономеров, требуется знание зависимости потенциала от времени, либо эмпирической, либо теоретической. Последнее связано с изучением механизма функционирования ИСЭ с тем или иным типом мембраны.

При выводе теоретической зависимости рассматривается следующая последовательность процессов, протекающих во времени: (1) диффузия потенциалопределяющего иона через неподвижный (неперемешиваемый, диффузионный) слой жидкости вблизи мембраны; (2) скорость процесса переноса заряда через границу Мб/раствор (заряджение двойного слоя); (3) скорость обмена определяемого и мешающих ионов (если есть); (4) диффузия определяемого иона в Мб или (5) ионная взаимодиффузия в Мб, приводящая к возникновению внутримембранного диффузионного потенциала. Каждый из упомянутых процессов характеризуется своим характеристическим временем τ .

Для большинства ИСЭ наибольший вклад в скачок потенциала после смены раствора вносит процесс (1), экспоненциальный по характеру. Его характеристическое время $\tau = \Delta/2D$, где Δ — толщина неперемешиваемого диффузионного слоя, D — коэффициент диффузии иона в растворе. Поскольку обычно Δ порядка 0,1–0,01 мкм, D — порядка 10^{-5} см²/с, τ составляет величину в интервале 0,1–1 с. Для уменьшения времени отклика применяют перемешивание раствора. Другие процессы, оказывающие влияние на t_R , труднее поддаются теоретическому анализу, поэтому чаще предпочтение отдают эмпирическим зависимостям. Так, суммарный процесс изменения электродного потенциала во времени описывается полуэмпирическим уравнением

$$E(t) = E_H + (E_K - E_H) \exp(-kt),$$

где E_K и E_H — конечное и начальное значения потенциала (ЭДС), k — эмпирическая постоянная, равная $1/\tau'$; здесь τ' — некоторое усредненное характеристическое время.

Иногда (например для ИСЭ с мембраной из LaF_3) экспериментальный ход зависимости $E(t)$ лучше передается уравнением гиперболического типа:

$$E(t) = E_H + (E_K - E_H) kt/(1 + kt).$$

Используя эти закономерности, с помощью компьютера можно по начальному ходу зависимости $E(t)$ вычислить E_K , не дожидаясь его установления.

Температурный диапазон. Стекланные электроды и ИСЭ с твердыми Мб могут применяться в достаточно широком диапазоне температуры (до 100°C, причем в случае нестеклянных мембран часто лимитирующими являются свойства материала корпуса, компаунда, а в случае гетерогенных мембран — связующего материала). Особенно велик этот диапазон у СтЭ с твердым контактом — от 0 до 250°C. Области применения ИСЭ с ППМб ограничены температурами $25 \pm 25^\circ\text{C}$. Ограничения связаны с термической неустойчивостью полимерной матрицы, корпуса ИСЭ, а также испарением растворителя и ЭАВ.

Параметрами ИСЭ, зависящими от температуры, являются E^0 , коэффициенты активности ионов, $K_{\text{А/В}}^{\text{сел}}$, $\Delta\phi_D$ и фактор Нернста \mathcal{Q} . Если в ячейке электроды сравнения одинаковы, влияние мешающего иона и изменение $\Delta\phi_D$ малы, тогда dE/dT

определяется в основном величиной $d\vartheta/dT = 0,1984$ мВ. В современных рН-метрах-иономерах предусмотрена автоматическая температурная компенсация в расчете на эту величину.

Стеклянные электроды для измерения рН характеризуются так называемой изопотенциальной точкой или областью (указывается в сертификате СтЭ). Если градуировочные прямые (см. далее) получать при разных температурах, будет получен пучок таких прямых (изотерм), пересекающихся приблизительно в одной точке. Это и есть изопотенциальная точка, характеризуемая координатами $pH_{\text{изо}}$ и $E_{\text{изо}}$. Положение этой точки определяется величиной рН внутреннего раствора СтЭ. Удобно, когда $pH_{\text{изо}}$ лежит в области, в которой производятся измерения. В этом случае ошибка, связанная с различием температур рабочих и градуировочных растворов, будет наименьшая.

Дрейф потенциала и время жизни ИСЭ. При проведении измерений в одних и тех же условиях наблюдается изменение величины ЭДС — дрейф, достигающий нескольких милливольт за сутки, обусловленный изменениями состояния поверхности мембраны, вызванными вымыванием ЭАВ. С этой же причиной, в основном, связано и время жизни ИСЭ. Для ИСЭ с ППМб оно составляет от нескольких месяцев до года, в зависимости от величины коэффициента распределения ЭАВ между водой и пластификатором и давлением паров органического растворителя ЭАВ. Время жизни ИСЭ со стеклянными и другими твердыми мембранами существенно больше, но у некоторых из них приходится периодически обновлять поверхность Мб путем травления или мягкого шлифования.

Во всех случаях важным фактором являются условия хранения ИСЭ. Их желательно хранить без контакта с растворами, электроды с ППМб — в герметичной упаковке.

7.3. РАЗНОВИДНОСТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

7.3.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

В наиболее общем случае потенциометрические методы анализа основаны на измерении ЭДС потенциометрической ячейки, состоящей из **индикаторного электрода**, равновесный потенциал которого функционально связан уравнением Пернста с активностью определяемых ионов, и **электрода сравнения**, потенциал которого в условиях выполнения анализа остается неизменным. При этом в зависимости от природы электродной реакции на индикаторном электроде в рамках потенциометрических методов выделяются два параллельно развивающихся направления: ионометрия и редоксиметрия.

В том и другом случае потенциометрические методы анализа подразделяются на «прямую» и «косвенную» потенциометрию. В прямой потенциометрии аналитическим сигналом, по величине которого определяется концентрация аналита, служит потенциал индикаторного электрода (ЭДС потенциометрической ячейки). В косвенной потенциометрии или в потенциометрическом титровании измеряемая величина потенциала индикаторного электрода позволяет отслеживать изменение концентрации аналита или титранта и фиксировать КТТ, а в результате определять величину аналитического сигнала в титриметрии в размерности

объема титранта. Отсюда, как и в других вариантах «косвенных» методов, находит объяснение сам термин «косвенная» по отношению к этой разновидности потенциометрии.

7.3.2. ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

В этом варианте потенциометрических методов для определения аналитов используются стандартные аналитические процедуры построения градуировочного графика или метода добавок. То, что электродный потенциал является нернстовской функцией активности, а не концентрации иона, вносит определенные осложнения при определении концентрации. Для преодоления этих осложнений либо делаются различные допущения об ионных коэффициентах активности, о чем подробно будет сказано далее в связи с определением pH , либо во все стандартные и анализируемые растворы добавляется фоновый (индифферентный) электролит, обеспечивающий постоянную ионную силу раствора и, соответственно, постоянство коэффициентов активности в условиях потенциометрических измерений. Ионы фонового электролита должны быть такими и взяты в таких концентрациях, чтобы они не вступали в химическую реакцию и не образовывали соединений с определяемыми ионами, а также не являлись мешающими для данного индикаторного ИСЭ. В присутствии фонового электролита уравнения типа (7.11) преобразуются в

$$E_{яч} = E_0 + \frac{9}{z} \lg C_{A^{z+}} \text{ или } E_{яч} = E_0 - \frac{9}{z} \lg C_{X^{z-}},$$

а E_0 включает член $\pm(9/z_i) \lg \gamma_i$, где γ_i — постоянный коэффициент активности определяемого иона.

Градуировочный график в этом случае строится в координатах $E - pC_i$. В пределах выполнимости уравнения Нернста этот график представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом $S = \pm 9/z_i$. Функция считается нернстовской, если S отличается от теоретического значения $|9/z_i|$ в пределах 1–2 мВ. В противном случае говорят о субнернстовской ($S < |9/z_i|$) или гипернернстовской ($S > |9/z_i|$) функции. Если величина S устойчиво воспроизводится, такой ИСЭ можно использовать в прямой потенциометрии. Помимо поддержания постоянства коэффициентов активности, фоновый электролит может также выполнять другие функции: поддерживать постоянство pH на оптимальном для данного ИСЭ уровне или маскировать мешающие ионы. Например, при работе с F^- -селективным ИСЭ с мембраной из LaF_3 используют буферный раствор, в состав которого входит 1,2-диаминциклогексантауксусная кислота (ЦДТА), CH_3COOH , $NaCl$, цитрат аммония. Раствор такого состава позволяет поддерживать высокую ионную силу, pH в оптимальном диапазоне на уровне 5–5,5 и обеспечивает маскировку $Al(III)$ и $Fe(III)$, связывая их в цитратные комплексы.

Измерения ЭДС в прямой потенциометрии с точностью, большей, чем 1 мВ, без принятия специальных мер предосторожности (термостатирование, экранирование от электростатических влияний) не имеет смысла. Изменение температуры на $1^\circ C$ вызывает изменение 9 на $\sim 0,2$ мВ. Флюктуации $\Delta \varphi_d$ редко меньше 1 мВ. В то же время точность измерения ЭДС определяет точность результатов прямого потенциометрического анализа. Округленные значения относительных погрешностей определения концентраций $\Delta C_x/C$, %, рассчитанные по формуле $\Delta C/C = (10^{z\Delta E/9} - 1)100\%$ для однозарядного иона ($z = 1$) в зависимости от точности измерения ΔE составляют:

Точность измерения $\pm \Delta E$, мВ	0,1	0,5	1,0	2,0
Погрешность $\pm \Delta C_x / C$, %	0,4	2,0	4,0	8,0

Приведенные значения относительных погрешностей справедливы при всех значениях E . Для двухзарядного и трехзарядного ионов они будут соответственно вдвое и втрое больше. Из этого следует, что прямая потенциометрия с применением градуировочного графика не принадлежит к числу прецизионных аналитических методов, а для определения трехзарядных ионов ее лучше вообще не использовать.

Соответственно, она не представляет интереса как метод лабораторного анализа, когда предъявляются повышенные требования к точности результатов. При этом она является наилучшим методом для создания систем непрерывного контроля состава жидких и газообразных сред, когда важно оперативно зафиксировать факт и масштаб концентрационных изменений в контролируемой среде. При необходимости уточнения результата может быть отобрана специальная контрольная проба и выполнен ее анализ другим, более прецизионным методом, или также потенциометрически, но с созданием специальных условий для прецизионных измерений ЭДС.

Наиболее известной и часто применяемой разновидностью прямой потенциометрии является pH -метрия — измерение, контроль и регулирование в водных средах.

pH -метрия. Водородный показатель (*pondus Hydrogenii*, pH) введен Зеренсом (S.P.L. Sørensen, 1909) как $-\lg C_{H^+}$, им же — как $-\lg a_{H^+}$ (1924). Согласно рекомендациям ИЮПАК (2002),

$$pH = -\lg \frac{m_{H^+} \gamma_{H^+}}{m^0}, \quad (7.13)$$

где m — молярно-массовая концентрация (моляльность, моль/кг), γ — коэффициент активности ионов водорода (гидроксония, H_3O^+) в водных растворах, $m^0 = 1$ моль/кг — нормировочный коэффициент для получения под логарифмом безразмерной величины. Концентрационная шкала pH , предложенная Зеренсом (pC_H), до сих пор широко используется для приблизительной оценки кислотности разбавленных по ионам H_3O^+ растворов.

Определение ra_H по формуле (7.13) несет в себе термодинамическую неопределенность — невозможность экспериментального определения коэффициента активности индивидуального иона без дополнительных, нетермодинамических условий. Эти условия должны быть специально оговорены и приняты в масштабе страны или на международном уровне как стандартные. Они вырабатывались и развивались с момента введения понятия pC_H . Главной проблемой являлось обеспечение единства измерений pH на всех уровнях, количественная оценка неопределенностей, связанных как с понятием активности отдельного иона, так с погрешностями отдельных экспериментальных процедур. В настоящее время ответы на большинство вопросов можно найти в «Рекомендациях ИЮПАК «Измерение pH . Определения, стандарты и процедуры» (2002 г.). Главным в этих рекомендациях является набор первичных стандартных (эталонных) буферных растворов, ra_H которых точно определен на основе некоторого «первичного метода», включающего измерения ЭДС ячейки типа ячейки Харнеда (см. 7.1.6), заполненной указанными буферными растворами с добавками хлоридов, и расчет активности иона Cl^- по уравнению Дебая — Хюккеля (нетермодинамическое условие).

При потенциометрическом определении pH в качестве индикаторного на ион H^+ (H_3O^+) электрода используются: водородный, стеклянный, хингидронный или металлооксидный, потенциалы которых линейно зависят от pH раствора (в пределах выполнения их H^+ -функции). В повседневной аналитической практике предпочтение отдается стеклянным электродам. Значение pH анализируемого раствора (pH_x) связано с составляющими ЭДС потенциометрической ячейки уравнением:

$$pH_x = (E_{\text{инд}(H^+)}^0 - E_x - E_{\text{ср}} + \Delta\phi_D)/\vartheta, \quad (7.14)$$

где E_x — измеряемая ЭДС ячейки в растворе с pH_x ; $E_{\text{инд}(H^+)}^0$ — стандартный потенциал индикаторного на ионы H^+ электрода; $E_{\text{ср}}$ — потенциал электрода сравнения.

Учсть вклад всех членов, входящих в уравнение (7.14), возможно, сравнивая E_x с ЭДС ($E_{\text{ст}}$) той же ячейки, заполненной стандартным буферным раствором с наиболее близким к pH_x исследуемого раствора значением $pH_{\text{ст}}$. Тогда

$$pH_x = pH_{\text{ст}} - (E_{\text{ст}} - E_x + \Delta\phi_D)/\vartheta, \quad (7.15)$$

где $\Delta\phi_D = \Delta\phi_{D,x} - \Delta\phi_{D,\text{ст}}$ — остаточный диффузионный потенциал.

В случае (7.15), в отличие от (7.14), необходимость знания величин $E_{\text{инд}(H^+)}^0$ и $E_{\text{ср}}$ отпадает, но неопределенности, связанные с $\Delta\phi_D$, остаются, хотя при близких значениях ионной силы и pH исследуемого и стандартного растворов $\Delta\phi_D \rightarrow 0$ с большей вероятностью, чем $\Delta\phi_{D,x}$ и $\Delta\phi_{D,\text{ст}}$ по отдельности. Фактически эта схема измерений используется при определении pH с помощью pH -метра со стеклянным электродом, градуируемого по стандартным буферным растворам.

7.3.3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Основные понятия, закономерности и приемы титриметрии описаны в главе 2. В потенциометрическом титровании (ПТ) регистрируемым косвенным параметром аналитического процесса является потенциал $E_{\text{инд}}$ индикаторного электрода, точнее, ЭДС E потенциометрической ячейки, наблюдение за изменением величины которого позволяет определить величину аналитического сигнала в размерности объема добавленного титранта. Поскольку $E_{\text{инд}}$ и E являются логарифмическими функциями концентрации, кривые ПТ имеют вид, представленный на рисунке 2.2. Как аналитический метод, ПТ имеет преимущества перед прямой потенциометрией, так как позволяет определить именно концентрацию, а не активность аналита, и при этом, как все титриметрические методы, обеспечивает большую точность получаемых результатов и не требует предварительного построения градуировочного графика. Кроме того, менее жесткие требования предъявляются к индикаторным электродам, стабильности их характеристик, таких как $E_{\text{инд}}^0$ и S . Часто ИСЭ, непригодные для прямой потенциометрии, с успехом используются для ПТ. При достаточной селективности ИСЭ к какому-либо иону возможно определение его концентрации в присутствии мешающих ионов.

Все виды титрования, описанные в главе 2: кислотно-основное, комплексонометрическое, редоксметрическое, осадительное, — могут осуществляться в потенциометрическом варианте. Применяются те же способы титрования, то есть прямое, обратное и заместительное (косвенное) ПТ. Для кислотно-основного ПТ используются электроды, индикаторные на H^+ -ионы — стеклянный, металлооксидные; для редоксметрического ПТ — инертные (индифферентные): Pt, Au, стеклоуглерод и др. Для комплексонометрического и осадительного ПТ в настоя-

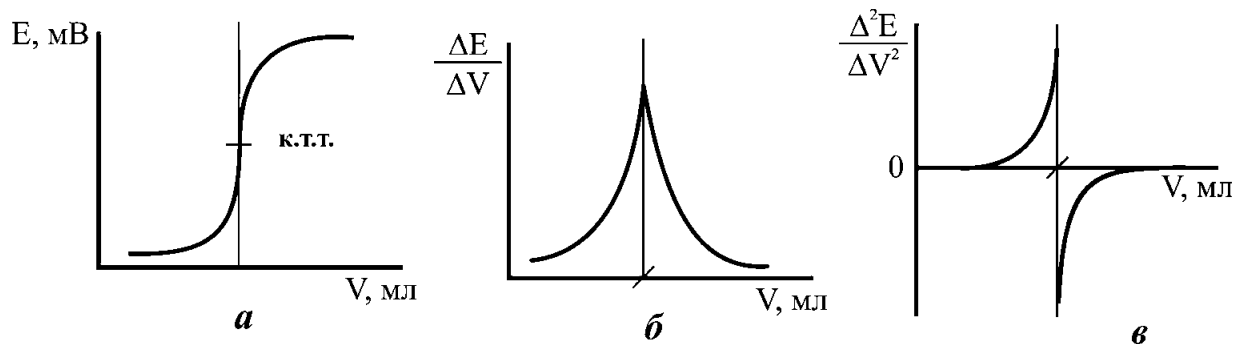


Рис. 7.6

Графические способы нахождения КТТ:

a — интегральная кривая; б — первая производная; в — вторая производная.

щее время используются мембранные ИСЭ, индикаторные на ионы, участвующие в реакции титрования.

При осуществлении ПТ можно измерить потенциал и, соответственно, рассчитать активность (концентрацию) потенциалоопределяющего иона в любой точке кривой титрования, как до, так и после ТЭ. Это открывает новые возможности, присущие как ПТ, так и некоторым другим инструментальным методам титрования, тем более что измерения потенциала вблизи ТЭ затруднены из-за малости концентраций как определяемого иона, так и иона-титранта.

Среди этих возможностей — прямое графическое определение КТТ по положению скачка или точки перегиба кривой $E - V$ (рис. 7.6a); положению экстремума на кривой $dE/dV - V$ (рис. 7.6б) или асимптоты кривых $d^2E/dV^2 - V$ (рис. 7.6в); а также линеаризацией одной или обеих ветвей кривых титрования с последующей экстраполяцией полученной прямой до ТЭ, лежащей на оси объемов, и др.

Одним из наиболее известных методов линеаризации является метод Грана. Метод основан на переводе уравнения Нернста в его концентрационном виде $E = E^0 + S \lg C_i$ в антилогарифмическую форму $10^{E/S} = 10^{E^0/S} C_i = k C_i$. Далее используется не концентрация потенциалоопределяющего иона, а обратно пропорциональный ей объем (с учетом стехиометрии и константы равновесия химической реакции, происходящей при титровании). Для различных видов титрования функции Грана Γ различны (см. табл. 7.1).

Значения Γ откладываются по оси ординат. Абсциссой служит объем добавляемого титранта V (V_0 — исходный объем титруемого раствора). Пересечение экстраполированной прямой $\Gamma - V$ с осью V дает эквивалентный объем титранта V_s , соответствующий ТЭ (рис. 7.7).

Линеаризация зависимостей повышает точность определения, поскольку в этом случае точность определения эквивалентного объема при титровании не зависит от асимметрии кривых титрования.

Недостатки метода Грана проявляются вследствие отклонений значений коэффициента S от теоретического и их непостоянства. Кроме того, непостоян-

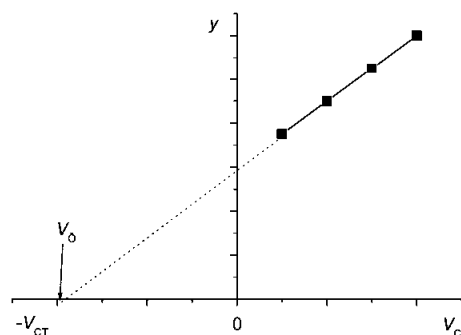


Рис. 7.7

Обработка по Грану данных, полученных методом многократных добавок

Функции Грана при различных видах титрования

Вид титрования		Функция Грана Г	
Аналит	Титрант	До ТЭ	После ТЭ
Кислотно-основное			
Сильная кислота	Сильное основание	$\frac{(V_0 + V)10^{E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{-pH}]}$	$\frac{(V_0 + V)10^{E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{-pH}]}$
Слабая кислота НА	Сильное основание	$\frac{V \cdot 10^{E/S}}{[V \cdot 10^{-pH}]}$	$\frac{(V_0^0 + V)10^{-E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{pH}]}$
Слабое основание ВОН	Сильная кислота	$\frac{(V_0 + V)10^{E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{-pH}]}$	$\frac{V \cdot 10^{E/S}}{[V \cdot 10^{pH}]}$
Осадительное $x\text{A} + y\text{B} = \text{A}_x\text{B}_y$			
А (А-ИСЭ)	В	$\frac{(V_0 + V)10^{E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{-pA}]}$	$\frac{(V_0 + V)10^{-(x/y)E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{(x/y)pA}]}$
А	В (В-ИСЭ)	$\frac{(V_0 + V)10^{-(y/x)E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{(y/x)pB}]}$	$\frac{(V_0 + V)10^{E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{-pB}]}$
Комплексонометрическое $x\text{A} + y\text{B} = \text{A}_x\text{B}_y$			
А (А-ИСЭ)	В	$\frac{(V_0 + V)10^{E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{-pA}]}$	$\frac{(V_0 + V)^{1-(1/y)}10^{-(x/y)E/S}}{[(V_0^0 + V)^{1-(1/y)}10^{(x/y)pA}]}$
А	В (В-ИСЭ)	$\frac{(V_0 + V)^{1-(1/x)}V^{1/x}10^{-(y/x)E/S}}{[(V_0^0 + V)^{1-(1/x)}V^{1/x}10^{(y/x)pB}]}$	$\frac{(V_0 + V)10^{E/S}}{[(V_0^0 + V)10^{-pB}]}$
Редоксиметрическое $n_{\text{B}}\text{A}_{\text{Red}} + n_{\text{A}}\text{B}_{\text{Ox}} \rightleftharpoons n_{\text{B}}\text{A}_{\text{Ox}} + n_{\text{A}}\text{B}_{\text{Red}}$			
A_{Red}	B_{Ox}	$V \cdot 10^{-n_{\text{A}}E/S}$	$V \cdot 10^{n_{\text{B}}E/S}$
A_{Ox}	B_{Red}	$V \cdot 10^{n_{\text{A}}E/S}$	$V \cdot 10^{-n_{\text{B}}E/S}$

ны коэффициенты активности ионов, на которые реагируют электроды. Влияния непостоянства коэффициентов активности можно избежать, используя в растворах аналита и титранта фон, поддерживающий постоянную ионную силу и pH . Несомненным достоинством метода Грана является возможность анализа очень разбавленных растворов.

Разработаны и другие способы повышения точности результатов при ПТ. Например, дифференциальное титрование с применением цепи с жидкостным соединением, в которой два совершенно одинаковых ИСЭ погружены в разные растворы, один с неизвестной концентрацией аналита C_x , другой с известной — $C_{\text{ст}}$. ЭДС такой цепи (при постоянстве ионной силы обоих растворов и диффузионного потенциала) описывается уравнением $E = S \cdot \lg(C_x/C_{\text{ст}})$. Можно избежать градуировки ИСЭ, необходимой для определения S , если заведомо $C_{\text{ст}} < C_x$. Тогда производят известные добавки к стандартному раствору до тех пор, пока E не станет равной нулю; при этом $C_{\text{ст}} = C_x$.

Применение ячеек с двумя ИСЭ, включенными напротив друг друга, может быть осложнено их высоким входным сопротивлением. Эта проблема решается инструментальным путем: использованием pH -метра-иономера с двумя высокоомными входами, подходящей блок-схемы или операционных усилителей.

7.3.4. РЕДОКСИМЕТРИЯ

Редоксиметрия (синоним — оксредметрия) — группа методов, в которых характеристическими свойствами аналитов является их способность к химическим

превращениям, связанным с переносом электронов, а в качестве аналитического сигнала измеряются редокс-потенциалы аналитов. Как частный случай потенциометрии в целом, редоксиметрия по тем же принципам делится на прямую и косвенную. Потенциометрическая ячейка в данном случае включает индикаторную окислительно-восстановительную полужайку (электроды нулевого рода, см. 7.1.4), состоящую из индифферентного электронопроводящего материала и раствора, содержащего компоненты анализируемой редокс-системы.

Редоксиметрия имеет особенности, связанные с необратимостью как самих редокс-систем, находящихся в растворе, так и электродных реакций с их участием. Деление редокс-систем (включая электрод) на обратимые и необратимые довольно условно. Чтобы систему считать обратимой, достаточно, чтобы на электроде из любого электронопроводящего материала устанавливался равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$, определяемый природой и концентрацией участников редокс-реакции в соответствии с их термодинамическими свойствами. Одно и то же значение $E_{\text{равн}}$ должно самопроизвольно устанавливаться при движении как от более высоких значений E к более низким, так и наоборот.

Установление равновесия требует выполнения не только известных термодинамических, но также и кинетических требований к системе. Выполнимость этих требований зависит от природы редокс-системы, общей концентрации и отношения концентраций ее компонентов, природы и концентрации других систем в растворе, материала индифферентного электрода, механизма электродной реакции, температуры и других факторов. Медленно протекают гомогенные и электродные (гетерогенные) реакции с участием редокс-пар, в которых перенос электронов сопровождается перегруппировкой атомов (например, многостадийные реакции, используемые в бихромато- и перманганатометрии), в полуреакциях которых переносится разное число электронов. Заторможенность проявляется также в случае некоторых простых взаимодействий, например, $\text{Ce}^{4+} + \text{Br}^-$, $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^-$ и других, константы скоростей которых весьма малы. С другой стороны, ряд «быстрых» систем, используемых в титриметрии (см. гл. 2), оказывается невозможным непосредственно использовать в потенциометрическом варианте как из-за заторможенности электродных (гетерогенных) реакций, так и из-за взаимодействия с материалом электрода.

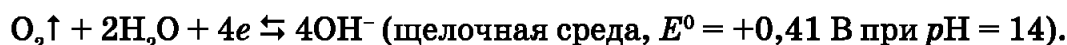
Для описания устойчивости (постоянства $E_{\text{равн}}$) рассматриваемой редокс-системы к разбавлению и к появлению в растворе компонентов других редокс-систем (окислителей или восстановителей) вводится понятие редокс-буферности (буферная емкость):

$$\beta_{\text{Ox/Red}} = \frac{n}{9} \frac{C_{\text{Ox}}(C_{\Sigma} - C_{\text{Ox}})}{C_{\Sigma}} = \frac{n}{9} C_{\text{Ox}} \left(1 - \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\Sigma}}\right),$$

где C_{Σ} — суммарная концентрация компонентов редокс-системы. Чем она больше и чем ближе к 1 значение отношения $C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}}$, тем больше $\beta_{\text{Ox/Red}}$, тем меньше влияние добавки окислителя на редокс-потенциал E . При этом и i_0 получается наибольшим. Как и в случае рН-буферности (см. 1.2.1), редокс-буферность — важная экспериментально определяемая характеристика редокс-системы.

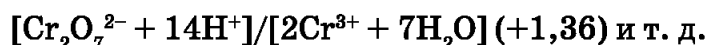
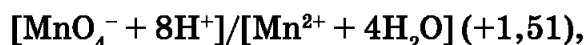
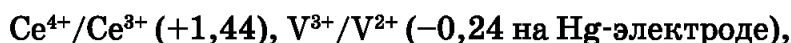
На $E_{\text{равн}}$ любой редокс-системы оказывает влияние взаимодействие ее компонентов с компонентами других редокс-систем, а также с растворителем и с материалом электрода. Поскольку обычно речь идет о водных растворах, то само существование в них обратимых редокс-систем теоретически определяется границами

термодинамической устойчивости воды, связанными с реакциями выделения газообразных водорода и кислорода по реакциям:



Поскольку ионы H^+ и OH^- являются участниками реакций, то границы устойчивости параллельно смещаются по шкале рН, оставляя неизменным теоретический интервал устойчивости («окно устойчивости») жидкой воды $\sim 1,23 \text{ В}$ (рис. 7.8).

Тем не менее и за пределами этого интервала (примерно на $0,4 \text{ В}$ в каждую сторону) устойчиво существуют водные растворы компонентов редокс-систем как с более высокими, так и с более низкими значениями E^0 , например (в скобках указаны E^0 , В при рН ≈ 0):



Устойчивость этих систем объясняется кинетической заторможенностью гомогенных редокс-реакций с участием воды, газообразных кислорода и водорода.

Это явление имеет большое практическое значение, так как его следствием является возможность сохранения и использования растворов многих сильных окислителей и восстановителей (например, соли Мора, иодидов, бромидов, оксалатов и др.). Она объясняет их устойчивое существование в водных растворах без защиты от контакта с кислородом воздуха.

Индиферентность и селективность индикаторного электрода в редокс-метрии. Важнейшей характеристикой электродов, применяемых в редоксиметрии, является индиферентность. Индиферентность — обязательное требование,

предъявляемое в редокс-измерениях к индикаторному электроду. Под индиферентностью понимается отсутствие редокс-взаимодействий материала электрода с компонентами раствора в используемом диапазоне значений E и рН (область индиферентности). В обратимых системах с высокой скоростью электронного обмена между Ox и Red -формами, при их сравнительно высокой буферности и при отсутствии химического взаимодействия с материалом электрода, на электродах из различных материалов устанавливается одно и то же значение $E_{\text{равн}}$, что является свидетельством их индиферентности.

Обычно, говоря об индиферентных электродах в потенциометрии, имеют в виду электроды из благород-

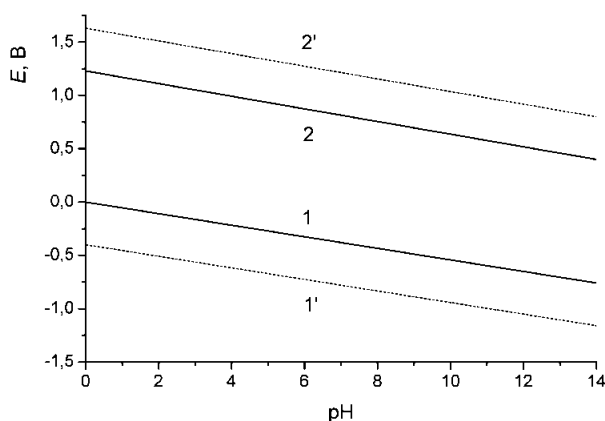


Рис. 7.8

Границы («окно») термодинамической устойчивости водных растворов в зависимости от рН:

1 — катодная граница (реакция $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{SH}_2$); 2 — анодная граница (реакция $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ в кислой среде, $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ в щелочной среде); 1', 2' — соответствующие реальные границы устойчивости.

ных металлов (Pt, Au), характеризующиеся химической инертностью. Однако при высокой окислительной способности реагента (высоких значениях E) и на этих электродах могут образовываться оксидные пленки или они могут растворяться с образованием комплексов, например PtCl_4^{2-} ($E^0 + 0,76 \text{ В}$), PtBr_4^{2-} ($E^0 + 0,7 \text{ В}$), AuCl_4^{-} ($E^0 + 1,0 \text{ В}$). Соединения ртути, мышьяка, серы, специфически адсорбирующиеся на подобных электродах, рассматриваются как «каталитические яды», изменяющие свойства электродов и ограничивающие возможности их функционирования.

При отсутствии равновесия между редокс-системами в растворе как между собой, так и с электродом, который принимается в качестве индифферентного, на нем может установиться стационарный $E_{\text{ст}}$ (смешанный $E_{\text{см}}$) потенциал, практически постоянный во времени. Стационарный потенциал, как и равновесный, может использоваться в качестве аналитического сигнала.

В электрохимической теории смешанных (компромиссных) потенциалов реакции, происходящие на электроде с участием компонентов различных редокс-систем, рассматриваются как конкурирующие. Смешанный потенциал $E_{\text{см}}$ в общем случае отличается от $E_{1,\text{равн}}$ для компонентов редокс-системы 1, используемой в аналитических целях. Отклонение $|\Delta E_1|$ от $E_{1,\text{равн}}$, вызванное взаимодействием с конкурирующей системой 2:

$$|\Delta E_1| = |E_{1,\text{равн}} - E_{\text{см}}| = \frac{RT}{n_1 F} K_{1/2} f(C_1, C_2, \alpha_2), \quad (7.16)$$

где $K_{1/2}$ — коэффициент электродной селективности. Он определяется как разность E_1^0 и E_2^0 и связан с природой медленных стадий соответствующих электродных полуреакций и отношением плотностей стандартных токов обмена j_{o2}^0/j_{o1}^0 . В большинстве случаев отклонение $|\Delta E_1|$ тем меньше (электрод тем селективнее к системе 1), чем меньше отношение j_{o2}^0/j_{o1}^0 и разность $\Delta E = E_2^0 - E_1^0$.

Использование понятия селективности в редоксиметрии позволяет объяснить явление электрокатализа и функцию медиатора. В роли катализатора процесса выступает, например, платиновый электрод. На его поверхности устанавливается равновесие полуреакции, которая в объеме раствора протекает медленно, например, ионизация H^0 с образованием H^+ , взаимодействие $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с I^- . Электрокатализ — одна из причин проявления селективности платинового электрода к системе H^+/H_2 в присутствии других редокс-систем.

Медиатор (посредник) — система 2 с E_2^0 , близким по значению к E_1^0 , обратимая на данном электроде, тогда как система 1 — необратимая. Медиатором является система, к которой электрод более селективен. Медиатор (система 2) вводится при условии, что $C_{\Sigma}^{(2)} \gg C_{\Sigma}^{(1)}$, чтобы заметно не повлиять на $C_{\text{Ox}}^{(1)}/C_{\text{Red}}^{(1)}$. Между компонентами систем 1 и 2 в растворе устанавливается гомогенное редокс-равновесие, а на электроде $E_{\text{равн},2} = E_{\text{равн},1}$.

Практические следствия проявления селективности электродов в редоксиметрии отличны от следствий в ионометрии, где они практически всегда положительные, поскольку в редоксиметрии практически не возникают задачи измерения одной редокс-пары на фоне другой. Здесь более важной является универсальная индифферентность электрода.

Существенным приближением к решению проблемы универсального индифферентного электрода явилось создание электропроводящих оксидных стекол. Электронная проводимость и активность электронов в мембранах из этих стекол

обеспечивается наличием разновалентных форм железа или титана. Установлены уникальные свойства этих стекол: широкий интервал индифферентности, связанный с известной химической устойчивостью стекла, высокие плотности токов обмена в обратимых редокс-системах.

Электронная проводимость стекол позволила без проблем применить металлический проводник в качестве обратимого внутреннего твердого контакта. Соответствующие электроды марок ЭО-01 (I) и ЭО-021 (II) нашли многие специфические аналитические применения. Так, нечувствительность к газообразному кислороду позволила применить их для контроля редокс-потенциала аэрируемых микробиологических и химических редокс-систем, где O_2 влияет на электродный потенциал платинового электрода. На их основе создано потенциометрическое устройство для определения химического потребления кислорода (ХПК) в природных и сточных водах и уже найдено много других аналитических приложений.

Особенности редоксиметрического потенциометрического титрования (РТ). Главной проблемой при редоксиметрическом титровании является создание условий, при которых обеспечивается установление гетерогенного равновесия на индифферентном электроде. Имеются редокс-системы, применяемые в титриметрии, такие как $[Cr_2O_7]^{2-}/Cr(III)$, $[MnO_4]^-/Mn(II)$, $Cr(III)/Cr(II)$, аскорбиновая кислота/дезоксискорбиновая кислота, для которых пока не найдено подходящих индикаторных электродов. В этом случае при РТ используются медиаторы, для которых такие электроды имеются. Для редокс-систем с высокими значениями E^0 функции медиаторов могут выполнять обратимые системы $Ce(IV)/Ce(III)$, $Mn(III)/Mn(II)$, $[Fe(Phen)_3]^{3+}/[Fe(Phen)_3]^{2+}$, для области низких E^0 — системы $Eu(III)/Eu(II)$, $V(III)/V(II)$, $Ti(IV)/Ti(III)$, комплексы $[Fe(ЭДТА)]^{1-}/[Fe(ЭДТА)]^{2-}$.

Даже в случае равновесных систем при РТ возникают проблемы вблизи точки эквивалентности (ТЭ), связанные с наличием электрохимически активных примесей, понижением редокс-буферности системы $\beta_{Ox/Red}$ из-за разбавления и разбаланса C_{Ox} и C_{Red} . Следствием чего является замедление установления равновесного потенциала. Кроме того, вблизи ТЭ потенциалы становятся смешанными и поэтому существенно различаются для электродов из разных материалов. Возможен выход за пределы области индифферентности, что приводит к изменению свойств электрода и, как следствие, к гистерезису кривых, ошибкам в определении ТЭ. Для разных электродов различается также и вид кривых титрования.

Однако если хотя бы одна из систем, участвующих в редокс-взаимодействии, обратима на индикаторном электроде, можно применить методы добавок или различные методы линеаризации кривой титрования, как обеих ветвей, так и одной из них. В частности, применяется метод Грана. В таблице 7.1 среди прочих приведены функции Грана Γ для редоксиметрического титрования. На основании формулы, приведенной в нижней строчке этой таблицы, для линеаризации ветви кривой титрования вещества А в Ox-форме (A_{Ox}) веществом В в Red-форме (B_{Red}):

$$\Gamma = K(V_{\text{экв}} - V),$$

где $K = \text{antilg}(-n_A E^0_A / S)$; V — объем прибавленного раствора титранта В; $V_{\text{экв}}$ — объем, соответствующий ТЭ при $\Gamma = 0$. На рисунке 7.9 приведен вид зависимости ЭДС от времени при титровании раствора H_2O_2 (B_{Red}) раствором $K_3Fe(CN)_6$ (A_{Ox}) (рис. 7.9а) и результаты обработки данных по Грану (рис. 7.9б).

Индикаторным служил электрод с электронной проводимостью РСтЭ-I, поверхность которого была модифицирована тонким слоем графита. Ввиду высокой

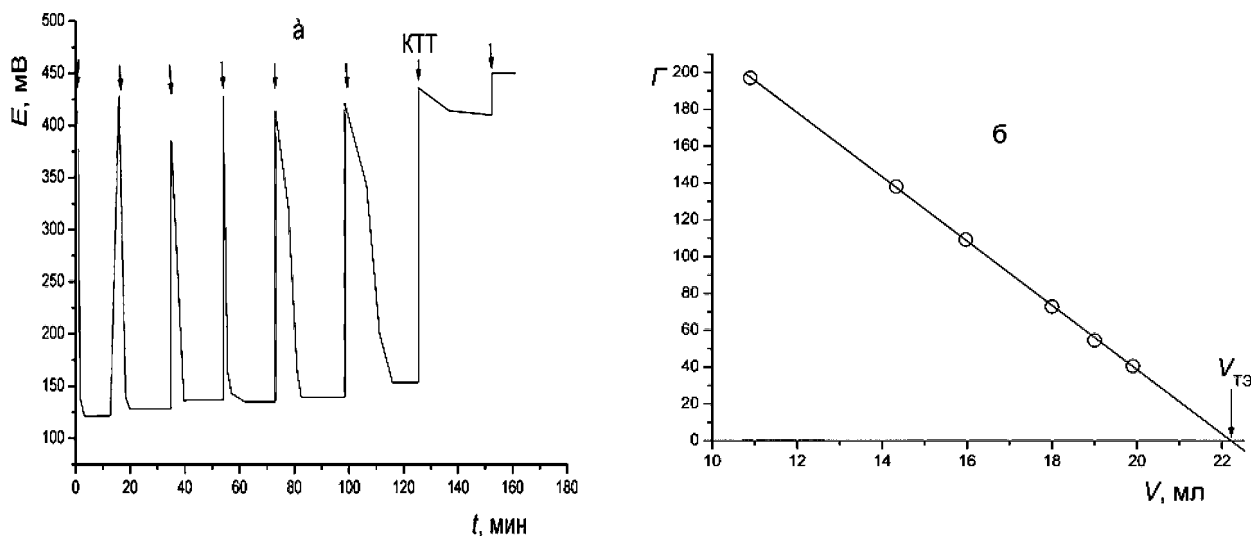


Рис. 7.9

Потенциометрическое титрование раствора H_2O_2 ($0,02 \text{ M}$; $= 13,65$) раствором $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($0,04 \text{ M}$) (а) и график Грана (б). Температура 25°C , редоксиметрический стеклянный электрод РСтЭ-1, модифицированный графитом.

селективности этого электрода к системе $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, он реагирует в первую очередь на эту систему, что проявляется в виде пиков зависимости $E - t$ при прибавлении равных порций титранта. Реакция окисления H_2O_2 — медленная. Тем не менее, E выходит на некоторый стационарный уровень, причем тем медленнее, чем ближе система к ТЭ. Такое поведение систем очень затрудняет проведение титрования (особенно автоматического), поскольку занимает много времени и может привести к ошибке в определении ТЭ, когда случайный скачок E соизмерим по величине со скачком в ТЭ. При обработке по Грану достаточно трех первых стационарных значений E для того, чтобы получить значение $V_{\text{ТЭ}}$, не дожидаясь достижения КТТ (рис. 7.9б).

Контрольные вопросы

1. При каких условиях разность потенциалов электродов ячейки становится ее электродвижущей силой (ЭДС, E)? Каков термодинамический смысл и следствия введения этого понятия?
2. Что такое гальвани-потенциал? Почему его нельзя измерить? Как в таком случае получают и что означают приводимые численные значения электродных потенциалов?
3. Что такое электроды нулевого, первого и второго рода? Какие электродные реакции их характеризуют?
4. Что такое диффузионный потенциал? Какие существуют способы минимизации его вклада в измеряемую разность потенциалов?
5. Принципиальная схема и существующие конструкции мембранных ионоселективных электродов (ИСЭ).
6. Чем объясняется нарушение линейности электродной функции мембранного электрода в области низких и высоких концентраций потенциалоопределяющего иона?
7. Какими способами производится оценка селективности ИСЭ к одному из ионов и какими параметрами она характеризуется?

8. По каким признакам производится классификация мембранных ИСЭ? Назовите типы ИСЭ и принципы устройства и функционирования каждого типа.
9. Как характеризуется время отклика ИСЭ?
10. Приведите принципиальные схемы газочувствительных электродов и биосенсоров. Объясните принципы их функционирования.
11. Прямая и косвенная потенциометрия: области и особенности аналитического применения.
12. Чем определяется отнесение окислительно-восстановительной системы (включая электрод) к обратимым и необратимым системам? Каково различие между равновесным и стационарным потенциалом электрода?
13. Что такое «окно устойчивости» жидкой воды и чем определяется существование редокс-систем за пределами этого окна?
14. Индикаторные электроды, применяемые для потенциометрического редокс-симметрического титрования.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

8.1. ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

8.1.1. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Под **электродными процессами** понимают протекающие на границе раздела электрод — раствор электролита процессы превращения окисленной в восстановленную форму и обратно. Электродные процессы, происходящие в неравновесных условиях, могут включать несколько стадий, причем в их число обязательно входят **электрохимические стадии**, при протекании которых происходит перенос электронов от электрода к восстановленной форме вещества или от окисленной формы к электроду. В первом случае процесс называют **катодным**, а во втором — **анодным**. Электрод, к которому подводят электроны от внешнего источника напряжения, называют **катодом**, а электрод, от которого электроны отводят в электрическую цепь — **анодом**.

В результате протекания электродной реакции происходит изменение концентрации окисленной или восстановленной формы у поверхности электрода, приводящее к появлению другой стадии электродного процесса — их диффузии из объема раствора к электроду или наоборот (см. главу 6).

В том случае, когда преимущественная форма существования аналита в растворе не является его электрохимически активной формой — **деполяризатором**, то есть соединением, непосредственно участвующим в электродной реакции, одной из стадий электродного процесса является химическая реакция, в результате которой образуется или претерпевает превращение электрохимически активная форма. Стадия химической реакции может быть **предшествующей** или **последующей**.

В зависимости от последовательности стадий выделяют различные механизмы электродного процесса. Например, *CE* (*chemical — electrochemical*) обозначает последовательность из химической и электрохимической стадий, *CECE* (*chemical — electrochemical — chemical — electrochemical*) — более сложную последовательность из двух таких стадий, *EE* (*electrochemical — electrochemical*) — последовательность двух электрохимических стадий. Каждая из стадий электродного процесса —

химическая реакция, диффузия, собственно электрохимическая стадия, — характеризуется скоростью ее протекания. Скорость всего процесса определяется самой медленной стадией, которая называется **скоростью определяющей** или **лимитирующей**. Скорость каждой стадии зависит от внешних параметров: приложенной разности потенциалов, температуры, интенсивности перемешивания и т. д. Поэтому в зависимости от характеристик этих параметров может меняться и скорость определяющая стадия. В скорости стадий электродного процесса проявляется природа аналита и присущие ему характеристические свойства.

8.1.2. ДИФФУЗИЯ И ЕЕ РОЛЬ В ПРОЯВЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНАЛИТА

Наиболее часто встречаются электродные процессы, лимитируемые процессом диффузии, то есть подводом вещества к поверхности электрода. Это имеет место в случае, когда все вещество, подводимое к поверхности электрода, сразу же разряжается, а поэтому, согласно закону Фарадея:

$$i = -nFj_D^s.$$

Как отмечалось в главе 6, подвод вещества к поверхности электрода может осуществляться за счет процессов диффузии, электромиграции и конвекции. При этом можно специально создать такие условия, обсуждаемые в дальнейшем, при которых весь массоперенос осуществляется за счет диффузии:

$$j_D = -D \text{grad } c, \quad (8.1)$$

где $\text{grad } c = \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}.$

Приведенное уравнение математически выражает первый закон Фика.

С другой стороны, с точки зрения закона сохранения вещества, его концентрация, изменяемая за счет массопереноса, будет зависеть от времени. Для процесса диффузии эта зависимость выражается уравнением второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } j_D, \quad (8.2)$$

где $\text{div } j = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}.$

Решением дифференциальных уравнений (8.1) и (8.2) при соответствующих граничных условиях, определяемых приложенным фактором возмущения и гидродинамическими условиями (скоростью потока, характером перемешивания раствора аналита), можно охарактеризовать изменение концентрации вещества в растворе во времени и пространстве, вызванное протеканием электродного процесса. Именно на решении дифференциальных уравнений первого и второго законов Фика построена вся методология диффузионной кинетики, позволяющая получить математические выражения, связывающие концентрацию аналита в приэлектродном слое и объеме раствора с величиной диффузионного тока.

Простейшим случаем процесса диффузии является **стационарная диффузия**, при которой скорость массопереноса не зависит от времени и:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0, \text{grad} c = \text{const}.$$

Проще всего стационарную диффузию можно реализовать с помощью перемешивания с постоянной интенсивностью всего объема раствора.

Впервые зависимость концентрации у поверхности электрода от величины диффузионного тока была рассмотрена Нернстом. Согласно его представлениям, изменение концентрации электрохимически активной формы восстанавливающегося или окисляющегося на электроде вещества при протекании реакций окисления $Ox + ne \rightarrow Red$ или восстановления $Red - ne \rightarrow Ox$ происходит линейно в неподвижном слое жидкости толщиной Δ , прилегающем к поверхности электрода (рис. 8.1).

Слой, в котором происходит изменение концентрации электрохимически активного вещества, называют диффузионным слоем, а Δ — толщиной диффузионного слоя.

В условиях стационарной диффузии уравнение (8.1) приобретает определенную форму записи для каждого вида электродного процесса.

Для катодной реакции:

$$i_k = nFSD_{Ox} \left(\frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = nFSD_{Ox} \frac{c_{Ox} - c_{Ox}^s}{\delta}. \quad (8.3)$$

Для анодной:

$$i_a = -nFSD_{Red} \left(\frac{\partial c_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} = nFSD_{Red} \frac{c_{Red} - c_{Red}^s}{\delta}, \quad (8.4)$$

где S — площадь электрода, D — коэффициент диффузии соответственно Ox - и Red -форм.

Поскольку разность в числителе правой части уравнения (8.3) положительна, а уравнения (8.4) — отрицательна, то токи в обоих случаях положительны.

Согласно концепции Нернста, в стационарных условиях, когда скорость поступления вещества из объема раствора к поверхности электрода не меняется, толщина диффузионного слоя от времени не зависит. При этом граничная концентрация c^s (см. главу 6) может изменяться только до какого-то конечного значения, существенно меньшего c . То есть будут выполняться условия: $c_{Red}^s \ll c_{Red}$ и $c_{Ox}^s \ll c_{Ox}$. Тогда, при условии $c_{Red}^s \rightarrow 0$ и $c_{Ox}^s \rightarrow 0$, получаем из уравнений (8.3) и (8.4), соответственно:

$$i_{d,k} = nFSD_{Ox} \frac{c_{Ox}}{\delta} = Kc_{Ox} \quad (8.5)$$

и

$$i_{d,a} = nFSD_{Red} \frac{c_{Red}}{\delta} = K'c_{Red}. \quad (8.6)$$

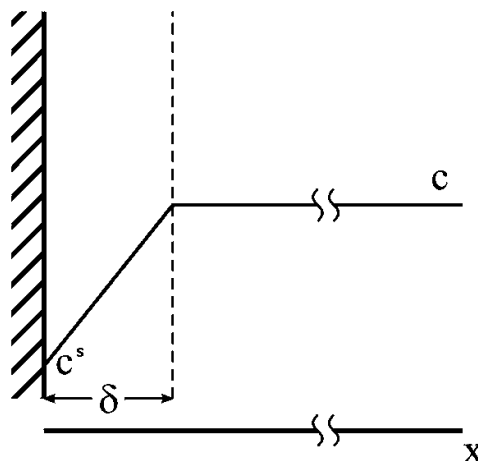


Рис. 8.1

Изменение концентрации электрохимически активного вещества у поверхности электрода, согласно представлениям Нернста

Величина i_d называется **предельным диффузионным током** (катодным и анодным, соответственно). Величина предельного диффузионного тока прямо пропорциональна концентрации электрохимически активного вещества. Из уравнений (8.3) и (8.5) следует:

$$\frac{i}{i_{d,k}} = 1 - \frac{c_{Ox}^S}{c_{Ox}} \quad \text{и} \quad c_{Ox}^S = c_{Ox} \left(1 - \frac{i}{i_{d,k}} \right), \quad (8.7)$$

а из (8.4) и (8.6) —

$$\frac{i}{i_{d,a}} = 1 - \frac{c_{Red}^S}{c_{Red}} \quad \text{и} \quad c_{Red}^S = c_{Red} \left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \right). \quad (8.8)$$

Поскольку в стационарных условиях, то есть при постоянном режиме перемешивания, толщина диффузионного слоя — величина постоянная, то коэффициенты пропорциональности перед концентрациями в уравнениях (8.5) и (8.6) являются константами. Поэтому в общем случае эти уравнения можно переписать в виде одной зависимости тока от концентрации:

$$i_d = Kc. \quad (8.9)$$

Уравнение (8.9) выражает важнейшую в вольтамперометрии прямо пропорциональную зависимость предельного диффузионного тока от концентрации электрохимически активного вещества.

Скорость электровосстановления или электроокисления вещества зависит от величины поляризации электрода (см. главу 6). Фактором, определяющим скорость протекания электродной реакции, в данном случае является диффузионный ток, который, согласно уравнениям (8.3) и (8.4), связан с величиной граничной концентрации линейной зависимостью. С другой стороны, каждой величине поляризации отвечает строго определенное значение граничных концентраций окисленной и восстановленной форм, что позволяет воспользоваться уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}^S}{c_{Red}^S}. \quad (8.10)$$

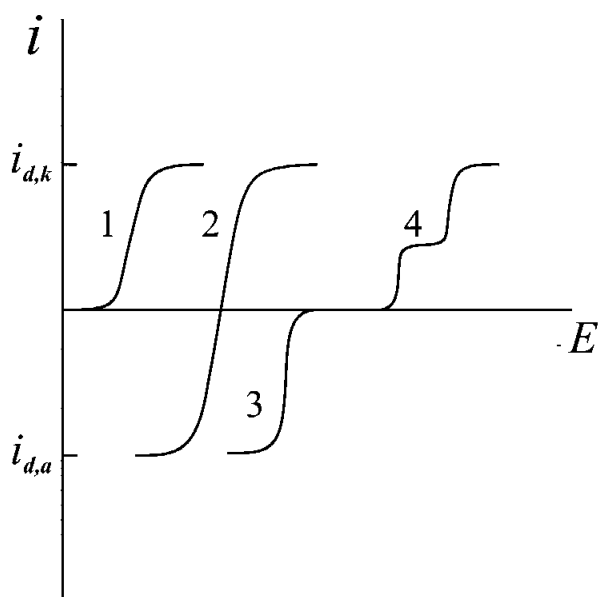


Рис. 8.2

Общий вид поляризационных кривых:

1 — катодной, 2 — анодно-катодной, 3 — анодной, 4 — для электродного процесса, состоящего из двух стадий (две волны на вольтамперограмме).

Подстановка выражений для граничной концентрации от силы тока, полученных в (8.7) и (8.8), в уравнение (8.10) позволяет получить уравнение для зависимости силы тока от приложенного потенциала. Зависимость тока от величины поляризации называется **поляризационной кривой**, или **вольтамперограммой**. Пример поляризационных кривых приведен на рисунке 8.2.

Поляризационные кривые могут состоять из нескольких участков, отвечающих различным окислительно-восстановительным реакциям и включающих предельный ток, что особенно характерно для многостадийных электродных процессов. Часть поляризационной кри-

вой, отвечающую определенному окислительно-восстановительному процессу и включающую в себя область предельного тока, называют **волной**. Из рисунка 8.2 следует вывод об экспоненциальном характере зависимости тока от величины поляризации при небольших значениях ΔE . При больших значениях ΔE кривая выходит на насыщение, что связано с достижением предельного диффузионного тока. Подробно характер зависимости силы тока от потенциала будет рассмотрен на примере полярографического метода.

В том случае, когда медленной стадией электродного процесса при всех значениях поляризующего напряжения является диффузия, его называют **диффузионным** или **обратимым**, имея в виду электрохимическую обратимость процесса.

8.1.3. ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА МЕДЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАДИИ

В состоянии равновесия скорость электродной реакции не равна нулю. Равновесие означает равенство скоростей процессов окисления и восстановления. Скорость гетерогенной стадии переноса электрона при равновесном потенциале выражается величиной токов обмена — i_0 (см. главу 6):

$$i_0 = i_{0,k} = i_{0,a} = n_k F S k_{\text{Red}}^0 c_{\text{Ox}}^S = n_a F S k_{\text{Ox}}^0 c_{\text{Red}}^S. \quad (8.11)$$

В этом уравнении k_s^0 — стандартная гетерогенная константа скорости переноса электрона. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, константа скорости переноса электрона через границу раздела фаз является функцией изменения свободной энергии активации:

$$k_s = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, $-\Delta G^*$ — свободная энергия активации. Последняя зависит от потенциала электрода:

$$\Delta G^* = -nFE. \quad (8.12)$$

С учетом (8.12) константу скорости можно выразить как:

$$k_s = A \exp\left(\frac{nFE}{RT}\right),$$

где A — постоянная величина. За стандартное значение константы принимают ее величину при стандартном равновесном потенциале:

$$k_s^0 = A \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right).$$

Константу скорости электродной реакции k_s связывает с k_s^0 следующее выражение:

$$k_s = k_s^0 \exp\left[\frac{nF(E - E^0)}{RT}\right].$$

Величину отклонения потенциала от равновесного значения

$$\eta = E - E^0 \quad (8.13)$$

называют **перенапряжением**. Перенапряжение является частным случаем поляризации.

Ток обмена является характеристикой скорости процесса только при равновесном потенциале. При увеличении перенапряжения в катодную или анодную стороны скорости катодного и анодного процессов изменяются неодинаково. Для учета асимметрии изменения скорости процесса вводят параметр α , называемый коэффициентом переноса, величина которого должна удовлетворять условию: $0 \leq \alpha \leq 1$. **Коэффициент переноса** — величина, показывающая какая доля энергии активации приходится на катодный, а какая на анодный процесс. Соответственно различают катодный α_k и анодный α_a коэффициенты переноса, причем $\alpha_k + \alpha_a = 1$. Наиболее часто значения коэффициента переноса близки к 0,5, однако бывают отклонения в пределах от 0,2 до 0,8.

Учет проявления асимметрии скорости электродного процесса с помощью коэффициента переноса приводит к следующим уравнениям для катодного и анодного токов:

$$i_k = n_k F S k_S^0 c_{Ox}^S \exp \left[-\frac{\alpha_k n_k F (E - E^0)}{RT} \right]; \quad (8.14)$$

$$i_a = n_a F S k_S^0 c_{Red}^S \exp \left[-\frac{\alpha_a n_a F (E - E^0)}{RT} \right]. \quad (8.15)$$

Поскольку суммарный ток, протекающий через электрохимическую ячейку, равен алгебраической сумме анодного и катодного токов, учитывая (8.11) и (8.13), получаем уравнение для суммарного тока, которое после подстановки перенапряжения (8.13) преобразуется в:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha_k n_k F \eta_k}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_a n_a F \eta_a}{RT} \right] \right\}. \quad (8.16)$$

Последнее уравнение называется **уравнением Батлера — Фольмера**.

При значительных величинах перенапряжения, когда $\eta_k \gg RT/zF$, анодной составляющей в уравнении (8.16) можно пренебречь, и тогда:

$$i_k = i_0 \exp \frac{\alpha_k n_k F \eta_k}{RT}.$$

Из этого уравнения следует выражение для перенапряжения:

$$\eta_k = -\frac{RT}{\alpha_k n_k F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha_k n_k F} \ln i_k. \quad (8.17)$$

Переходя к десятичным логарифмам и обозначив выражения перед логарифмами a и b соответственно, приходим к эмпирическому уравнению:

$$\eta = a + b \lg i,$$

которое называется **уравнением Тафеля**. С его помощью, зная a и b , с учетом (8.17) достаточно просто можно найти величину коэффициента переноса и тока обмена.

Электродные процессы, медленной стадией которых является перенос заряда через границу раздела электрод — раствор, называются **необратимыми**.

Протекание электрохимической стадии приводит к изменению концентрации деполяризатора на границе раздела электрод — раствор, что служит причиной возникновения градиента его концентрации и, соответственно, диффузионного массопереноса. В данном случае электродный процесс включает две последовательных стадии: медленную электрохимическую и диффузию. Поскольку скорость электрохимической стадии возрастает с увеличением перенапряжения, то при некоторых значениях поляризации скорость диффузионного массопереноса становится меньше, чем скорость электрохимической стадии. Этому случаю на вольтамперограммах соответствует предельный диффузионный ток. На рисунке 8.3 приведен вид поляризационных кривых для обратимого и необратимого процессов.

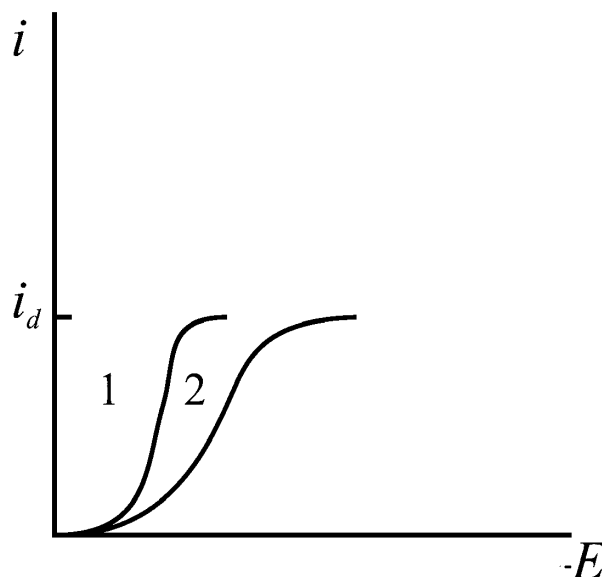


Рис. 8.3

Характерный вид поляризационных кривых для катодного обратимого (1) и необратимого (2) электродных процессов

При невысоких поляризациях, когда роль диффузионных ограничений невелика, для обратимой вольтамперограммы характерен более резкий рост тока от потенциала, чем для необратимой. То есть пик или волна на поляризационной кривой для необратимого процесса «шире», чем для обратимого. Такой ход вольтамперограмм объясняется тем, что для необратимого процесса показатель экспоненты, входящей в уравнения зависимости тока от поляризации, всегда меньше при одном и том же значении поляризации, поскольку включает в качестве множителя дробную величину коэффициента переноса. Кроме того, чем меньше константа скорости электродного процесса, тем более пологой будет зависимость тока от потенциала (см. уравнения (8.14) и (8.15)).

Поскольку обратимые электродные реакции приводят к получению более «узких» волн, их использование в вольтамперометрии более предпочтительно.

Уравнения для катодного и анодного токов в случае смешанной кинетики, то есть когда медленная электрохимическая стадия с ростом поляризации сменяется медленной стадией диффузии, можно получить, подставив выражения (8.7) и (8.8) для граничной концентрации в уравнения (8.14) и (8.15) соответственно:

$$i_k = \left(1 - \frac{i}{i_{d,k}}\right) n_k F S k_S^0 c_{Ox} \exp \left[\frac{\alpha_k n_k F (E - E^0)}{RT} \right];$$

$$i_a = \left(1 - \frac{i}{i_{d,a}}\right) n_a F S k_S^0 c_{Red} \exp \left[\frac{\alpha_a n_a F (E - E^0)}{RT} \right].$$

Для того, чтобы различать обратимые и необратимые электродные реакции, обычно используются следующие критерии:

1. Температурная зависимость, которую обычно характеризуют температурным коэффициентом γ — величиной изменения тока, отвечающим одному и тому же значению поляризации при увеличении температуры на десять градусов:

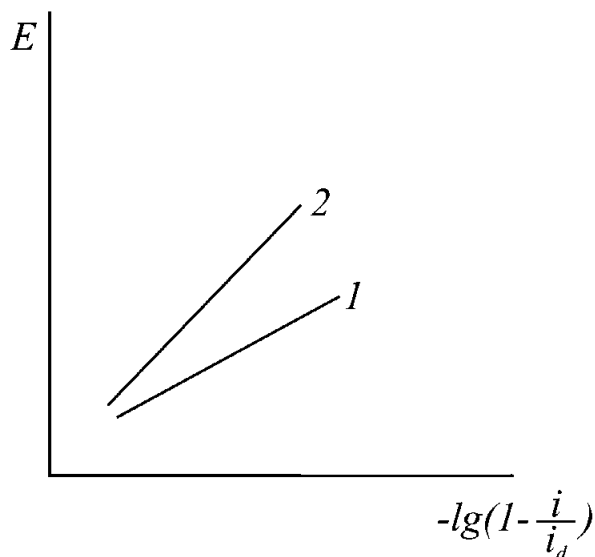


Рис. 8.4

Поляризационные кривые, построенные в координатах $(E; -\lg(1 - i/i_d))$:
1 — для обратимого, 2 — для необратимого процесса.

$\gamma = \frac{i_{T+10}}{i_T}$. Идентификация лимитирующей стадии возможна исходя из того, что скорость диффузии и стадии разряда — ионизации по-разному зависят от температуры. Для диффузионных процессов $\gamma = 1,12-1,14$, для медленной электрохимической стадии $\gamma > 2,2$. Для обратимого процесса изменения величины тока с температурой невелико и одинаково при всех значениях потенциала. Для необратимого — ток сильнее изменяется при невысоких поляризациях.

2. Зависимость от перемешивания раствора. Скорость гетерогенной стадии переноса электрона не зависит от интенсивности перемешивания раствора, в то время как диффузия с ростом

интенсивности перемешивания существенно ускоряется за счет вклада конвективного массопереноса и уменьшения толщины диффузионного слоя. Поэтому величина диффузионного тока сильно зависит от перемешивания раствора.

3. Третьим способом диагностики обратимости электродного процесса является линеаризация поляризационных кривых в координатах $(E; -\lg(1 - i/i_d))$ (см. рис. 8.4).

Наклон полученной при этом прямой для обратимой реакции будет определяться уравнением Нернста, а для необратимой — уравнением Тафеля. Таким образом, при равном количестве электронов, переносимых через границу электрод — раствор, для необратимого процесса прямая в этих координатах будет характеризоваться более высоким угловым коэффициентом. Это связано с тем, что коэффициенты, определяющие угол наклона, в уравнениях Нернста и Тафеля различаются на величину коэффициента переноса в знаменателе.

Приведенных критериев достаточно для того, чтобы различать обратимые и необратимые электродные процессы практически во всех случаях

Обратимость электродного процесса — понятие относительное. Процессы, обратимые при использовании метода с одними параметрами (например, скорости развертки потенциала, частоты модулирующего напряжения, типа индикаторного электрода и т. д.), могут быть необратимыми при других значениях этих параметров. Поэтому обычно говорят об обратимости в рамках конкретных условий применения данного метода или указывают при каких значениях используемых параметров процесс является обратимым.

Одним из параметров, определяющих обратимость электродного процесса, является скорость наложения развертки поляризующего напряжения. Классическим примером обратимого процесса в вольтамперометрии и полярографии является разряд ионов кадмия (II) при невысоких скоростях развертки напряжения на ртутном электроде. Однако при скоростях наложения поляризующего напряжения выше 16 В/с электродный процесс становится необратимым.

8.1.4. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Как уже отмечалось в главе 6, на границе раздела фаз при контакте электрода с раствором возникает двойной электрический слой (ДЭС). Строение ДЭС может оказывать существенное влияние на скорость электродных реакций в связи с возможными изменениями распределения потенциала в приэлектродном слое. Первая модель строения ДЭС была предложена Гельмгольцем (см. рис. 8.5а) и представляла ДЭС в виде обычного плоского конденсатора, для которого потенциал между обкладками изменяется линейно. Эта модель иногда называется моделью плотного слоя и справедлива для концентрированных растворов электролитов, в которых тепловое движение ионов не вносит большого вклада в распределение заряда у границы раздела фаз. Плоскость, проведенная через центры максимально приближенных к поверхности электрода ионов, называется **плоскостью Гельмгольца**, а слой между этой плоскостью и электродом — **слоем Гельмгольца**, который характеризуется толщиной d .

Для разности потенциалов между пластинами такого конденсатора справедливо выражение:

$$E = \frac{4\pi Qd}{\varepsilon},$$

а для емкости конденсатора, в котором потенциал меняется линейно между пластинами:

$$c_d = \frac{dQ}{dE} = \frac{\varepsilon}{4\pi d}.$$

Следующей моделью, справедливой для разбавленных растворов, стала модель Гуи — Чапмена (см. рис. 8.5б). Для этой модели характерно экспоненциальное изменение разности потенциалов с увеличением расстояния от электрода. Такой характер изменения разности потенциалов между электродом и раствором обусловлен большим вкладом теплового движения и низкой концентрацией ионов в разбавленных растворах электролитов.

В 1924 г. Штерн предложил обобщенную модель, объединившую две предыдущие и справедливую как для разбавленных, так и для концентрированных

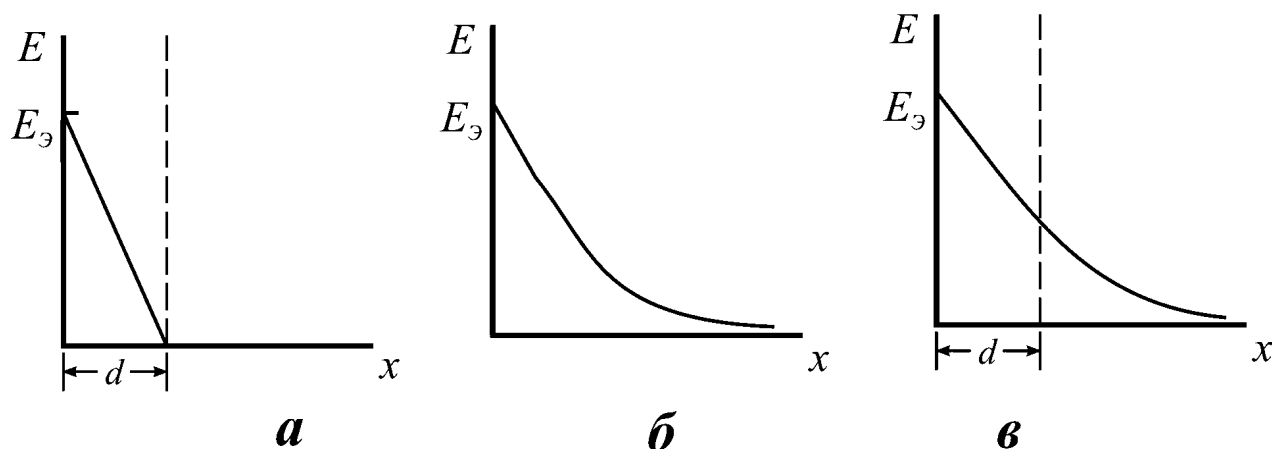


Рис. 8.5

Модели двойного слоя, отражающие представления Гельмгольца (а), Гуи и Чапмена (б) и Штерна (в):

$E_э$ — потенциал электрода, d — толщина плотного слоя ДЭС.

растворов электролитов. Модель Штерна предполагает, что ДЭС состоит из двух частей: плотной и диффузной. В плотной части ДЭС происходит падение потенциала по линейному закону, а в диффузной — по экспоненциальному (см. рис. 8.5в).

Изучение строения ДЭС традиционно проводят на так называемых **идеально поляризуемых электродах**. К ним относят электроды, для которых весь сообщаемый им заряд расходуется на зарядение двойного электрического слоя. Наиболее приближенным по свойствам к идеально поляризуемому является ртутный каплющий электрод (РКЭ), в котором электронпроводящая часть представляет собой капли ртути, последовательно образующиеся на выходе из толстостенного капилляра малого диаметра, соединенного с заполненным ртутью сосудом. Свойство идеальной поляризуемости у РКЭ обусловлено тем, что, во-первых, ртуть является жидким при обычных условиях металлом и характеризуется равномерным распределением энергии и заряда по поверхности и, во-вторых, ртуть электрохимически инертна (то есть не вступает в электрохимические реакции с раствором) в широком диапазоне потенциалов (~1,2 В) в нейтральных растворах электролитов.

Строение ДЭС в значительной степени зависит от того, насколько сильно компоненты раствора адсорбируются на электроде. Под **адсорбцией** в электродных процессах понимают изменение концентрации вещества у границы раздела фаз. Различают положительную (концентрация адсорбирующегося вещества вблизи границы раздела фаз увеличивается) и отрицательную (концентрация уменьшается) адсорбцию. Адсорбция может быть вызвана и электростатическим, и химическим (специфическим) взаимодействием адсорбата (адсорбирующегося вещества) с материалом электрода.

Важнейшей характеристикой РКЭ является его заряд, зависящий от состава раствора, образующего приэлектродный слой. Величина заряда может изменяться в результате адсорбции ионов, присутствующих в растворе.

Наиболее удобным способом определения заряда жидкого электрода и состава приэлектродного слоя является метод электрокапиллярных кривых (ЭКК), в котором находит отражение зависимость поверхностного натяжения на границе ртуть — раствор от приложенного потенциала. В идеальном случае ЭКК представляют собой параболу, а связь поверхностного напряжения с зарядом выражается уравнением Липпмана:

$$-\frac{d\sigma}{dE} = Q.$$

Из этого уравнения следует, что в любой точке на левой ветви кривой заряд поверхности электрода положительный, в максимуме достигается нулевое значение, называемое потенциалом нулевого заряда, а далее, на правой ветви кривой, заряд поверхности становится отрицательным. Соответственно, катионы преимущественно адсорбируются при отрицательном заряде поверхности, а анионы — при положительном. Нейтральные вещества адсорбируются при небольших положительных и отрицательных зарядах, то есть вблизи потенциала нулевого заряда. При увеличении потенциала электрода происходит **десорбция** — процесс обратный адсорбции. Различные случаи ЭКК приведены на рисунке 8.6.

Как следует из уравнения Липпмана, при дифференцировании поверхностного натяжения по значению поляризации получается заряд. Таким образом можно получить зависимость заряда электрода от потенциала, называемую кривой заряжения, характерный вид которой приведен на рисунке 8.7.

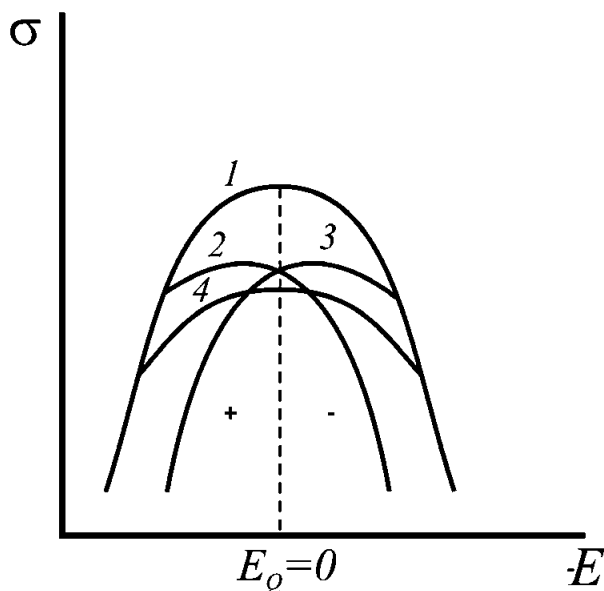


Рис. 8.6

Электрокапиллярные кривые ртутного электрода:

1 — в растворе поверхностно неактивного электролита, 2 — в случае адсорбции катионов, 3 — в случае адсорбции анионов, 4 — при адсорбции нейтральных молекул. Знаки «+» и «-» обозначают заряд поверхности ртути, $E_Q = 0$ — потенциал, при котором заряд поверхности равен нулю (потенциал нулевого заряда).

Дифференцированием кривой заряжения по потенциалу получают зависимость дифференциальной емкости ДЭС $C_{дэс}$ от E . Кривые дифференциальной емкости ДЭС, полученные в растворах различного состава, изображены на рисунке 8.8.

Высота пиков десорбции на рисунке 8.8 при низких концентрациях, при которых не происходит полного заполнения поверхности электрода (менее 10^{-5} М), зависит от концентрации адсорбированного вещества. На этом основан метод измерения нефарадеевского адмиттанса (см. главу 6), позволяющий находить концентрации электрохимически неактивных ПАВ.

Сильная адсорбция электрохимически активного вещества или продукта реакции приводит к появлению дополнительных волн на вольтамперограммах. Такие волны называются **адсорбционными**. Предельный ток на адсорбционных

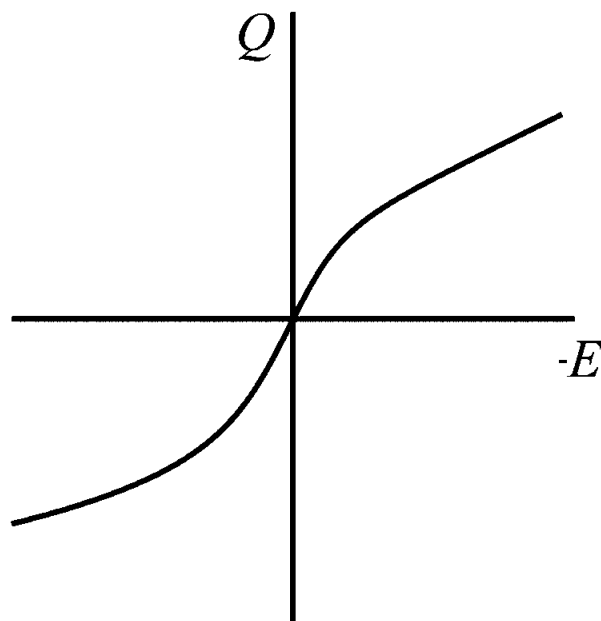


Рис. 8.7

Кривая заряжения ртутного электрода

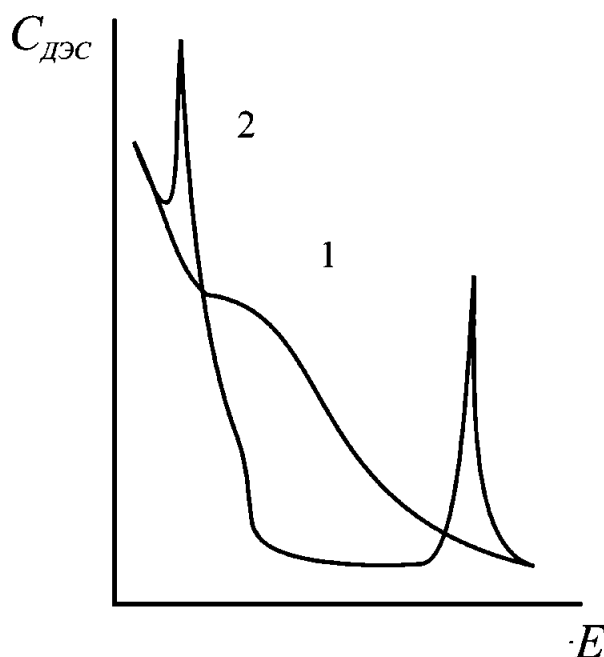


Рис. 8.8

Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода:

1 — в концентрированном растворе поверхностно неактивного электролита, 2 — в случае адсорбции нейтральных молекул. Пики на кривой 2 отвечают процессу десорбции.

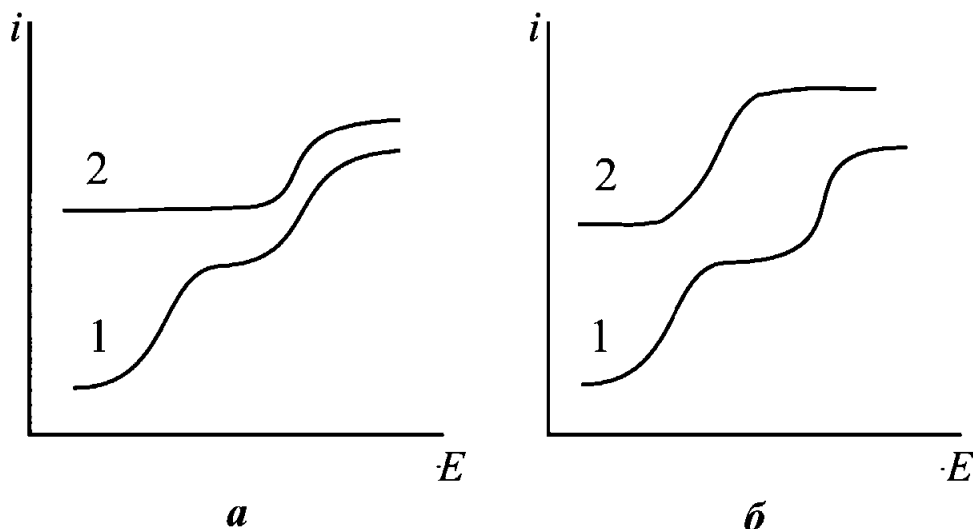


Рис. 8.9

Вольтамперограммы, характерные для случая электродного процесса, включающего стадию адсорбции:

a — адсорбируется депполяризатор, *б* — адсорбируется продукт электродной реакции. Для обоих случаев кривая 1 отвечает случаю малых концентраций, кривая 2 — моменту после достижения полного заполнения поверхности.

волнах называют **предельным адсорбционным током**. Если адсорбируется депполяризатор, то адсорбционная волна наблюдается при более отрицательных потенциалах при малых концентрациях депполяризатора. По мере увеличения концентрации депполяризатора высота волны растет до некоторого постоянного значения и потом появляется вторая, диффузионная волна при более положительных потенциалах. Прекращение роста адсорбционной волны связано с тем, что с ростом концентрации депполяризатора достигается полное заполнение поверхности электрода адсорбированным веществом. Характерный вид вольтамперограмм для рассматриваемого случая приведен на рисунке 8.9*a*.

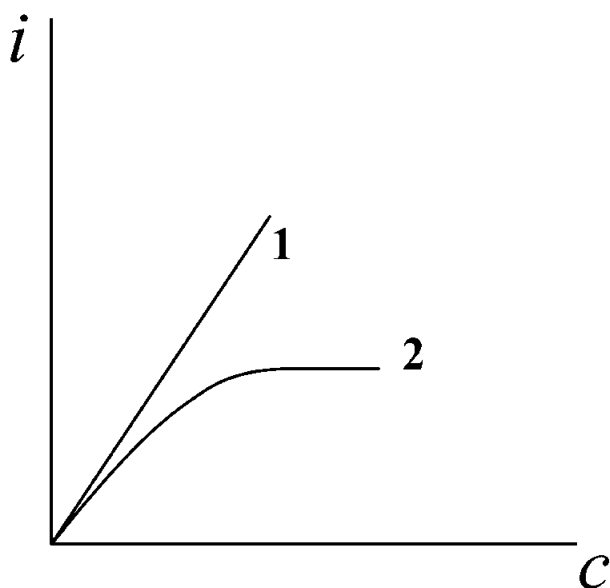


Рис. 8.10

Вид зависимости предельных токов от концентрации:

1 — для диффузионной волны, 2 — для адсорбционной.

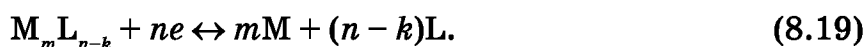
В случае адсорбции продукта электрохимической реакции адсорбционная волна наблюдается при более положительных значениях потенциала. Это объясняется тем, что в данном случае для начала восстановления ионов или молекул депполяризатора нет необходимости преодоления сил его адсорбции на электроде. Высота адсорбционной волны в этом случае зависит от концентрации электрохимически активного вещества, также как в первом случае, потому что процесс идет по адсорбционному механизму до достижения полного заполнения поверхности. После этого появляется вторая диффузионная волна в более отрицательной области потенциалов (см. рис. 8.9*б*).

Характерная зависимость от концентрации для предельного адсорбционного и предельного диффузионного токов приведена на рисунке 8.10.

Основным критерием, позволяющим отличить предельный адсорбционный ток от диффузионного, является различный характер их зависимостей от концентрации деполяризатора. Для диффузионных волн эта зависимость определяется уравнением (8.9), а для адсорбционных она более сложная. При малых концентрациях электрохимически активного вещества зависимость адсорбционного предельного тока от концентрации является прямо пропорциональной, а затем, после достижения полного заполнения поверхности электрода адсорбированным веществом, появляется область независимости тока от концентрации адсорбата.

8.1.5. ХИМИЧЕСКИЕ СТАДИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА

Очень часто в электродной реакции участвует не та форма вещества, которая преимущественно присутствует в растворе. Деполяризатором является химическая форма, образующаяся из преимущественно присутствующей в растворе в результате химической реакции. Чаще всего такими реакциями являются реакции протонирования или отщепления лигандов при разряде ионов, входящих в комплексные соединения:



В том случае, когда химическая стадия протекает со скоростью, существенно превышающей диффузию, равновесие химической реакции не нарушается за счет расходования деполяризатора Ox в электрохимической стадии. Если электрохимическая стадия обратима, то скорость процесса разряда контролируется диффузией исходной формы, и в этом случае говорят о быстрой предшествующей химической реакции, а электродный процесс протекает по CE -механизму. Величина предельного тока на поляризационных кривых не отличается от диффузионного. Когда скорость химических реакций меньше, чем скорость диффузии, то равновесие предшествующей химической реакции нарушается, и в электрохимической стадии принимает участие только та часть вещества, которая успевает образоваться в результате химической стадии. В данном случае скорость всего процесса будет лимитироваться скоростью химической стадии, которую называют медленной предшествующей реакцией. Величина предельного тока на поляризационных кривых при этом будет определяться той концентрацией электрохимически активной формы, которая является результатом протекания химической реакции. В этом случае предельный ток, наблюдаемый на вольтамперограммах, существенно ниже диффузионного при равных концентрациях аналита в растворе, как это показано на рисунке 8.11, и называется кинетическим током.

Критерии, позволяющие отличить кинетический ток от диффузионного, такие же, как и для идентификации в качестве лимитирующей электрохимической стадии. Кинетический ток не зависит от перемешивания раствора и характеризуется близким к лимитирующей электрохимической стадии температурным коэффициентом.

Поскольку, как уже отмечалось выше, кинетические токи по величине сущес-

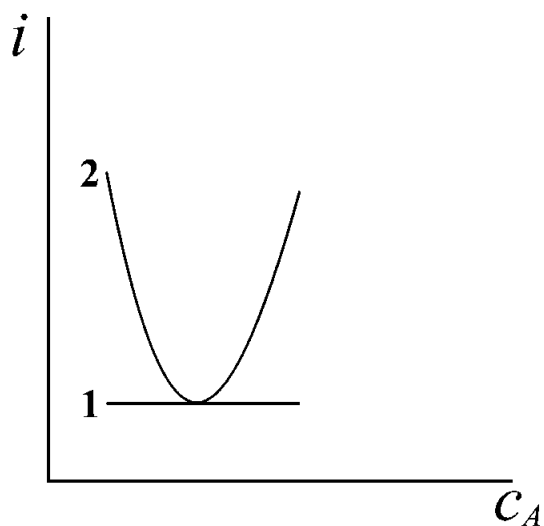


Рис. 8.11

Зависимость предельного тока на вольтамперограммах от концентрации частицы отщепляемой (кривая 1) или присоединяемой (кривая 2) в медленной химической стадии

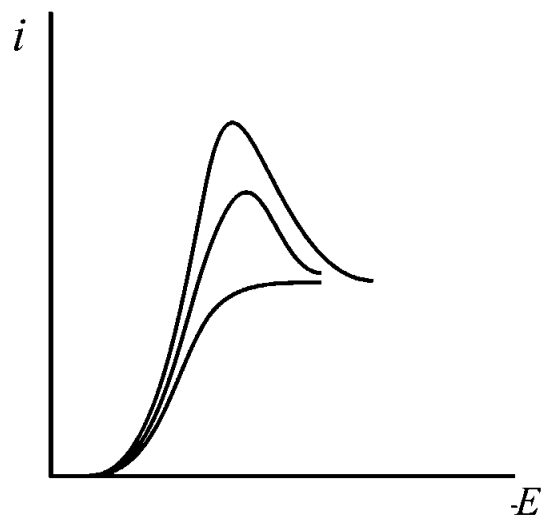


Рис. 8.12

Характерный вид вольтамперограмм с каталитической волной

твенно меньше диффузионных, их обычно не используют для получения аналитической информации.

Кроме реакций, протекающих по SE -механизму, могут быть реакции с последующей химической реакцией, то есть протекающие по EC -механизму. Их использование в электроанализе намного более предпочтительно, поскольку протекание последующих химических стадий не приводит к уменьшению предельного диффузионного тока.

Процессы, протекающие по EC -механизму, часто приводят к появлению на вольтамперограммах так называемых каталитических токов, величина которых существенно превышает величину гипотетического диффузионного тока, который наблюдался бы в отсутствии каталитического процесса (см. рис. 8.12).

Каталитические процессы протекают в том случае, когда в растворе или на поверхности электрода присутствует вещество Y (катализатор), которое не принимает участия в электрохимической стадии, но вступает в химическую реакцию с восстановленной формой, образующейся в результате электрохимической стадии, а продуктом химической реакции является окисленная форма:



Окисленная форма Ox , образующаяся в приэлектродном слое, снова принимает участие в электрохимической реакции. В результате протекания последующей стадии концентрация окисленной формы у поверхности электрода возрастает, что приводит к возрастанию предельного тока и появлению максимумов на вольтамперограммах.

Критерии, позволяющие отличить каталитический ток от диффузионного: форма волны с максимумом (рис. 8.12), смещение вольтамперограммы к более положительным значениям потенциала, зависимость величины каталитического тока от концентрации катализатора.

Механизм каталитических процессов может быть достаточно сложным, поэтому зависимость предельного тока от концентрации окисленной формы не всегда линейна.

8.1.6. ФАРАДЕЕВСКИЕ И НЕФАРАДЕЕВСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы, связанные с переносом заряда через границу раздела электрод — раствор, то есть с протеканием электродных реакций, характеризуются прохождением через ячейку фарадеевского тока i . Величина фарадеевского тока связана с концентрацией электрохимически активных веществ (см. уравнение (8.9)) и поэтому используется в качестве аналитического сигнала в группе методов, основанных на протекании электрохимических реакций.

Нефарадеевские процессы, приводящие к появлению нефарадеевского тока i_{NF} , не зависят от концентрации электрохимически активных веществ и связаны, в основном, с процессами, протекающими в ДЭС.

Фарадеевские процессы всегда протекают одновременно с нефарадеевскими, но принято считать, что их протекание происходит независимо друг от друга. Суммарный ток записывается в виде:

$$i_{\Sigma} = i + i_{NF}.$$

Из этого соотношения следует, что суммарный ток, измеряемый в электрохимической ячейке, состоит из двух слагаемых, из которых только фарадеевский ток зависит от концентрации. В группе методов, в которых аналитическим сигналом является величина фарадеевского тока в цепи, нефарадеевский ток играет роль шума, что связано с тем, что при малых концентрациях деполяризатора фарадеевский ток может стать существенно меньшим по величине, чем нефарадеевский ток, что может сделать затруднительным или даже невозможным измерение первого.

В группе методов, основанной на проявлении характеристических свойств в процессах, происходящих в ДЭС, концентрация вещества, наоборот, связана с величиной нефарадеевского тока. В этом случае фарадеевский ток играет роль шума, а нефарадеевский — аналитического сигнала.

Нефарадеевский ток является составной частью **остаточного тока**. Остаточным, или **фоновым**, током называют ток на поляризационных кривых, полученных в растворе, не содержащем определяемого вещества. Другими составляющими остаточного тока обычно являются токи разряда — ионизации примесей или компонентов растворителя.

8.1.7. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА УСЛОВИЯ РЕГИСТРАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

Общий состав раствора играет существенную роль при проведении электроаналитических измерений. В общем случае все растворенные вещества, не принимающие непосредственного участия в электродной реакции, называют **фоновым электролитом** или **раствором фона**. Основной составляющей фонового раствора является сильный электролит, называемый **индифферентным**, поскольку он не принимает участия в электродной реакции.

Высокая концентрация индифферентного электролита в растворе создает условия, при которых практически весь массоперенос электрохимически активного вещества осуществляется за счет диффузии, так как основной вклад в электромиграционный массоперенос в этих условиях вносят ионы индифферентного электролита (см. уравнение (6.1)). Вклад же миграционной составляющей массопереноса деполяризатора пренебрежимо мал. С другой стороны, поскольку ионы индифферентного электролита не принимают участия в электродной реакции, его вклад в диффузионный поток равен нулю. Роль фонового электролита состоит и в том, что он уменьшает омическое сопротивление раствора.

Высокая концентрация сильного электролита, как уже говорилось выше, обеспечивает наиболее близкое приближение строения ДЭС к модели Гельмгольца. Влияние строения ДЭС на форму вольтамперограмм для конкретных методов будет рассматриваться в дальнейшем.

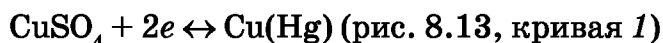
Использование фоновых растворов с большой концентрацией сильных электролитов позволяет считать коэффициенты активности аналитов постоянными и оперировать не активностями, а концентрациями.

Кроме ионов сильного электролита, в фоновый раствор часто вводят неорганические и органические лиганды, вступающие в реакции комплексообразования с электрохимически активным веществом. Электродные процессы с участием комплексных соединений часто сопровождаются сопутствующими химическими реакциями с участием лигандов и/или ионов водорода. Если гетерогенная окислительно-восстановительная реакция (8.19) лимитируется диффузией, а химическая стадия (8.18) протекает быстро, то для значения потенциала можно записать уравнение, аналогичное уравнению Нернста, для случая равновесия комплексообразования (см. главу 2):

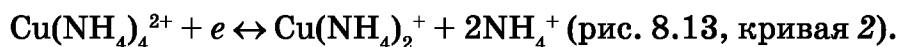
$$E_{M^{z+}/M^0}^{0'} = E_{M^{z+}/M^0}^{0'} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{\beta_{M_m L_n}}{\beta_{M_{m-l}}}$$

Данное уравнение справедливо для случая, когда аналит присутствует в растворе преимущественно в одной форме комплекса, являющейся наиболее удобной для электрохимического анализа. Введение в раствор веществ, образующих комплексное соединение, позволяет разделять плохо разрешенные волны на вольтамперограммах. В ряде случаев электродные процессы сопровождаются стадийным разрядом ионов, когда результатом процесса окисления или восстановления являются вещества в промежуточной степени окисления. В этом случае на вольтамперограммах могут наблюдаться не одна, а несколько волн, каждая из которых отвечает определенному электронному переходу.

Примером одно- и двухстадийного разряда может служить восстановление ионов меди в кислом сульфатном растворе на РКЭ:



и в щелочном растворе, содержащем ионы аммония:



Более подробно влияние комплексообразования на взаимное положение волн на поляризационных кривых будет рассмотрено на примере полярографического метода.

Состав фонового электролита должен обеспечивать минимальную величину остаточного тока и максимальное перенапряжение выделения водорода и кислорода. Перенапряжение выделения водорода и кислорода связано с термодинамической устойчивостью растворителя, в данном случае — воды. При определенных значениях поляризации вода начинает разлагаться с выделением водорода в катодной области и кислорода — в анодной, что приводит к сильному росту фонового тока. Перенапряжение выделения водорода зависит от pH раствора. Так, на ртутном каплюющем электроде в кислой области pH катодная область потенциалов ограничивается 1,2 В, а в сильно щелочной — 2,2–2,4 В.

Адекватный выбор состава раствора необходим для получения правильных результатов электроаналитических измерений. Совокупность информации о составе раствора, используемых электродах, параметрах используемого фактора возбуждения (скорость развертки напряжения, начальный и конечный потенциалы и т. д.) являются обязательными условиями, оговариваемыми методиками электроаналитических измерений.

8.2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

8.2.1. РАЗНОВИДНОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Под вольтамперометрией понимают группу неравновесных электрохимических методов, в которых характеристические свойства веществ проявляются в характере зависимостей фарадеевского тока, протекающего через межфазную границу электрод — раствор, от поляризующего напряжения, а аналитическим сигналом является величина этого тока. В качестве фактора возбуждения в вольтамперометрии используется развертка поляризующего напряжения.

По типу используемых разверток поляризующего напряжения различают варианты метода: постоянноточковые, переменноточковые и импульсные; по направлению развертки напряжения: катодные и анодные. Возможна классификация, основанная на различиях в характере процессов, вызывающих проявление характеристических свойств аналитов, то есть по условиям протекания электродных процессов: стационарным и нестационарным.

К вольтамперометрическим методам, протекающим в условиях нестационарных электродных процессов, прежде всего относится полярография — группа методов, в которых измерения проводятся на РКЭ, а также хронопотенциометрия и хроноамперометрия. Вольтамперометрические методы, основанные на электродных процессах, протекающих в стационарных условиях,

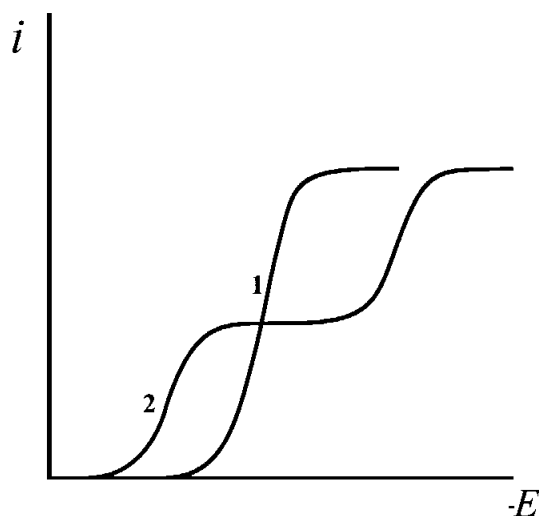


Рис. 8.13

Вольтамперограммы разряда ионов меди (II) в кислом сульфатном растворе (кривая 1) и в щелочном растворе, содержащем ионы аммония (кривая 2)

включают инверсионную вольтамперометрию, прямую и косвенную амперометрию. Дальнейшее изложение материала дано в соответствии с последней классификацией.

8.2.2. ЯЧЕЙКИ И ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Вольтамперометрические измерения проводят в ячейках, состоящих из двух или трех электродов и раствора или расплава электролита. Трехэлектродные ячейки в большинстве случаев позволяют проводить измерения с большей точностью. Ячейки с тремя электродами состоят из рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного. В качестве индикаторных электродов в вольтамперометрии используются инертные электроды первого рода. Инертными они называются потому, что сделаны из материалов, не участвующих в химических и электрохимических реакциях, протекающих на границе раздела электрод — раствор. Понятие инертности относительно, поскольку материал электрода может катализировать или ингибировать реакции, происходящие на его поверхности, на нем могут адсорбироваться реагирующие вещества и т. д. В качестве условно инертных материалов используются ртуть, серебро, золото, платина и платиноиды, графит, стеклоуглерод.

В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии чаще всего используют хлоридсеребряный и каломельный.

Третий — вспомогательный электрод обычно изготавливается из хорошо проводящего инертного материала (ртуть, золото, платина, графит). Вспомогательные электроды применяют в тех случаях, когда раствор имеет высокое омическое сопротивление, и контроль потенциала индикаторного электрода становится затруднительным из-за омического падения напряжения в измерительной цепи. Вспомогательный электрод обеспечивает протекание тока через раствор, но его потенциал не оказывает влияния на величину аналитического сигнала. Для того, чтобы на вспомогательном электроде не протекали электродные реакции, его поляризацию минимизируют, для чего значительно увеличивают его площадь по отношению к площади индикаторного электрода. В этих условиях плотность тока на вспомогательном электроде по сравнению с рабочим оказывается намного меньше, и он практически не поляризуется. Именно это позволяет в некоторых случаях использовать вспомогательные электроды в качестве электродов сравнения.

Более простые по конструкции двухэлектродные ячейки состоят из двух электродов — индикаторного и электрода сравнения. При этом точность измерения тока в двухэлектродных ячейках ниже. Принципиальные схемы двух- и трехэлектродных ячеек приведены на рисунках 8.14 и 8.15.

Электроды и раствор характеризуются определенным сопротивлением электрическому току. На границах раздела электрод — раствор образуется ДЭС, характеризующийся определенным значением емкости, что эквивалентно включению в электрическую цепь конденсатора. Диффузионные процессы, возникающие в результате протекания электрохимической реакции, также можно моделировать с помощью сопротивления электрическому току. Поэтому для характеристики электрохимических ячеек часто пользуются так называемыми эквивалентными схемами, которые позволяют представить ячейку в качестве набора электрических элементов. Пример упрощенной эквивалентной схемы трехэлектродной ячейки приведен на рисунке 8.16.

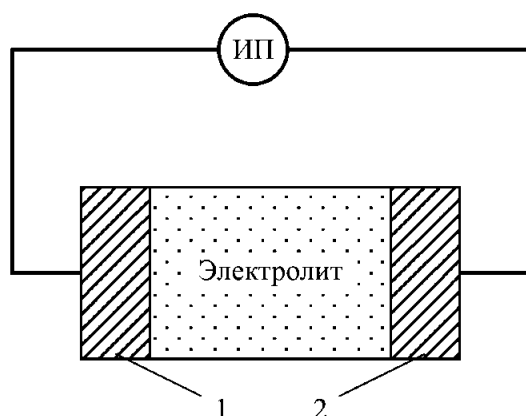


Рис. 8.14

Схема двухэлектродной электрохимической ячейки:

1 — индикаторный электрод, 2 — вспомогательный электрод, ИП — измерительный прибор.

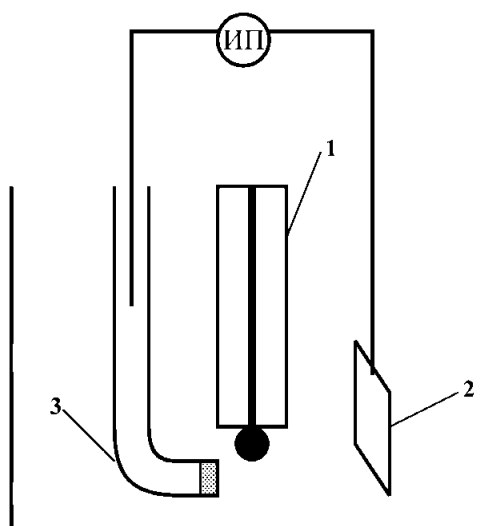


Рис. 8.15

Схема трехэлектродной электрохимической ячейки:

1 — рабочий электрод, 2 — вспомогательный электрод, 3 — электрод сравнения, ИП — измерительный прибор.

В данном случае эквивалентная схема состоит из элементов, характеризующих вклад омического сопротивления во всех процессах переноса заряда, происходящих на электродах R_s и в растворе R_p , и вклад соответствующих емкостных (реактивных) сопротивлений C_s и C_p .

На воспроизводимость результатов неравновесных электрохимических измерений существенно влияет состояние поверхности рабочего электрода. Нерастворимые продукты электрохимической реакции могут образовывать на поверхности рабочего электрода пленки, которые принципиально изменяют свойства электрода и площадь его поверхности, что особенно существенно в вольтамперометрии, так как приводит к изменению тока, поляризации и формы вольтамперограмм. Поэтому воспроизводимость поверхности является одним из важнейших требований, предъявляемых к рабочим электродам. В качестве рабочих электродов в вольтамперометрии используют стационарные электроды (с постоянной площадью по-

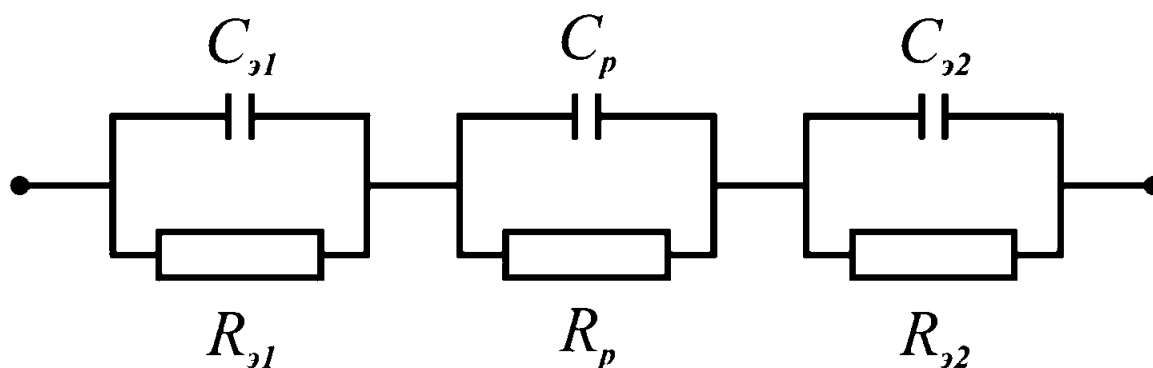


Рис. 8.16

Эквивалентная схема трехэлектродной электрохимической ячейки:

R_{s1} , R_p и R_{s2} — омические сопротивления рабочего электрода, раствора и вспомогательного электрода, соответственно. C_{s1} , C_p и C_{s2} — аналогичные емкостные сопротивления.

верхности) и нестационарные, площадь которых меняется в процессе получения вольтамперограмм. В последнем случае воспроизводимость поверхности наиболее просто обеспечивается при использовании жидких электродов, например, ртутного капающего электрода, потому что продукты реакции отводятся из реакционной зоны вместе с падающей каплей, на смену которой приходит новая капля; при этом, учитывая воспроизводимость условий образования капель, легко поддаются учету закономерности изменения площади электрода во времени.

Среди других электродов, применяемых в вольтамперометрии, особое место занимают гидродинамические электроды: вращающиеся (рабочей поверхностью которых является поверхность диска, быстро вращающегося с постоянной скоростью вокруг своей оси), вибрирующие, проточные и т. д. При использовании гидродинамических электродов в массопереносе электроактивных веществ создается конвективная составляющая, приводящая к увеличению фарадеевского тока за счет увеличения скорости массопереноса.

Общие требования, предъявляемые к рабочим электродам в вольтамперометрии, можно сформулировать следующим образом:

- › электрохимическая инертность в широком интервале потенциалов;
- › высокое перенапряжение выделения водорода и кислорода;
- › низкий остаточный ток, обеспечиваемый отсутствием пор и сильно выраженных шероховатостей поверхности;
- › возможность достаточно просто воспроизводить состояние поверхности;
- › низкое омическое сопротивление как самого электрода, так и всей электрохимической цепи, в которую он включен.

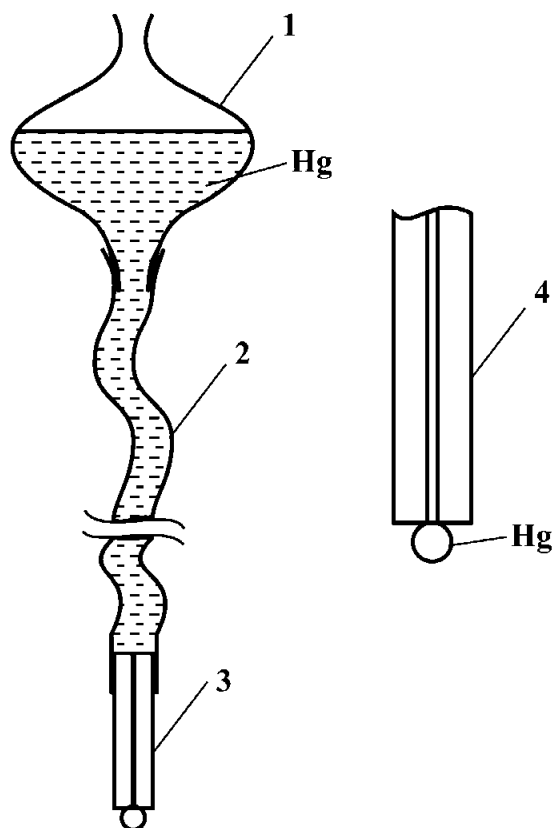


Рис. 8.17

Схематичное изображение РКЭ:

1 — резервуар с ртутью, 2 — шланг для присоединения капилляра, 3 — капилляр, 4 — срез капилляра с каплей ртути.

Жидкие рабочие электроды. В качестве материала для жидких рабочих электродов используется ртуть, существенно реже — галлий. Основными конструктивными элементами жидких электродов являются капилляр с внутренним диаметром 0,05–0,1 мм, из которого вытекает жидкий металл, и резервуар с ним (см. рис. 8.17). Ртутные электроды подразделяются на стационарные и нестационарные.

К стационарным электродам относятся висящая или лежащая ртутная капля (см. рис. 8.18).

Поскольку величина тока, протекающего через электрод, зависит от его площади, то для получения ртутной капли воспроизводимого размера используют микрометрический винт, предназначенный для выдавливания ртути из резервуара. Такое устройство называется каплей Кемули, в честь польского электроаналитика Кемули, впервые предложившего электрод данной конструкции. Другим способом

получения электрода с заданной площадью является применение электромагнитного клапана, регулирующего время вытекание ртути. Измерение тока на стационарных электродах проводят после стабилизации капли ртути определенного размера в устье капилляра. Для смены капли в электродах с висющей ртутной каплей (ВРКЭ) используют электромагнитный молоточек, который ударяет по капилляру и стряхивает каплю, или лопаточку, срезающую ртуть с устья капилляра.

К нестационарным относится ртутный капающий электрод. Устройство РКЭ изображено на рисунке 8.17. В отличие от стационарных электродов, измерение тока через РКЭ производится непрерывно, при периодически сменяющейся капле. Площадь поверхности такого электрода периодически изменяется от практически нулевого значения до некоторого постоянного для всех капель значения. Время между отрывом капли называется периодом капания t_k . Соответственно изменению площади электрода изменяется величина тока. Характер изменения тока в цепи с РКЭ изображен на рисунке 8.19.

Для того, чтобы найти площадь поверхности ртутной капли S , необходимо знать скорость m вытекания ртути из капилляра, которая определяется высотой столба ртути h , создающим давление P , и внутренним радиусом r_k капилляра. Согласно формуле Пуазейля:

$$m = \frac{\pi r_k^4 \rho P}{8\eta l}, \quad (8.20)$$

где $\rho = 13,55 \text{ г/см}^3$ (плотность ртути при 20°C), l — длина капилляра, η — вязкость раствора.

При допущении, что капля сферическая, ее масса q связана со скоростью вытекания ртути из капилляра соотношением:

$$q = m \cdot t = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 \cdot \rho.$$

Отсюда радиус капли:

$$r_0 = \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{1/3}. \quad (8.21)$$

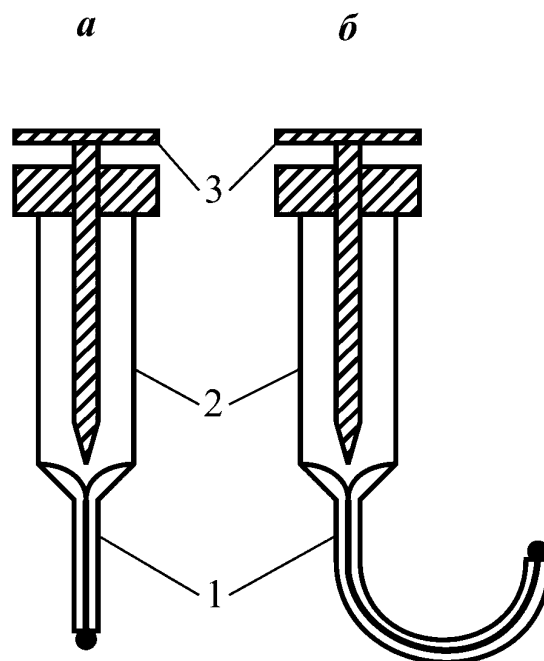


Рис. 8.18

Стационарные ртутные электроды:
а — висящая, б — лежащая ртутная капля. 1 — капилляр, 2 — капилляр, 3 — микрометрический винт для выдавливания капли ртути.

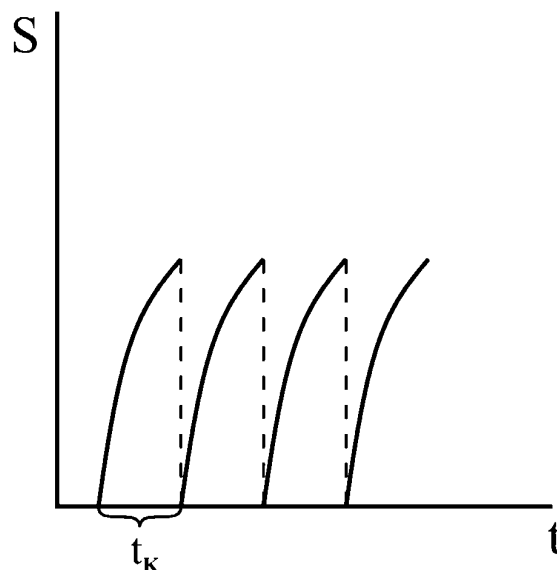


Рис. 8.19

Изменение площади ртутной капли РКЭ во времени:
 t_k — период капания.

Площадь поверхности сферы такого радиуса в каждый момент времени жизни капли равна:

$$S = 4\pi r_0^2 = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3} t^{2/3} = km^{2/3} t^{2/3} = 0,85m^{2/3} t^{2/3},$$

где 0,85 — значение константы для 25°C. Максимальная площадь капли в момент отрыва равна:

$$S = 0,85m^{2/3} t^{2/3}. \quad (8.22)$$

Площадь капли зависит от поверхностного натяжения ртути, которое в свою очередь зависит от потенциала электрода (см. рис. 8.6, кривая 1). Изменение периода капания, являющееся результатом зависимости поверхностного натяжения от потенциала, вносит некоторую погрешность в измерения в многокапельном режиме, поэтому иногда используют принудительный отрыв капли с помощью электромагнитного молоточка.

Чтобы определить, какими параметрами определяется вид зависимости предельного диффузионного тока от концентрации аналита, требуется найти величину толщины диффузионного слоя в уравнении (8.5). Для этого необходимо решить дифференциальное уравнение второго закона Фика (8.1) при определенных граничных условиях, которые определяются механизмом работы электрода. Диффузию к ртутной капле удобнее рассматривать в сферических координатах, в которых уравнение второго закона Фика принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right).$$

Граничные условия для предельного диффузионного тока:

$$c(r_0, t) = 0 \quad (1); \quad c(\infty, t) = c \quad (2); \quad c(r, 0) = c \quad (3). \quad (8.23)$$

Условие (1) означает, что поляризующее напряжение соответствует области предельного тока, то есть граничная концентрация равна нулю в любой момент времени. Согласно условию (2), при $r \gg r_0$, то есть на расстоянии, во много раз превышающем толщину диффузионного слоя (или в «толще раствора»), концентрация реагирующего вещества равна объемной концентрации в любой момент времени. Наконец, в соответствии с условием (3) для любых $r > r_0$ в начальный момент концентрация реагирующего вещества равна объемной концентрации.

Решение уравнения второго закона Фика при граничных условиях (8.23) приводит к следующему выражению для предельного диффузионного тока:

$$i_d = nFSD \frac{c}{\sqrt{\pi Dt}} + nFSD \frac{c}{r_0}. \quad (8.24)$$

Из последнего уравнения следует, что предельный диффузионный ток в случае нестационарных электродов состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое зависит от времени (нестационарная составляющая), второе от времени не зависит (стационарная составляющая). Появление второго слагаемого связано с конечными размерами индикаторного электрода. Вторым слагаемым часто пренебрегают, поскольку его вклад в величину предельного тока для небольших времен жизни капли (3–4 секунды) незначителен. Если отбросить второе слагаемое, то выражение (8.24) приобретает вид:

$$i_d = nFSD \frac{c}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (8.25)$$

Это — так называемое уравнение Коттрелла, которое связывает величину предельного диффузионного тока с концентрацией деполяризатора для случая нестационарной диффузии.

Наиболее универсальным устройством, сочетающим в себе достоинства стационарных и нестационарных жидких электродов, является статический ртутный капельный электрод (СРКЭ). СРКЭ состоит из капилляра, соединенного с ртутным резервуаром через электромагнитный клапан, позволяющий дозировать ртуть из резервуара в капилляр. Схематическое изображение СРКЭ приведено на рисунке 8.20.

Изменение площади капли во времени для электродов этого типа изображено на рисунке 8.21. При подаче ртути из резервуара в капилляр капля растет, а когда подача прекращается закрытием электромагнитного клапана, площадь капли фиксируется. Таким образом с помощью одного устройства можно реализовать и РКЭ, и ВРКЭ.

Если проводить регистрацию тока на каждой капле в области ее роста (область 1 на рисунке 8.21), то реализуется режим капающего электрода, а если на неподвижной, то режим ВРКЭ (область 2).

Ртутные электроды по своим возможностям являются лучшими рабочими электродами для неравновесных электрохимических измерений, позволяющими решать максимальное число аналитических задач. Единственным недостатком, существенно ограничивающим возможности их применения, является высокая токсичность ртути.

Твердые рабочие электроды. Как уже отмечалось выше, в качестве твердых рабочих электродов для вольтамперометрических измерений чаще всего используют электроды из благородных металлов: платины, золота, серебра, иридия, и углеродных материалов: графита, пирографита, стеклоуглерода и углесталла. На рисунке 8.22 изображены поляризационные кривые для электродов из наиболее часто используемых материалов, полученные в кислых и щелочных растворах.

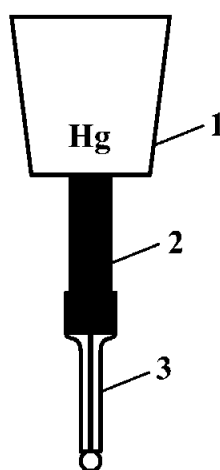


Рис. 8.20

Схематическое изображение СРКЭ:

1 — резервуар со ртутью, 2 — электромагнитный клапан, дозирующий ртуть, 3 — капилляр.

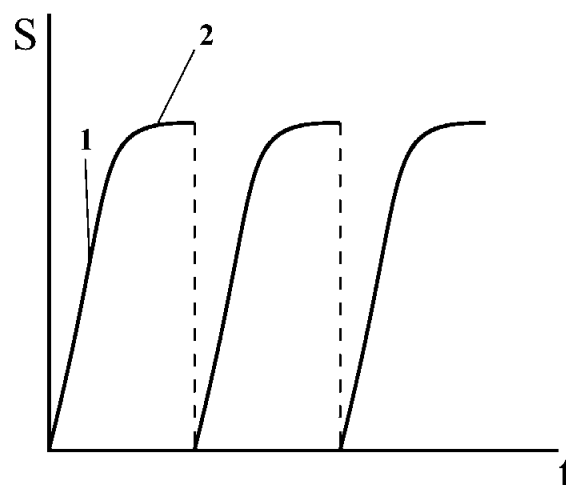


Рис. 8.21

Изменение площади СРКЭ во времени:

1 — область роста капли, 2 — область с фиксированной площадью.

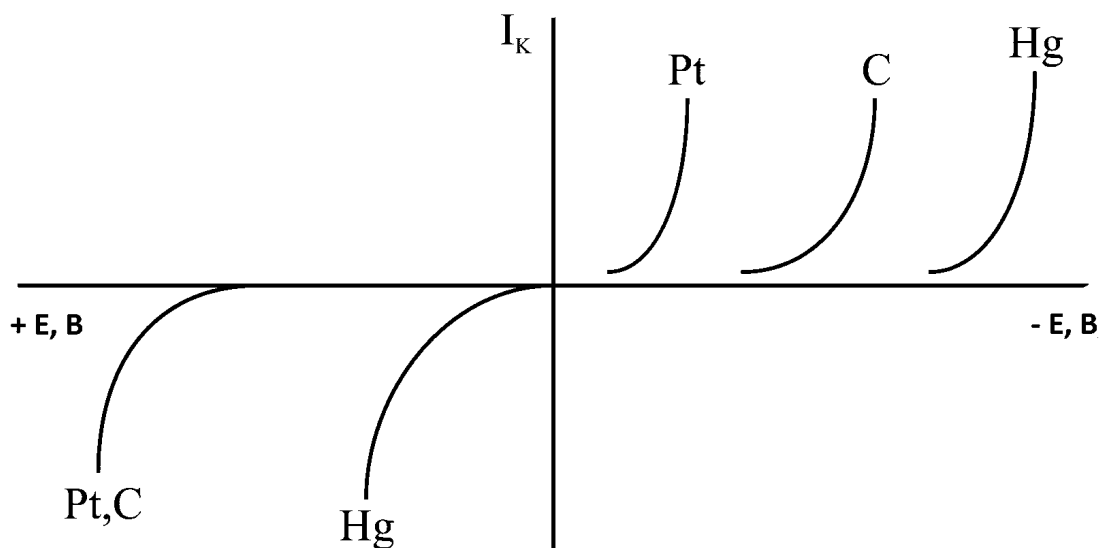


Рис. 8.22

Поляризационные кривые для электродов из различных материалов, полученные в растворах индифферентного электролита

Твердые электроды предпочтительны для работы в области сильно положительных потенциалов, недоступной для ртутного электрода.

Электроды из платиновых металлов характеризуются более низким перенапряжением выделения водорода, что ограничивает их применение в катодной области потенциалов. Все твердые электроды, в отличие от ртутных, не являются идеально поляризуемыми или являются ими в очень узкой области потенциалов. Это обуславливает большую, чем для ртутных электродов, величину остаточного тока. Твердые электроды существенно больше подвержены необратимой адсорбции органических соединений, приводящей к изменению состояния поверхности электрода.

Графит имеет пористую структуру, поэтому поверхность графитовых электродов плохо воспроизводима и быстро загрязняется. Для устранения пористости графит пропитывают парафином, полиэтиленом или органическими смолами. Пирографит не обладает пористостью, но его поверхность анизотропна, поэтому при проведении измерений требуется строго определенная ориентация электрода в растворе. Из углеродных материалов наиболее предпочтительными являются углесталл и стеклоуглерод — материалы, похожие между собой по свойствам, обладающие изотропными свойствами и низкой пористостью. Рабочий диапазон потенциалов для электродов из углеродных материалов составляет около 2 В.

Чтобы обеспечить постоянство площади электрода, контактирующего с раствором, материал твердых индикаторных электродов запрессовывают в инертную оболочку, например во фторопласт, или вплавляют в стекло. Поверхность твердых электродов не обновляется естественным путем, как у жидких электродов, поэтому они подвержены загрязнению продуктами электродной реакции, если она приводит к образованию малорастворимых веществ. Для обновления поверхности твердых электродов используют механические (чаще всего — срезание тонкого слоя поверхности) и электрохимические (поляризация при высоких отрицательных или положительных значениях потенциала, приводящая к растворению осадка и десорбции адсорбированных веществ) способы обновления поверхности.

Чтобы избежать изменений состояния поверхности электрода, в качестве аналитических предпочтительны электродные реакции, не приводящие к образованию осадка на его поверхности.

Пастовые, композитные и пленочные электроды. Поиски компромиссных решений, в которых могли бы совмещаться достоинства жидких (простота обновления поверхности) и твердых электродов (технологичность изготовления и отсутствие свободной ртути), привели к появлению угольного пастового (УПЭ) и пленочных электродов.

Материалом для изготовления УПЭ служит мелкодисперсный графит или сажа, перемешанный с вязкой жидкостью до образования густой пасты. В качестве жидкости обычно используются силиконовое, вазелиновое масла или другие гидрофобные субстанции. Получаемая паста не должна смешиваться с раствором, в котором проводятся измерения, и должна обладать хорошей электропроводностью.

Конструкция УПЭ изображена на рисунке 8.23. Такой электрод позволяет проводить обновление поверхности и состоит из платинового или графитового поршня, передвигающегося по цилиндру, сделанному из фторопласта и выдавливающей пасту. Обновление поверхности производится срезанием тонкого слоя выдавленной пасты перед измерением. Рабочий диапазон угольных пастовых электродов, как и стеклоуглеродных, составляет ~2 В.

Композитные электроды изготавливают из углерод-полимерного композита. Электропроводящим материалом в нем служит мелкодисперсный углерод, чаще всего сажа, полимерной матрицей — полиэтилен или полиуретан.

Обновление поверхности таких электродов проводят срезанием тонкого слоя поверхности.

К пленочным электродам относятся, прежде всего, амальгамные электроды. Их получают погружением проволоки или диска из хорошо амальгамирующегося металла: серебра, золота, реже — платины, в металлическую ртуть. Другой способ получения амальгамных электродов, не требующий применения металлической ртути, заключается в электролитическом осаждении ртути на металл из раствора ее соли.

Амальгамные электроды по своим свойствам близки к стационарным ртутным электродам, однако они не стабильны во времени, поскольку состав амальгамы меняется из-за растворения металла основы в ртути.

К пленочным электродам иногда относят и ртутно-графитовые (РГЭ). Их получают электролитическим осаждением элементарной ртути на графит или стеклоуглерод из раствора ее соли. Пленка может наноситься предварительно и *in situ* непосредственно в процессе проведения измерений. Рабочей поверхностью в РГЭ является ртуть. Поскольку и графит, и стеклоуглерод плохо смачиваются ртутью,

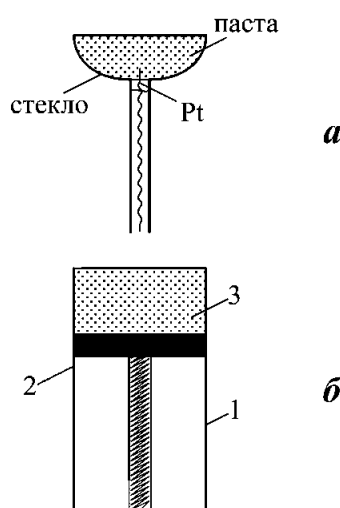


Рис. 8.23

Конструкции УПЭ:

а — паста помещена в стеклянную чашечку со впаянным токоподводом; б — тефлоновая обойма (1) с поршнем для выдавливания пасты (2), паста (3).

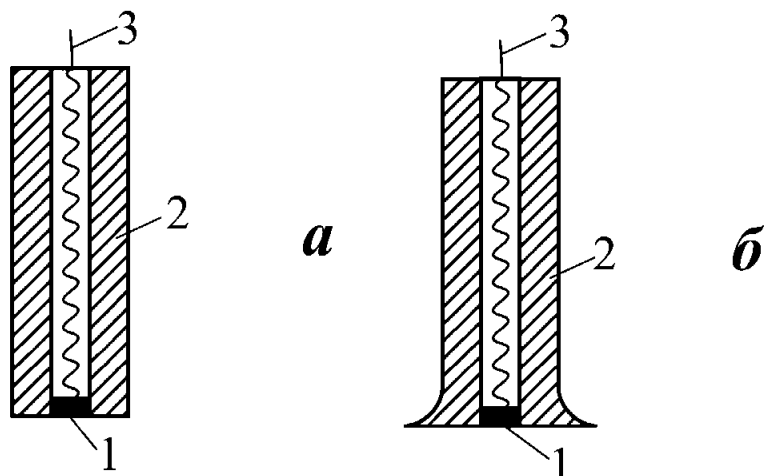


Рис. 8.24
Варианты исполнения ВДЭ:
1 — материал электрода, 2 — тефло-
новый корпус, 3 — токоподвод.

и она при осаждении не образует сплошной пленки, а существует на поверхности в виде отдельных капель, то ртутно-графитовые электроды иногда относят в отдельную от пленочных электродов группу.

Одной из разновидностей пленочных электродов являются золотые пленочные электроды. Их получают электролитическим нанесением тонкой пленки золота на графит, стеклоуглерод или углерод-полимерный композит.

Вращающийся дисковый электрод. Вращающийся дисковый электрод относится к гидродинамическим электродам. Как уже отмечалось ранее, на величину предельного диффузионного тока значительное влияние оказывает перемешивание раствора. Чем сильнее перемешивается раствор, тем меньше толщина диффузионного слоя и, согласно уравнению (8.5), тем выше величина предельного тока. Поэтому постоянство режима перемешивания является одним из основных условий получения точных и воспроизводимых результатов электроаналитических измерений.

Одним из устройств, позволяющих строго поддерживать постоянный гидродинамический режим, является вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). ВДЭ представляет собой металлический диск в цилиндрической фторопластовой обойме, вращающийся в растворе вокруг своей оси. Варианты конструкций ВДЭ изображены на рисунке 8.24.

ВДЭ обладает равнодоступной поверхностью, что проявляется в том, что скорость движения набегающего потока раствора одинакова во всех точках поверхности электрода. Это обусловлено особенностями движения жидкости к поверхности при ее перемешивании вращающимся диском. Равнодоступность обеспечивает равномерную толщину диффузионного слоя и постоянство тока по всей поверхности.

Выражение для толщины диффузионного слоя в случае вращающегося дискового электрода имеет следующий вид:

$$\Delta \approx 1,62 \cdot \omega^{-1/2} \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6},$$

а уравнение Левича для предельного диффузионного тока —

$$i_d = 0,61 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c.$$

Из уравнения Левича следует, что величина предельного тока в цепи с ВДЭ прямо пропорциональна корню квадратному из скорости вращения электрода.

Поскольку скорость вращения является мерой интенсивности перемешивания раствора, то с помощью ВДЭ удобно устанавливать природу предельного тока (см. разделы 8.1.3 и 8.1.5).

Универсальность ВДЭ состоит в том, что он может быть амальгамным, пленочным, металлическим, стеклоуглеродным и т. д., а простота технических решений определяет его широкое применение в электроаналитике.

Ультрамикроэлектроды. Ультрамикроэлектродами (УМЭ) принято называть электроды, размеры которых хотя бы в одном измерении находятся в пределах от 10^{-8} до 10^{-5} м.

Технологии изготовления УМЭ чрезвычайно разнообразны: от впаивания тонких (микронного диаметра) проволок из платины, иридия, золота, серебра в стекло до вакуумного напыления узких ленточек (ленточный УМЭ) на изолирующую подложку.

Размеры ультрамикроэлектрода существенно меньше, чем толщина диффузионного слоя, поэтому отсутствуют краевые эффекты, характерные для макроэлектродов, и это делает возможным применить для УМЭ модель сферической диффузии и уравнение (8.24). Для УМЭ величина r_0 очень мала и второе слагаемое, обусловленное стационарной составляющей диффузии, намного больше, чем для РКЭ, поэтому стационарное состояние достигается при существенно меньшем времени, чем на РКЭ. При этом в случае УМЭ в уравнении (8.23) можно пренебречь первым слагаемым и оно принимает вид:

$$i_d = nFS D \frac{c}{r_0}. \quad (8.26)$$

Основной проблемой при использовании ультрамикроэлектродов является измерение очень малых токов (10^{-9} – 10^{-12} А), величина которых обусловлена малой площадью УМЭ. Эту проблему решают либо созданием ансамбля УМЭ, то есть использованием сразу нескольких электродов с ультрамалыми размерами (радиуса — при использовании проволоки или ширины — в случае ленточных УМЭ), либо созданием ленточных УМЭ большой длины для увеличения общей площади электрода. Основным условием функционирования ансамбля УМЭ является расстояние между отдельными электродами, которое должно на порядки превышать линейные размеры отдельного электрода. Только при этом условии для каждого индивидуального электрода будет выполняться уравнение (8.26).

Поскольку ток, протекающий через УМЭ, очень мал, то их можно использовать в растворах с невысокой проводимостью, например, в дождевой воде. В этом случае собственной проводимости воды достаточно, чтобы обеспечить протекание электрического тока, и омическое сопротивление раствора не сказывается на величине тока. В результате становится возможным проводить измерения без введения фонового электролита, что уменьшает риск внесения загрязнений на стадии подготовки пробы.

Печатные электроды. Еще одним решением проблемы обновления поверхности для твердых электродов является использование одноразовых электродов, при условии, что они хорошо воспроизводимы и достаточно дешевы. Такие электроды удастся изготавливать, например, распечатывая их желаемые профили с помощью струйного принтера на полимерной пленке с использованием специальных чернил, содержащих мелкодисперсный углерод. Предварительно форму электрода

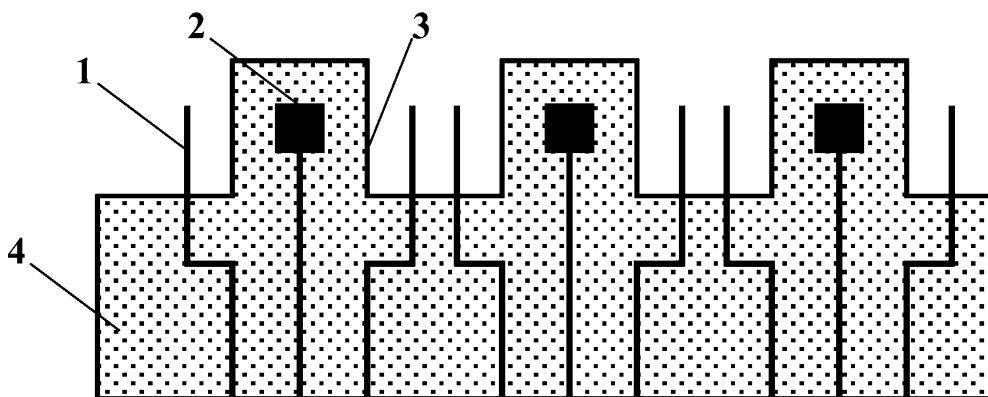


Рис. 8.25

Изображение screen-printed-электродов:

1 — полоска из серебра, 2 — индикаторный электрод, 3 — электрод сравнения, 4 — подложка.

задают на дисплее персональной ЭВМ. На рисунке 8.25 изображен пример такого электрода, который называют screen-printed.

Такая технология делает электроды достаточно дешевыми и позволяет изготавливать их в любой лаборатории.

Другой способ изготовления печатных электродов — метод трафаретной печати.

8.2.3. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АНАЛИТОВ, ПРОЯВЛЯЕМЫХ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ

Постоянноточковая (классическая) полярография. Постоянноточковая полярография была предложена в качестве аналитического метода в 1922 г. чешским ученым Ярославом Гейровским, который в 1959 г. за открытие и развитие этого метода был удостоен Нобелевской премии. Поскольку постоянноточковая полярография послужила основой для развития вольтамперометрического анализа, ее часто называют классической полярографией.

Суть метода состоит в том, что на ртутный капаящий электрод налагается медленно меняющаяся во времени по линейному закону развертка напряжения (см. рис. 8.26):

$$E = E_{\text{н}} + Vt,$$

где $E_{\text{н}}$ — начальное значение потенциала, V — скорость развертки поляризующего напряжения, t — время.

При этом регистрируется ток, протекающий в цепи. На полученных таким образом поляризационных кривых, называемых полярограммами (рис. 8.27), наблюдаются осцилляции, связанные с природой РКЭ, поскольку за период капания t_k площадь капли растет от практически нулевого значения до максимального при данной скорости вытекания ртути и диаметре капилляра.

Скорость развертки в классической полярографии обычно составляет 1–5 мВ/с.

Уравнение для предельного диффузионного тока на полярограммах достаточно просто выводится из уравнения (8.25), если в него подставить выражение для площади ртутной капли (8.22):

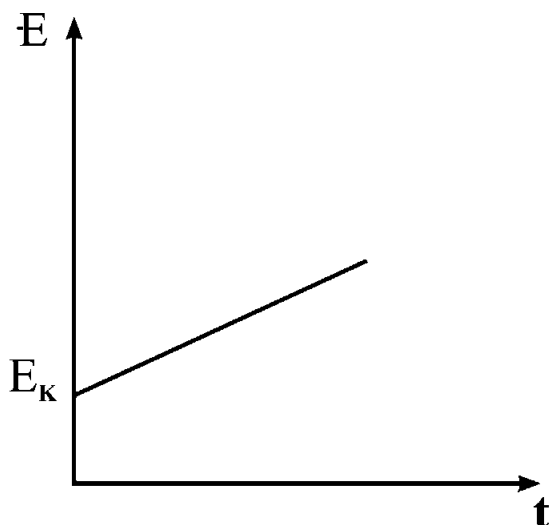


Рис. 8.26

Вид развертки потенциала (фактора возбуждения) в классической полярографии

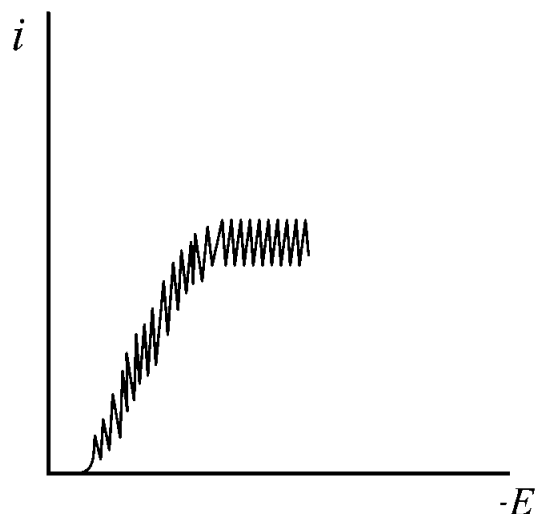


Рис. 8.27

Изображение постоянноточковой полярограммы

$$i_d = \frac{0,85}{\sqrt{\pi}} nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c. \quad (8.27)$$

Выражение (8.27) носит приближенный характер по той причине, что при решении уравнения второго закона Фика для РКЭ принималось, что диффузия в растворе происходит к неподвижной ртутной капле. На самом деле ртуть, вытекая из капилляра, движется навстречу диффузионному потоку, что приводит к дополнительному сжатию диффузионного слоя и увеличению предельного тока по сравнению с неподвижной ртутной каплей того же радиуса. Это обстоятельство было учтено Ильковичем в рамках модели движущейся плоскости. Он вывел уравнение, учитывающее рост капли:

$$i_d = 0,732 nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c. \quad (8.28)$$

Приведенное выражение справедливо для любого момента времени и называется уравнением Ильковича для мгновенного тока. В такой форме уравнение не всегда удобно для применения, поскольку требует фиксации определенного момента времени в течение периода капания для нахождения предельного тока. Поэтому чаще используют уравнение Ильковича для среднего тока:

$$i_d = 0,627 nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c, \quad (8.29)$$

или, в том случае, когда граничная концентрация c^s не равна нулю, с учетом (8.3) получаем:

$$i_d = 0,627 nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c - c^s). \quad (8.30)$$

Численные коэффициенты в уравнении Ильковича справедливы для следующих размерностей входящих в них величин:

$$[i] = \text{мкА}, [D] = \text{см}^2/\text{с}, [m] = \text{г/с}, [t] = \text{с}, [c] = \text{мм}.$$

Уравнение Ильковича используется при проведении количественного полярографического анализа. Оно связывает предельный ток с концентрацией аналита, но не описывает форму полярографической кривой.

Для ее описания необходимо воспользоваться выражением (8.30) и уравнением Нернста для граничных концентраций (8.10), допустив, что электродный процесс полностью обратим. Тогда для катодного процесса из (8.30), с учетом (8.28) для граничной концентрации окисленной формы:

$$c_{\text{Ox}}^s = \frac{i_{d,k} - i}{b_{\text{Ox}}}.$$

Так как поток окислителя к поверхности электрода из раствора равен потоку восстановителя от поверхности в раствор, то для катодного процесса:

$$c_{\text{Red}}^s = \frac{i}{b_{\text{Red}}},$$

где b_{Ox} и b_{Red} — константы для катодного и анодного токов соответственно. Найдя отношение граничных концентраций:

$$\frac{c_{\text{Ox}}^s}{c_{\text{Red}}^s} = \frac{b_{\text{Red}}}{b_{\text{Ox}}} \cdot \frac{i_{d,k} - i}{i} = \left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}}\right)^{1/2} \cdot \frac{i_{d,k} - i}{i},$$

где D_{Red} и D_{Ox} — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм, соответственно, и подставив их отношение в уравнение (8.10), получаем:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF} \cdot \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{i_{d,k} - i}{i},$$

или

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{i_{d,k} - i}{i}, \quad (8.31)$$

где

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2nF} \cdot \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}}. \quad (8.32)$$

Если величина тока в уравнении (8.31) $i = 1/2 i_d$, то есть составляет половину высоты волны, то $E = E_{1/2}$, где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны (см. рис. 8.30).

Решая уравнение (8.32) относительно тока и обозначив

$$P = \exp \left[\frac{nF(E - E_{1/2})}{RT} \right],$$

приходим к уравнению обратимой полярографической волны Гейровского — Ильковича:

$$i = \frac{i_{d,k}}{1 + P}. \quad (8.33)$$

Уравнение (8.33) выведено для катодного процесса. Аналогично может быть получено выражение, учитывающее процессы как окисления, так и восстановления электрохимически активного вещества, то есть как анодный, так и катодный процессы, называемое уравнением анодно-катодной обратимой полярографической волны:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{d,k} - i}{i_{d,a} + i}$$

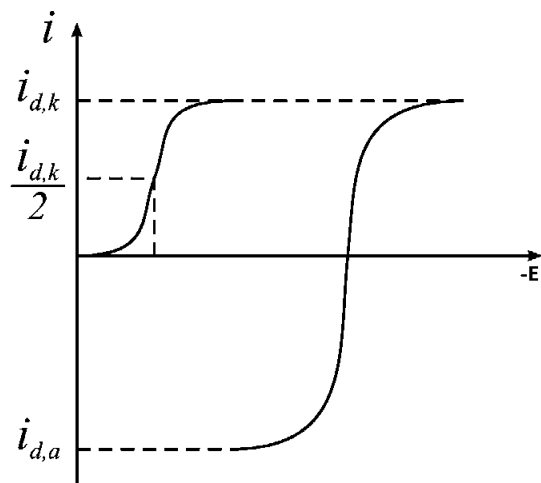


Рис. 8.28

Обратимая катодная (1) и анодно-катодная (2) полярографические волны

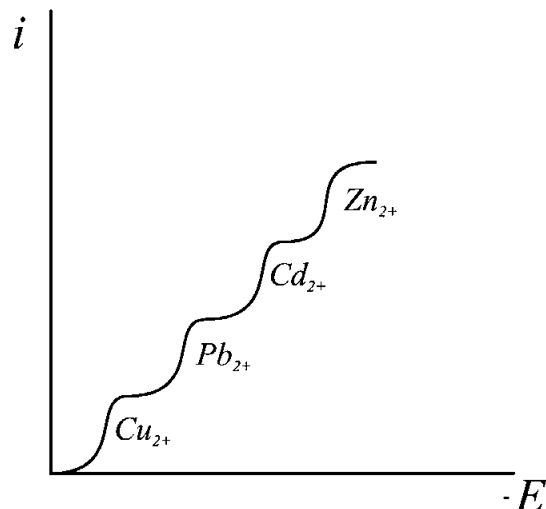


Рис. 8.29

Полярограмма последовательного разряда нескольких ионов

$$и \ i = \frac{i_{d,k} - P i_{d,a}}{1 + P}.$$

Характерный вид анодно-катодной полярограммы приведен на рисунке 8.28.

Потенциал полуволны является важнейшим проявлением характеристических свойств аналитов, регистрируемым в качестве аналитического сигнала, позволяющего их идентифицировать. Возможность проведения качественного анализа следует из выражения (8.32). Поскольку коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм, как правило, близки по величине, второе слагаемое в (8.32) всегда близко к нулю, а $E_{1/2} \approx E^0$. Таким образом, величина потенциала полуволны для данного вещества в фоновом растворе данного состава является величиной постоянной и близкой к величине стандартного окислительно-восстановительного потенциала. Качественный полярографический анализ проводят с помощью таблицы потенциалов полуволн, в которой собраны значения $E_{1/2}$ для различных веществ и электродных реакций с их участием в растворе определенного состава.

При наложении развертки потенциала от его начального значения в сторону увеличения катодных или анодных значений присутствующие в растворе вещества, восстанавливаются или окисляются соответственно их окислительно-восстановительным потенциалам (или потенциалам полуволн). Это приводит к появлению на полярограммах последовательности волн, каждая из которых отвечает определенному веществу или изменению степени окисления одного и того же вещества. Таким образом, полярография является методом многоэлементного анализа. Вид многоэлементной полярограммы приведен на рисунке 8.29.

В растворах сильных электролитов, при отсутствии комплексообразования, величины потенциалов полуволн деполаризаторов мало меняются при переходе от одного электролита к другому и от одной концентрации фонового электролита к другой. В случае, когда происходит разряд комплексных ионов, величина потенциала полуволны будет определяться константой устойчивости комплексов, принимающих участие в электродной реакции, и концентрацией свободного лиганда. По аналогии с (8.32), уравнение для потенциала полуволны комплексного соединения ионов металла имеет вид:

$$E_{1/2}^k = E_{1/2}^{M_{Ox}/M_{Red}} - \frac{0,058}{n} \lg \beta_p - \frac{0,058p}{n} \lg [L].$$

Это уравнение справедливо для случая, когда в растворе присутствует только одна электрохимически активная форма комплекса.

Использование реакций комплексообразования позволяет разделять неразрешенные волны, производить маскирование мешающих веществ.

Например, катодные полярографические волны, отвечающие разряду Tl^+ и Pb^{2+} , практически неразрешимы на фоне 1 М КСl, поскольку потенциалы полуволн полярограмм этих ионов относительно насыщенного каломельного электрода составляют, соответственно, $-0,462$ и $-0,431$ В. При введении в раствор 0,5 М этилендиамина потенциал полуволны Tl^+ практически не изменяется, а для ионов свинца он становится равным $-0,71$ В. Таким образом удастся определять эти ионы при их совместном присутствии. При подборе маскирующих агентов пользуются таблицей потенциалов полуволн для различных химических соединений одного и того же элемента.

Необратимые полярографические волны. Необратимые полярографические волны наблюдаются при медленном протекании электродной реакции на РКЭ. В этих условиях при малых значениях перенапряжения скорость электродной реакции лимитируется стадией переноса заряда через границу раздела электрод — раствор. Поскольку константа скорости электродного процесса является функцией перенапряжения, то с ростом последнего растет и скорость стадии разряда — ионизации. Когда скорость электрохимической стадии становится больше, чем скорость диффузии, максимум которой соответствует предельному диффузионному току, то весь процесс лимитируется скоростью диффузионного массопереноса. Рисунок 8.30 иллюстрирует возникновение необратимой полярографической волны как результат наложения двух процессов: переноса электронов и диффузии. Предельный диффузионный ток в этом случае также определяется уравнением Ильковича (8.29), а уравнение полярографической волны принимает вид:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i_d - i}{i} \right)$$

и

$$E_{1/2} = \text{const} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{c_{Ox}}{i_{d,Ox}}.$$

Сопоставление этих уравнений с (8.31) и (8.32) позволяет сделать следующие выводы:

1. Необратимая полярографическая волна имеет более пологий наклон, поскольку в знаменателе множителя перед логарифмом стоит коэффициент переноса, имеющий дробную величину.

2. Потенциал полуволны необратимой полярографической волны, в отличие от обратимой, зависит от периода капания РКЭ, поскольку под логарифмом стоит предельный ток, определяемый уравнением Ильковича, в которое в качестве аргумента входит период капания. Этот критерий позволяет различать обратимые и необратимые электродные процессы, протекающие на РКЭ, дополнительно к приведенным в параграфе 8.1.2, и подтверждает сделанный в нем вывод о том, что

использование в аналитических целях необратимых полярографических волн менее выгодно, поскольку они имеют большую ширину и, соответственно, хуже разрешаются.

Влияние характеристик ртутного каплющего электрода на величину предельного диффузионного тока. На величину тока в цепи с РКЭ влияет, прежде всего, скорость вытекания ртути и радиус капилляра, поскольку эти две величины определяют размер капель. Скорость вытекания ртути зависит от давления, определяемого высотой столба ртути h_{Hg} . Высота столба измеряется от среза капилляра до плоскости зеркала в резервуаре с ртутью. Но эффективная высота столба ртути $h_{\text{эфф}}$ меньше измеряемой. Это связано с обратным давлением $h_{\text{обр}}$, выраженным в единицах ртутного столба, которое оказывает раствор на растущую ртутную каплю:

$$h_{\text{эфф}} = h_{\text{Hg}} - h_{\text{обр}}. \quad (8.34)$$

Чем меньше радиус капли и больше плотность раствора, тем большее обратное давление оказывает раствор. Радиус капли, согласно (8.21), пропорционален кубическим корням из скорости вытекания ртути и периоду капания. Поэтому для водных и водно-органических растворов, плотность которых не сильно отличается от плотности воды:

$$h_{\text{эфф}} = \frac{3,1}{m^{1/3} t^{1/3}}. \quad (8.35)$$

Скорость вытекания ртути прямо пропорциональна, а период капания капилляра — обратно пропорционален эффективной (исправленной) высоте ртутного столба:

$$m = k' h_{\text{эфф}} \text{ и } t = k' / h_{\text{эфф}}.$$

Подставив выражения (8.34) и (8.35) в уравнение Ильковича (8.29), получим зависимость предельного тока от высоты ртутного столба:

$$i_d = k h_{\text{испр}}^{1/2}.$$

Последняя зависимость показывает, что величина предельного диффузионного тока изменяется прямо пропорционально корню квадратному из исправленной высоты ртутного столба. Эта зависимость полезна для диагностики природы предельного тока, поскольку она выполняется только для диффузионных токов.

Полярографические максимумы. В некоторых случаях на полярограммах при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда ртути, наблюдается резкий рост тока до значений, во много раз превышающих предельный ток. Такие максимумы на полярограммах были открыты Я. Гейровским и называются макси-

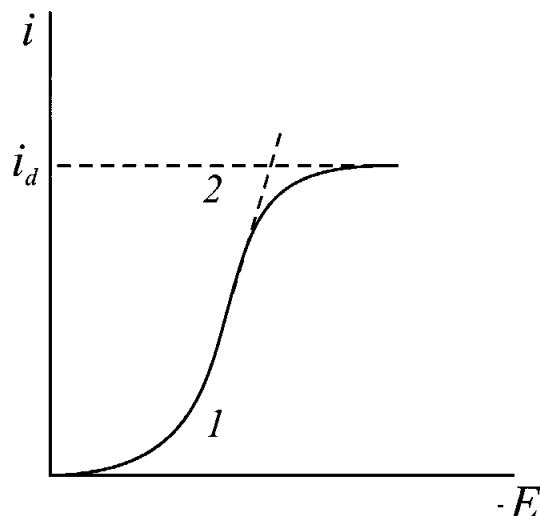


Рис. 8.30

Необратимая полярографическая волна как результат наложения двух процессов:
1 — ток медленной электрохимической стадии,
2 — предельный диффузионный ток.

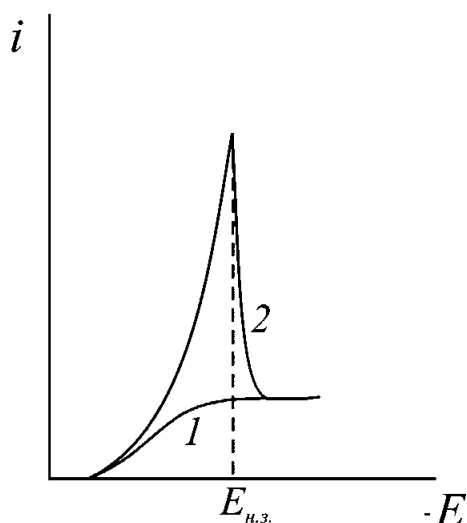


Рис. 8.31

Полярографический максимум первого рода:
1 — полярограмма без максимума, 2 — с максимумом.

мумами первого рода. Полярограммы с максимумами первого рода, полученные Я. Гейровским, приведены на рисунке 8.31.

Максимумы первого рода на полярограммах наблюдаются на положительно или отрицательно заряженной поверхности ртути и называются соответственно положительными или отрицательными максимумами первого рода и чаще всего наблюдаются в разбавленных растворах фонового электролита.

Появление максимумов первого рода связано с возникновением тангенциального движения поверхностных слоев ртути, вызывающего дополнительное перемешивание приэлектродного слоя раствора. Это

движение является следствием неравномерной поляризации поверхности электрода в нижней и верхней части капли, что вызвано тремя причинами.

Первой причиной является несимметричное расположение электродов в ячейке. В разбавленных растворах с не очень высокой электропроводностью это приводит к различному сопротивлению участков раствора от противозэлектрода до нижней и верхней части капли и неравномерной поляризации поверхности ртути.

Вторая причина — экранировка срезом капилляра шейки капли, приводящая к неравномерной поляризации капли.

Третья причина — эксцентричный рост капли. При выводе уравнения Ильковича использовалась модель движущейся плоскости, то есть считалось, что капля растет от центра равномерно во всех направлениях. На самом деле рост капли происходит эксцентрично, причем в верхней части капля растет медленнее, чем в нижней. Следствием этого является более интенсивное перемешивание раствора нижней частью капли.

Неравномерная поляризация поверхности приводит к разному поверхностному натяжению в различных частях капли и движению ртути из области больших поверхностных натяжений к меньшим, что и вызывает интенсивное перемешивание приэлектродного слоя раствора. При достижении потенциала нулевого заряда ртути поверхностное натяжение выравнивается и максимумы исчезают.

Максимумы первого рода сильно искажают форму полярограмм и усложняют их расшифровку. Для того, чтобы избавиться от максимумов первого рода, полярографические измерения проводят в достаточно концентрированных растворах фонового электролита. Если этого недостаточно, то в анализируемый раствор вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ): желатин, Тритон-X100 и другие. Адсорбируясь на поверхности ртути в области потенциалов, близких к потенциалу нулевого заряда (рис. 8.6, кривая 4), ПАВ выравнивает поверхностное натяжение вблизи потенциала нулевого заряда, и максимумы на полярограммах исчезают. Чувствительность максимумов первого рода к содержанию ПАВ в растворе иногда используется для определения последних.

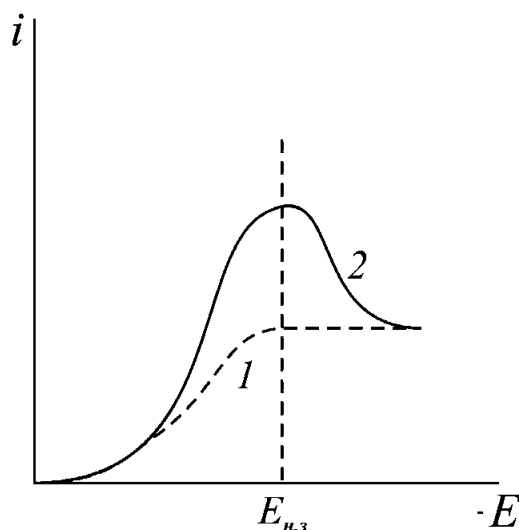


Рис. 8.32

Полярографический максимум второго рода:
1 — полярограмма без максимума, 2 — с максимумом.

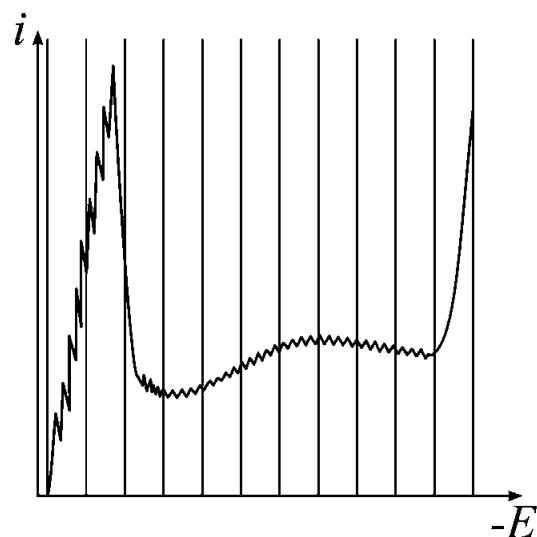


Рис. 8.33

Полярограмма растворенного кислорода

Максимумы второго рода, которые открыла советский электроаналитик Т. А. Крюкова, наоборот, хорошо проявляются в концентрированных растворах фонового электролита и исчезают по мере уменьшения его концентрации. Максимумы второго рода имеют отличную от максимумов первого рода пологую форму с экстремумом при потенциале нулевого заряда ртути. Характерный вид полярограммы с максимумом второго рода изображен на рисунке 8.32.

Появление максимумов второго рода вызвано особенностями вытекания ртути из капилляра. Ртуть сначала вертикально опускается к нижней части капли, а затем, изгибаясь, поднимается к шейке. Поэтому раствор в приэлектродном слое перемешивается неравномерно.

Устраняют максимумы второго рода, как и первого, добавлением в раствор ПАВ. Роль ПАВ при устранении максимумов заключается в том, что их адсорбция на поверхности ртути лимитируется диффузией. Поэтому адсорбция сильнее проявляется на тех участках капли, где сильнее перемешивание.

Влияние растворенного кислорода на форму полярографических волн. Растворенный кислород, присутствующий в растворе фонового электролита, электрохимически активен и при снятии полярограмм дает две волны, одна из которых искажена максимумом. Полярограмма растворенного кислорода приведена на рисунке 8.33.

Равновесная концентрация растворенного кислорода в растворе, находящемся в контакте с воздухом, составляет примерно $2,5 \cdot 10^{-4}$ М, поэтому его присутствие в растворе оказывает мешающее влияние при определении большинства веществ.

Устраняют мешающее влияние растворенного кислорода двумя путями. Первый заключается в его удалении из раствора барбатированием через последний инертного газа, например очищенного азота, гелия или аргона. Второй путь — это химическое связывание кислорода сульфит-ионом в сульфат-ион в щелочном растворе фонового электролита.

Миграционные токи. Выше отмечалось, что массоперенос заряженных частиц в растворе осуществляется как за счет диффузии, так и за счет движения под

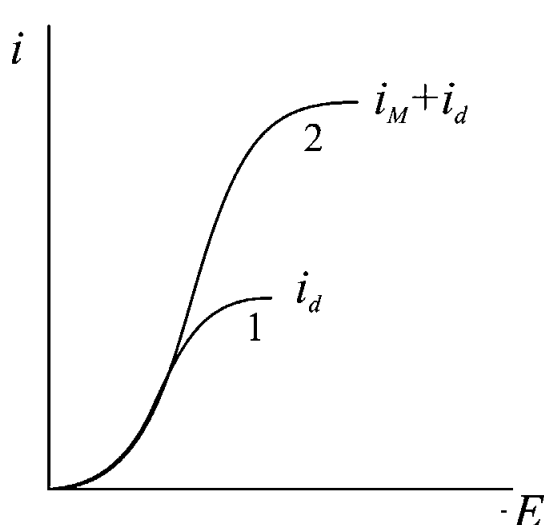


Рис. 8.34

Полярограмма без миграционной составляющей тока (1) и включающая миграционную составляющую (2):
 i_M — миграционный ток.

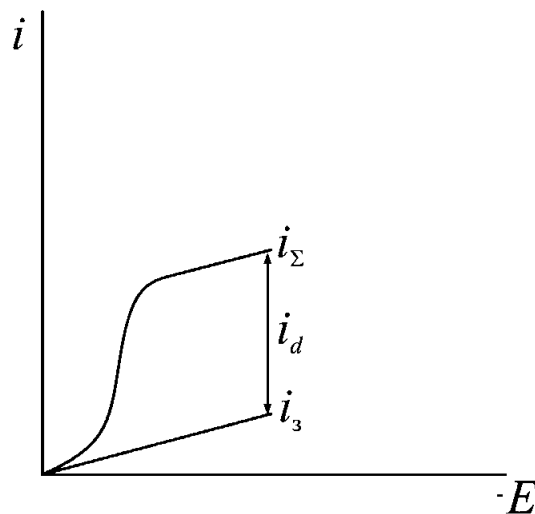


Рис. 8.35

Иллюстрация вклада остаточного тока в суммарный ток, протекающий в цепи

действием электрических сил. При работе в концентрированных растворах сильных электролитов миграционная составляющая тока аналита нивелируется потоком электрохимически неактивных ионов фонового электролита. В том случае, когда измерения проводятся без фонового электролита или при его недостатке, на полярограммах может проявляться так называемый миграционный ток. Полярограммы с миграционным и диффузионным токами изображены на рисунке 8.34.

Хотя величина суммы токов выше, чем только диффузионного тока, вклад миграционной составляющей не представляет аналитического интереса, поскольку эта величина неконтролируемо уменьшается при добавлении в раствор любого электролита.

Остаточный ток и ток заряжения. При снятии полярограмм в растворе фонового электролита, не содержащем электрохимически активных веществ, получается кривая остаточного тока, имеющая некоторый наклон по отношению к оси абсцисс, как это показано на рисунке 8.35.

Для РКЭ, близкого по своим свойствам к идеально поляризуемому электроду, основными составляющими остаточного тока являются ток заряжения и ток разряда примесей, в том числе кислорода. В достаточно чистых растворах фонового электролита при условии предварительного удаления растворенного кислорода остаточный ток практически равен току заряжения. В этом случае, при наличии в растворе деполяризатора, ток в цепи представляет собой сумму остаточного и диффузионного токов и, соответственно:

$$i_\Sigma = i_d + i_3.$$

Из этого выражения следует, что предел обнаружения полярографического метода будет определяться, в основном, соотношением величин предельного диффузионного тока и тока заряжения i_3 .

Выражение для тока заряжения ДЭС для РКЭ при постоянном потенциале:

$$i_3 = -\frac{d(Q \cdot s)}{dt} = -Q \cdot \frac{ds}{dt}$$

Производная площади капли по времени равна:

$$s = km^{2/3}t^{2/3} \Rightarrow \frac{ds}{dt} = \frac{2}{3}km^{2/3}t^{-1/3}.$$

Отсюда выражение для тока заряжения:

$$i_3 = -\frac{2}{3}km^{2/3}t^{-1/3}Q. \quad (8.36)$$

Исходя из последнего выражения и уравнения Ильковича, предел обнаружения для классической полярографии можно оценить величиной $\sim 10^{-5}$ М.

Используя выражение (8.36) для тока заряжения и уравнение Ильковича для среднего предельного тока, можно получить соотношение, определяющее зависимость суммарного тока от времени жизни капли:

$$i_z = k_1 t^{1/6} + k_2 t^{-1/3}. \quad (8.37)$$

Анализ этого выражения показывает, что в начале жизни капли второе слагаемое больше первого, а в конце — наоборот. Из этого наблюдения следует вывод о том, что, измеряя ток в разные моменты жизни капли, то есть, проводя временную селекцию аналитического сигнала, можно изменять соотношение фарадеевского тока и тока заряжения. На этом принципе построено большое число вольтамперометрических и полярографических методов, обладающих существенно большей чувствительностью, чем постоянноточковая полярография.

В первую очередь чувствительность и разрешающую способность метода можно повысить, используя разную скорость изменения фарадеевского тока и тока заряжения при наложении линейно изменяющегося потенциала. Ток заряжения меняется практически по линейному закону, а фарадеевский — по экспоненциальному (см. рис. 8.35). Поэтому аналитические возможности метода могут быть расширены, если регистрировать зависимость $\frac{di_z}{dE}$ от E . Дифференцирование тока заряжения приведет к постоянной величине, а полярограммы — к кривой пиковой формы, причем ширина пика будет уже, чем ширина волны (см. рис. 8.36).

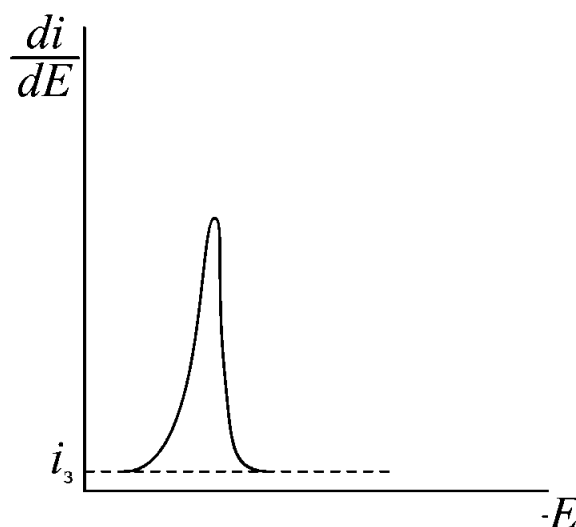


Рис. 8.36

Фарадеевский и емкостный токи в производной постоянноточковой полярографии

При дифференцировании тока заряжения получается так называемый емкостный ток, поскольку в результате дифференцирования кривой заряжения получается кривая зависимости дифференциальной емкости ДЭС $c_{\text{дэс}}$ от потенциала $\frac{di_z}{dE} = k c_{\text{дэс}}$, где k — константа. Если продифференцировать зависимость i_z от E , то на зависимости $\frac{di_z}{dE}$ от E отношение фарадеевского и емкостного тока увеличивается примерно в 4 раза в пользу i_f . Таким образом, производная постоянноточковая полярография в 4 раза чувствительнее, чем интегральный метод.

Другой способ повышения чувствительности классической полярографии, называемый таст-полярографией, заключается в том, что поляризующее напряжение меняется не непрерывно, а ступенчато, причем увеличение потенциала происходит в начале жизни капли, а регистрация тока происходит в коротком промежутке времени перед отрывом капли. Этот метод удобно использовать при работе с принудительным отрывом капли. Соотношения фарадеевского тока и тока заряжения в конце периода капания, согласно уравнению (8.37), лучше, чем в начале, сразу после наложения потенциала. Таст-полярограмма имеет ступенчатую форму, что связано с дискретным измерением тока. Вид развертки напряжения и отвечающая ей полярограмма показаны на рисунке 8.37.

Импульсная полярография. Еще одним способом снижения пределов обнаружения полярографического метода является использование импульсной развертки напряжения. В импульсной полярографии развертка поляризующего напряжения состоит из импульсов потенциала, подающихся в конце периода капания. Различают нормальную и дифференциальную импульсную полярографию. В нормальной импульсной полярографии (НИП) налагают импульсы поляризующего напряжения, амплитуда которых увеличивается по линейному закону от некоторого начального потенциала, при котором фарадеевский ток не протекает, до конечного потенциала, отвечающего области предельного тока. Импульсы длятся 45–65 мс, в промежутках между импульсами значение поляризующего напряжения возвращается к начальному значению. Импульс налагается в строго определенный момент жизни капли и ее площадь во время измерения тока можно считать постоянной. Регистрация тока производится в конце импульса. Форма поляризующего

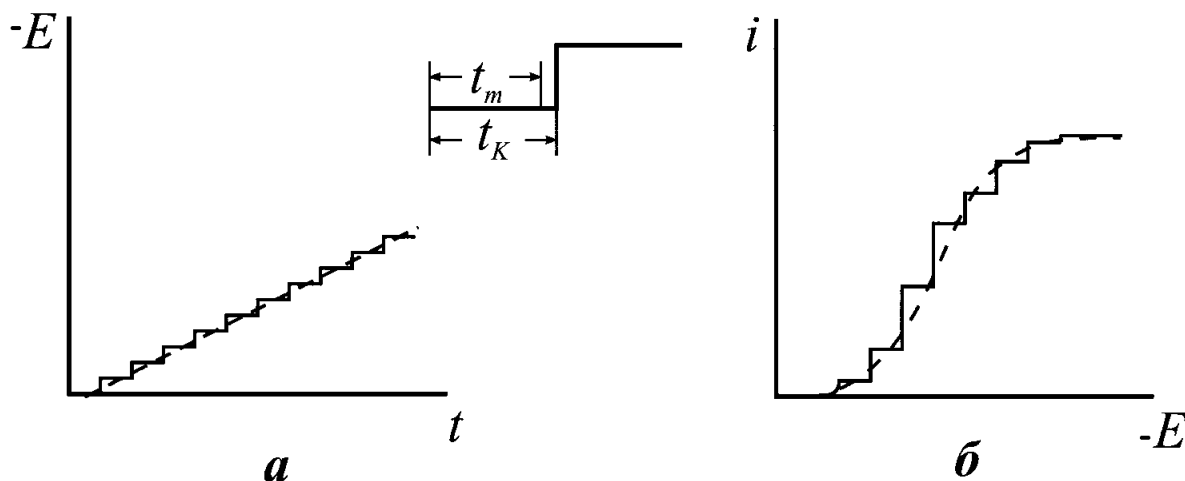


Рис. 8.37

Форма развертки поляризующего напряжения (а) и полярограммы (б) в таст-полярографии. Крупно показаны период капания t_K и время от начала ступеньки потенциала до момента измерения.

напряжения, характерная для нормальной импульсной полярографии, приведена на рисунке 8.38.

Полярограмма, как и в случае таст-полярографии, имеет ступенчатую форму. В общем случае для импульсной вольтамперометрии при использовании стационарных электродов вид развертки напряжения не меняется, а роль периода капания выполняет периодичность наложения импульса.

Если электрохимическую ячейку поляризовать импульсным напряжением, причем так, что потенциал внезапно увеличивается до нового значения, то через границу раздела электрод — раствор должен протекать ток заряжения ДЭС до нового значения. При этом в начале импульса:

$$k_2 t^{-1/3} \gg k_1 t^{1/6},$$

так как t мало, а в конце жизни импульса — наоборот:

$$k_1 t^{1/6} \gg k_2 t^{-1/3}.$$

Поэтому предполагается, что в конце жизни импульса, через ~40 мс, ток заряжения падает почти до нуля и становится намного меньше фарадеевского тока. Такой способ улучшения соотношения фарадеевского тока и тока заряжения называется **временной селекцией**. Характер изменения тока заряжения и фарадеевского тока во времени после подачи импульса изображен на рисунке 8.39.

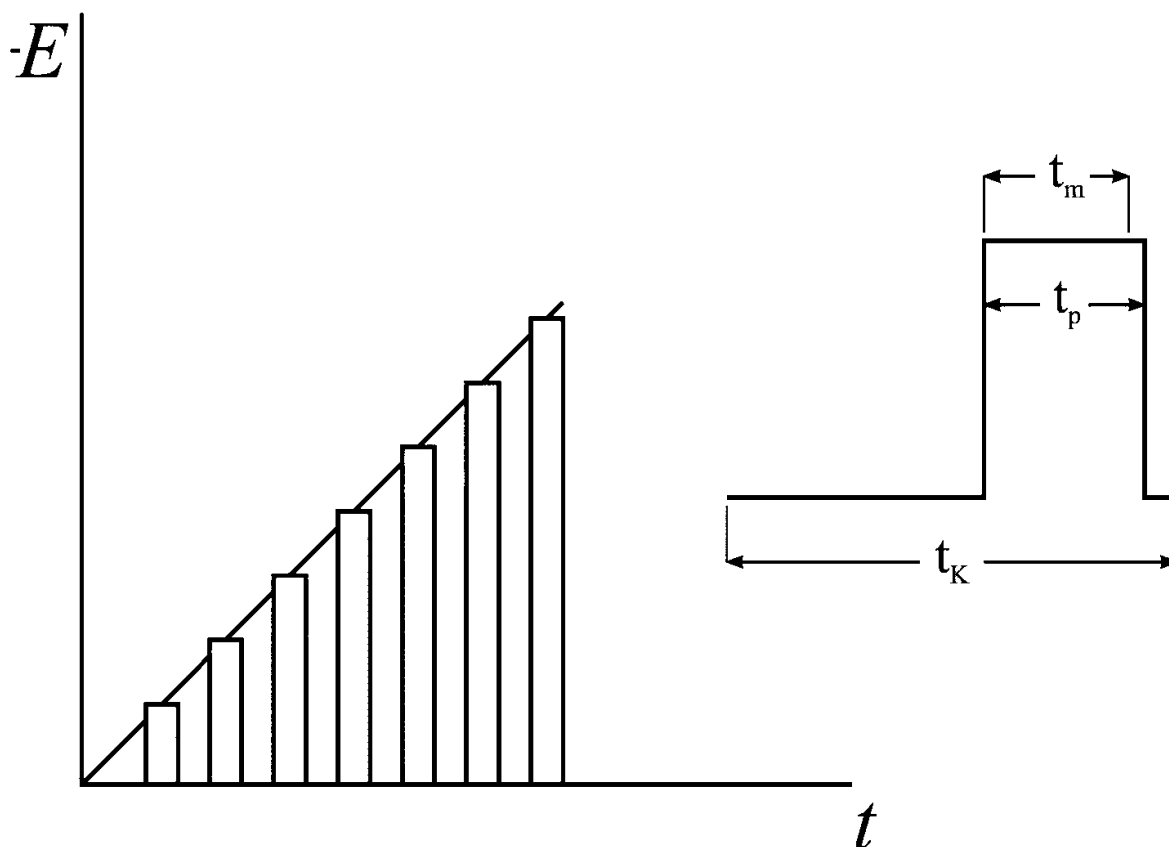


Рис. 8.38

Форма развертки поляризующего напряжения в нормальной импульсной полярографии
Крупно показан период капания t_k , t_m — время от начала импульса до момента измерения. t_p — продолжительность импульса.

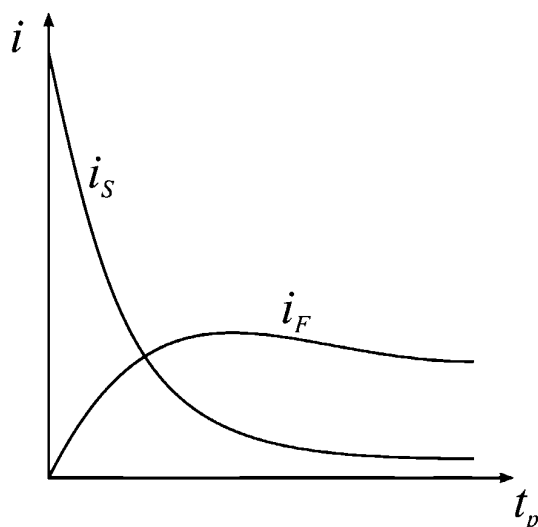


Рис. 8.39

Изменение тока заряжения и фарадеевского тока после наложения импульсного напряжения

Величина предельного тока для импульсной полярографии определяется уравнением Котрелла (8.25), записанным в виде:

$$i_p = nFCS \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}}, \quad (8.38)$$

где t_m — время от начала импульса до момента измерения тока (см. рис. 8.38), i_p — импульсный ток (то есть ток, измеренный в момент времени t_m); а форма волны для обратимого электродного процесса — приближенным выражением:

$$i = 0,85nFm^{2/3}t^{1/6}C \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \left(\frac{1}{1+P} \right). \quad (8.39)$$

Обозначения в (8.39) те же, что в разделе 8.2.4.

Увеличение чувствительности импульсной полярографии по отношению к постоянноточковой можно оценить, поделив уравнение Котрелла (8.38) на уравнение Ильковича для мгновенного тока (8.28):

$$\frac{i_p}{i_d} = \frac{t^{1/6}}{\sqrt{7/3} \cdot t_m^{1/2}} \approx 7.$$

Таким образом, нормальная импульсная полярография примерно в 7 раз чувствительнее, чем классическая.

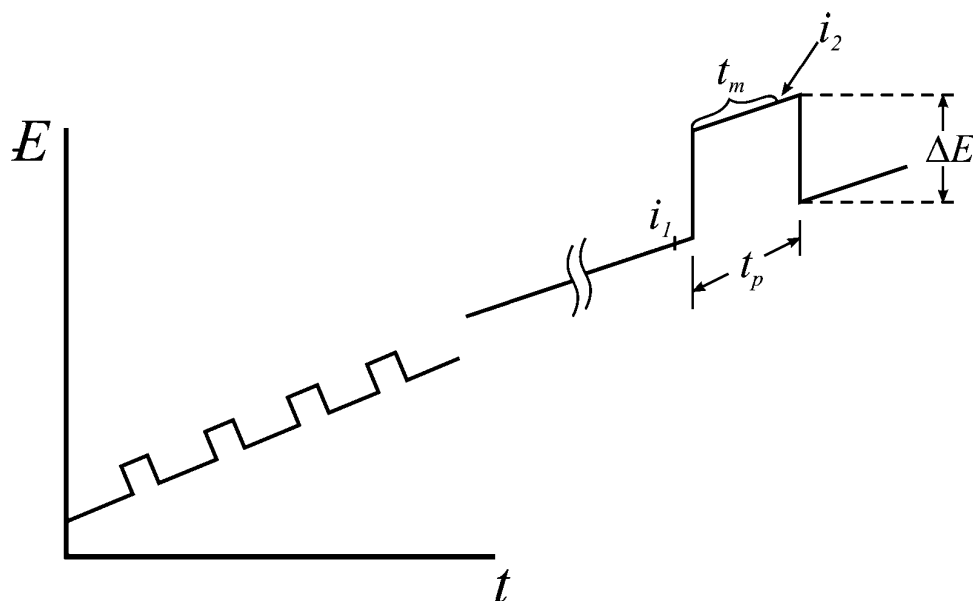


Рис. 8.40

Вид развертки напряжения в дифференциальной импульсной полярографии

Крупно показана форма импульса и измеряемые параметры. ΔE — амплитуда импульса, $\Delta i = i_2 - i_1$; i_2 — ток, измеренный за малый промежуток времени в конце импульса, i_1 — непосредственно перед наложением импульса, E_p — потенциал пика, остальные обозначения такие же, как на рисунке 8.39.

Дифференциальная импульсная полярография (ДИП) предполагает наложение импульсов постоянной амплитуды ΔE в конце периода капания на линейно меняющуюся развертку поляризующего напряжения. Длительность импульса в этом методе такая же, как и в нормальном импульсном варианте. Амплитуда импульса ΔE колеблется от 10 до 100 мВ. Измеряемым сигналом является разность Δi между током, измеренным за малый промежуток времени в конце импульса (i_2) и непосредственно перед наложением импульса (i_1) (см. рис. 8.40).

Таким образом, в дифференциальной импульсной вольтамперометрии происходит дифференцирование тока по потенциалу, что приводит к дополнительному выигрышу в чувствительности по отношению к нормальной импульсной полярографии. Полярограмма в этом случае представляет собой зависимость производной $\Delta i/\Delta E$ от E . Вид развертки поляризующего напряжения и форма дифференциальной импульсной полярограммы приведены на рисунках 8.40 и 8.41.

Полярографическая волна в ДИП описывается уравнением, которое получается в результате дифференцирования уравнения (8.39) для нормальной импульсной полярограммы и умножения обеих частей уравнения на амплитуду импульса ΔE :

$$\Delta i = 0,85 \frac{n^2 F^2}{RT} m^{2/3} t^{1/6} C(-\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{P}{(1+P)^2}. \quad (8.40)$$

Это уравнение справедливо для импульсов небольших амплитуд, не превышающих 50 мВ. Аналитическим сигналом является максимальное значение тока (точнее, разности токов Δi) (см. рис. 8.41), пропорциональное концентрации:

$$\Delta i_{\max} = 0,85 \frac{n^2 F^2}{4RT} m^{2/3} t^{1/6} C(-\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}}.$$

Несмотря на то, что максимальное значение тока пропорционально амплитуде импульса, использовать импульсы с большой амплитудой нежелательно. Чем выше амплитуда импульса, тем менее точным является дифференцирование тока по значению потенциала, поскольку $\Delta i/\Delta E \approx dE/di$ только при малых значениях Δi и ΔE , поэтому при больших значениях ΔE уравнение (8.40) не выполняется.

Высота пика (величина максимального тока) в ДИП пропорциональна числу электронов, участвующих в электродной реакции, во второй степени, поэтому для двухэлектронной реакции высота пика будет в четыре раза выше, чем для одноэлектронной.

Разрешающая способность ДИП определяется шириной пика, которая характеризуется его полушириной $W_{1/2}$:

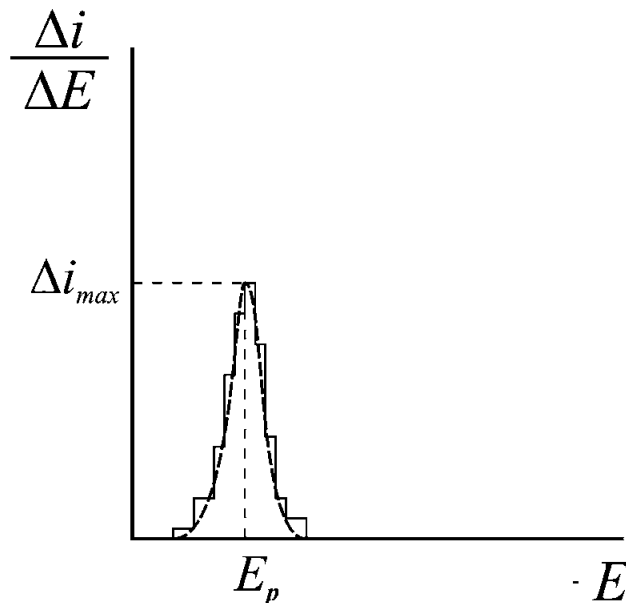


Рис. 8.41

Дифференциальная импульсная полярограмма и характеризующие ее параметры:

Δi_{\max} — величина максимального тока, характеризующая высоту полярограммы, E_p — потенциал пика, характеризующий положение пика на шкале потенциалов.

$$W_{1/2} = \frac{3,52RT}{nF} = 90,4 \text{ мВ.}$$

Соответственно, чем больше z , тем уже пик и выше разрешающая способность метода.

Потенциал пика E_p на дифференциальных импульсных полярограммах близок по своему значению к потенциалу полуволны. Отклонение от $E_{1/2}$ определяется только точностью дифференцирования тока и может быть найдено по уравнению:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}.$$

Для обратимо разряжающихся веществ чувствительность дифференциальной импульсной полярографии составляет $1-5 \cdot 10^{-8}$ М.

В ДИП подвергается дифференцированию полная величина тока, то есть дифференцируется и фарадеевская, и нефарадеевская составляющие. При дифференцировании тока заряжения по ΔE получается емкостный ток i_c , поэтому фоновая кривая в этом методе имеет форму кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Форма этой зависимости во многом определяется строением ДЭС и чувствительна к концентрации индифферентного электролита. В разбавленных растворах фоновых электролитов кривая емкостного тока искажается характерными минимумами, исчезающими при увеличении их концентрации (рис. 8.42). Поэтому измерения с помощью этого метода следует проводить в концентрированных растворах электролитов.

С точки зрения классификации ИЮПАК (см. главу 6), НИП и ДИП относятся к разным группам методов. Амплитуда импульса в нормальной импульсной полярографии довольно высока, поэтому этот метод относят к группе методов, связанных с электродными реакциями и фактором возбуждения большой амплитуды, в отличие от ДИП, относящейся к группе с факторами возбуждения малой амплитуды.

Переменноточковая полярография. Эта группа относится к методам, аналитический сигнал в которых является следствием электродных реакций, протекающих в условиях переменных факторов возбуждения малой амплитуды. В качестве

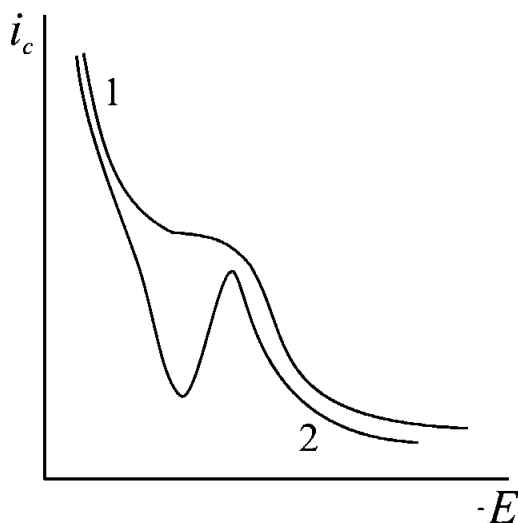


Рис. 8.42

Кривые зависимости емкостного тока от потенциала в концентрированных (1) и разбавленных (2) растворах электролитов, i_c — емкостный ток.

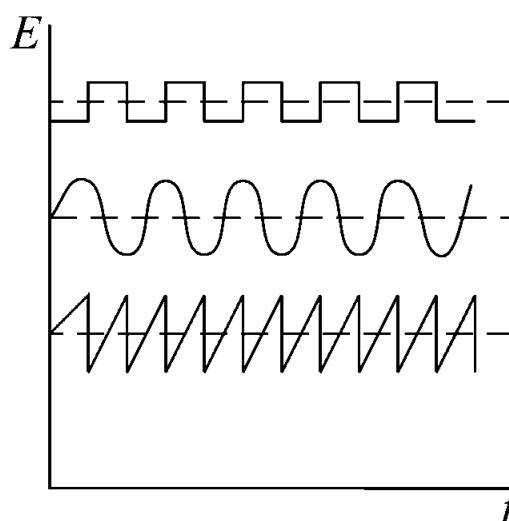


Рис. 8.43

Различные варианты модулирующего напряжения, применяемые в вольтамперометрии переменного тока

последних используется линейно изменяющееся поляризующее напряжение, на которое налагается переменное модулирующее напряжение небольшой амплитуды. Форма модуляций развертки напряжения может быть разная: синусоидальная, прямоугольная, треугольная, трапецеидальная и т. д. (рис. 8.43). Наибольшее распространение в аналитической практике получили методы с синусоидальной и прямоугольной модуляциями.

В переменноточковой полярографии с синусоидальной разверткой, иногда называемой просто переменноточковой, развертка напряжения состоит из двух составляющих: постоянноточковой E_{dc} , изменяющейся по линейному закону, и налагаемой на нее синусоидальной модуляции с амплитудой ΔE , как это показано на рисунке 8.44.

Амплитуда в этом методе считается от пика до пика (см. рис. 8.44). Общее изменение потенциала индикаторного электрода задается соотношением:

$$E = E_{dc} + \Delta E \sin \omega t,$$

где ΔE — амплитуда синусоидального напряжения, ω — частота синусоидального напряжения, E_{dc} — значение постоянноточковой составляющей поляризации.

Ток, протекающий через ячейку, будет переменным и определяется соотношением:

$$i = i_A \sin(\omega t + \Delta),$$

где Δ — фазовый угол тока по отношению к напряжению, то есть та величина ωt , на которую переменное напряжение опережает ток. Для обратимых электродных процессов фазовый угол близок к 45° .

В переменноточковой вольтамперометрии в качестве аналитического сигнала фиксируют величину амплитуды переменного тока i_A от постоянноточковой составляющей значения потенциала, которая называется переменноточковой вольтамперограммой, или, в случае использования РКЭ, — полярограммой.

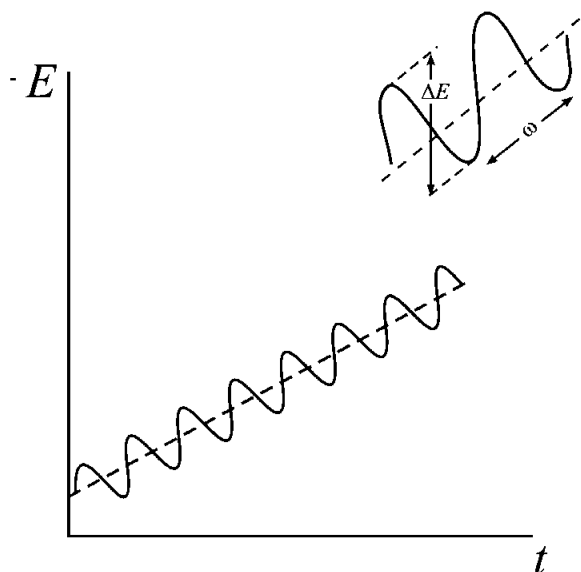


Рис. 8.44

Вид развертки напряжения в переменноточковой полярографии с синусоидальной разверткой напряжения
Крупно выделена форма модулирующего напряжения и способ измерения амплитуды ΔE , ω — частота синусоидального напряжения.

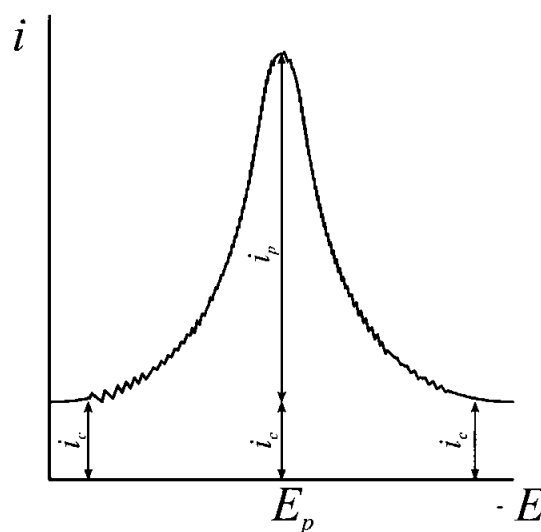


Рис. 8.45

Переменноточковая полярограмма и характеризующие ее параметры:
 i_p — максимальный фарадеевский ток (высота пика), E_p — потенциал пика, характеризующий положение пика на шкале потенциалов, i_c — емкостный ток.

Характерный вид переменноточковой полярограммы приведен на рисунке 8.45.

Высота, или максимальный ток обратимой переменноточковой полярограммы, определяется уравнением:

$$i_p = \frac{0,85m^{2/3}t^{1/6}n^2F^2c(\omega D)^{1/2}\Delta E}{4RT} \sin(\omega t + \frac{\pi}{4}). \quad (8.41)$$

Емкостный ток в тех же условиях меняется по косинусоидальному закону, то есть его изменение запаздывает по отношению к фарадеевскому току на 90° :

$$i_c = 0,85m^{2/3}t^{1/6}C_{дэс}\Delta E\omega \cos\omega t. \quad (8.42)$$

Использование переменноточковой вольтамперометрии в обычном варианте не приводит к выигрышу в чувствительности по сравнению с постоянноточковой. Соотношение амплитуд фарадеевского и емкостного токов для этого метода определяется выражением:

$$\frac{i}{i_c} = \frac{0,773}{\sqrt{\omega t}}.$$

При самых низких используемых частотах и обычных периодах капания это выражение приводит к такому же, как и в классической полярографии, соотношению сигнал/шум.

Из сопоставления уравнений (8.41) и (8.42) следует, что емкостный ток при увеличении частоты меняется быстрее, чем фарадеевский, поскольку первый зависит от нее прямо пропорционально, а второй пропорционален корню квадратному. Поэтому в переменноточковой полярографии обычно пользуются модулирующими напряжениями с частотами в интервале 5–100 Гц. Зависимость емкостного тока от частоты иллюстрирует рисунок 8.46.

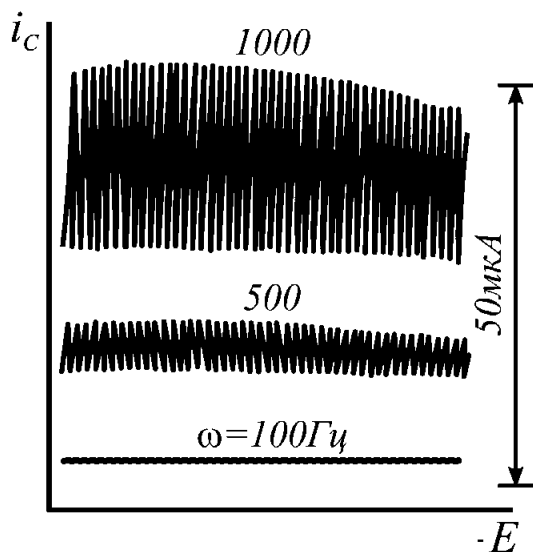


Рис. 8.46

Зависимость величины емкостного тока, протекающего через РКЭ, от частоты переменноточкового поляризующего напряжения

Амплитуды переменного напряжения такие же, как и для дифференциальной импульсной полярографии, полуширина пика определяется аналогичным выражением, а потенциал пика близок к потенциалу полуволны.

К существенному выигрышу в чувствительности переменноточковой полярографии приводит использование так называемой фазовой селекции. Согласно (8.41) и (8.42), фарадеевский ток изменяется во времени по синусоидальному закону, а емкостный — по косинусоидальному. Поскольку $\sin X = \cos(X + \frac{\pi}{2})$, если измерение тока проводить в момент максимума синусоиды, то величина косинуса в тот же момент времени равна нулю, и, соответственно, емкостный ток при этом падает до нуля. Фазовая селекция осу-

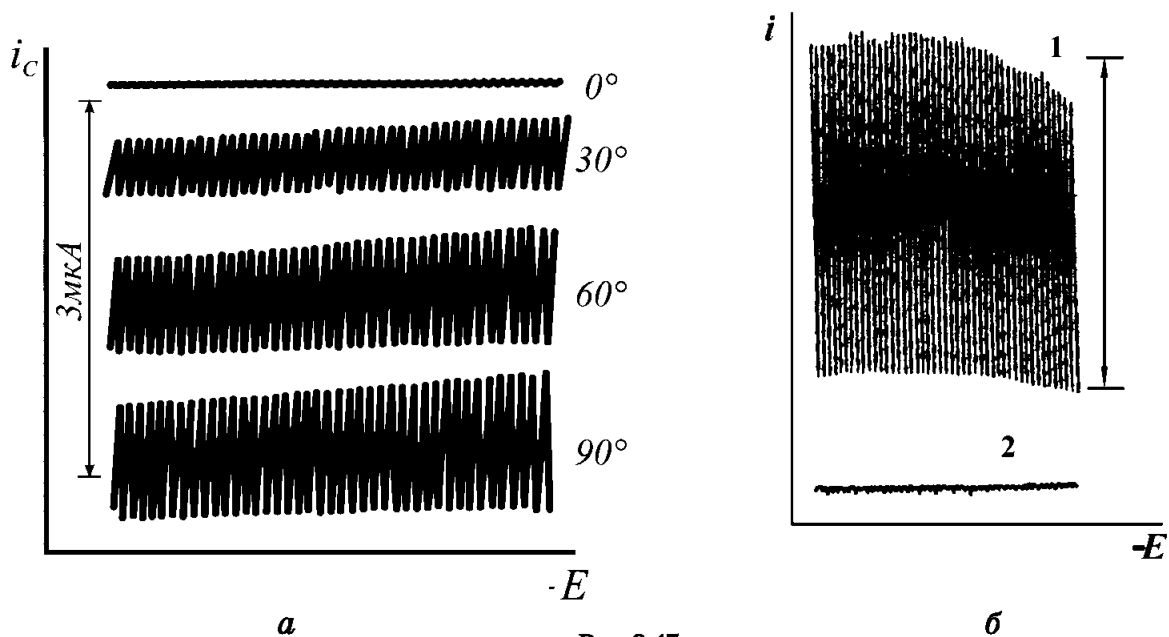


Рис. 8.47

(а) Пример зависимости величины емкостного тока, протекающего через РКЭ, от угла сдвига фаз поляризующего напряжения и (б) — получены без фазового селектора (1) и с его применением (2).

ществляется с помощью специальных устройств, называемых фазовыми селекторами или фазовыми детекторами. Метод в этом варианте называется переменноточковой вольтамперометрией с фазовой селекцией. Зависимость величины емкостного тока от угла сдвига фаз фазового селектора приведена на рисунке 8.47. Фазовая селекция позволяет повысить чувствительность переменноточковой вольтамперометрии в ~ 250 раз.

Другой, широко распространенный, вариант вольтамперометрии переменного тока — квадратно-волновой — использует развертку с прямоугольной модуляцией. Измеряемой величиной является разность между величинами тока, измеренными в конце каждого полупериода. Форма поляризующего напряжения и изменение фарадеевского и емкостного токов приведены на рисунке 8.48.

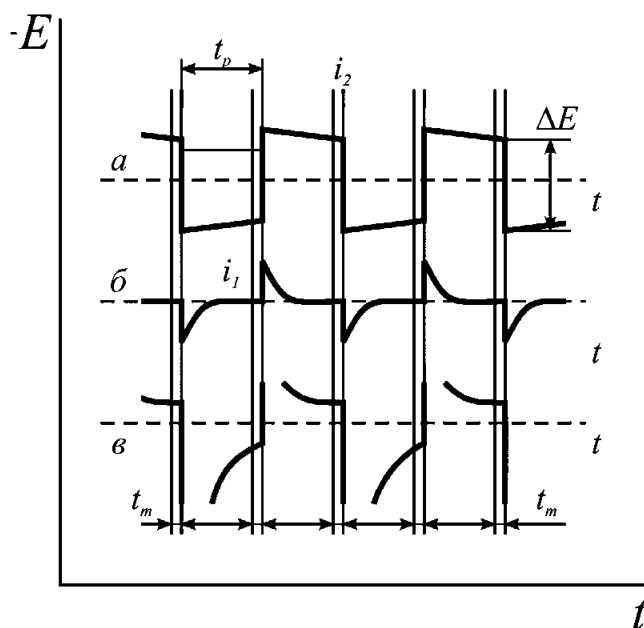


Рис. 8.48

Форма поляризующего напряжения в квадратно-волновой полярографии (а) и зависимость емкостного (б) и фарадеевского (в) токов от времени в этом методе

В случае наложения на медленно изменяющийся постоянный потенциал прямоугольных импульсов, для обратимого электродного процесса амплитуда переменного тока изменяется пропорционально $t^{-1/2}$. Емкостный ток при этом изменяется экспоненциально:

$$i_c = k e^{-t / R c_{\text{дэс}}},$$

а максимальный ток пика для малых амплитуд (10–50 мВ) переменноточковой составляющей поляризующего напряжения —

$$i_p = \frac{k n^2 F^2 \Delta E D^{1/2} A}{RT},$$

где k — константа для заданной частоты и амплитуды импульса квадратной волны. Чувствительность всех переменноточковых методов примерно одинакова и близка к ДИП, однако переменноточковые измерения можно проводить с большей скоростью разверки, то есть они являются более экспрессными. С другой стороны, ДИП менее чувствительна к обратимости электродных процессов.

8.2.4. МЕТОДЫ, В КОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНАЛИТОВ ПРОЯВЛЯЮТСЯ В ФОРМЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛА ИЛИ ТОКА ОТ ВРЕМЕНИ

К этой группе методов относятся хронопотенциометрия, хроноамперометрия.

Хронопотенциометрия. В хронопотенциометрии в качестве фактора возмущения используется импульс тока от нулевого значения до некоторого постоянного значения $i_{\Sigma} = \text{const}$, заведомо большего, чем величина предельного диффузионного тока, а аналитическим сигналом является время, необходимое для достижения i_d . Форма фактора возбуждения и схематическое изображение отвечающей ему хронопотенциометрической зависимости приведены на рисунке 8.49.

На хронопотенциограмме (зависимости потенциала от времени) для обратимого электродного процесса линейный участок (abc), где подводимое к электроду электричество расходуется в условиях, когда концентрация окисленной формы изме-

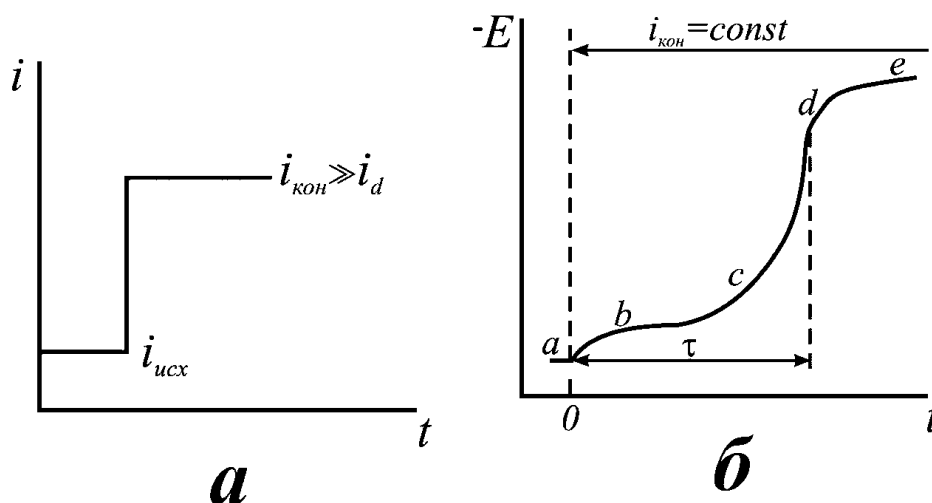


Рис. 8.49

Вид фактора возмущения (а) и форма отвечающей ему зависимости тока от времени для хронопотенциометрического метода:

$i_{\text{исх}}$ — начальный ток, $i_{\text{кон}}$ — конечный ток, τ — переходное время.

няется несущественно. Далее, когда начинается электрохимическая реакция, за счет резкого уменьшения граничной концентрации в диффузионном слое значение потенциала электрода начинает быстро расти — участок (*cd*), и далее начинается другой электродный процесс — участок (*de*). Время τ_x , по достижении которого наблюдается переход от одного электродного процесса к другому, называется **переходным временем**. Для РКЭ переходное время связано с концентрацией деполяризатора уравнением Санда:

$$\tau_x^{1/2} = \frac{zFS c_{Ox} \sqrt{\pi D_{Ox}}}{2i}.$$

Последнее уравнение записано для катодного процесса, аналогичное выражение может быть записано для анодной реакции.

Переходное время определяют измерением расстояния между первым и вторым наклонными участками или посредством дифференцирования хронопотенциометрической кривой и измерения расстояния между пиками.

Анализ зависимости регистрируемого параметра от концентрации в уравнениях Санда и Ильковича (8.29) приводит к выводу, что хронопотенциометрия является менее точным методом, чем полярография, поскольку концентрация в этом методе является функцией квадратного корня величины аналитического сигнала, а не самой величины, как в полярографии. С другой стороны, снятие хронопотенциограммы занимает несколько секунд, а вольтамперометрические измерения — минуты, поэтому хронопотенциометрия — более экспрессный метод, чем вольтамперометрия.

Хрооамперометрия. В другом методе, основанном на измерении зависимости электрического параметра от времени — хрооамперометрии, — в качестве фактора возбуждения применяется постоянное напряжение, изменяющееся скачкообразно от начального значения до некоторой постоянной величины (см. рис. 8.50).

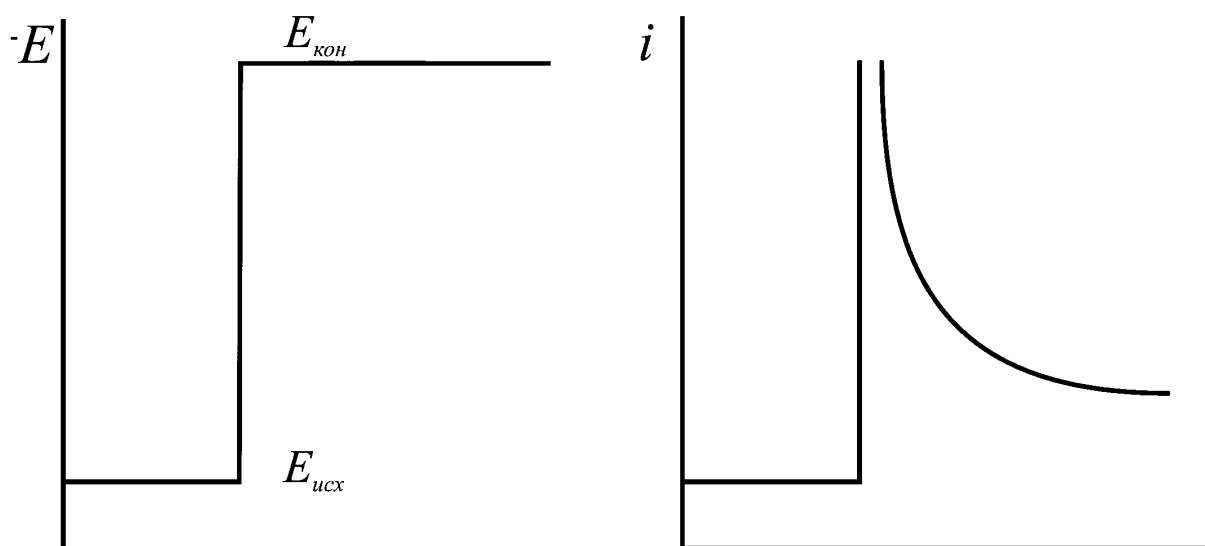


Рис. 8.50

Вид фактора возмущения (а) и форма отвечающей ему зависимости тока от времени для хрооамперометрического метода:

$E_{исх}$ — начальный потенциал, $E_{кон}$ — конечный потенциал.

Основным требованием к величине изменения потенциала является следующее условие: ΔE должно выбираться таким образом, чтобы конечное значение было больше потенциала, при котором достигается предельный ток.

Величина предельного тока в хроноамперометрии определяется уравнением Коттрелла (8.38). Соотношение фарадеевского тока и тока заряжения в хроноамперометрии определяется теми же параметрами, что и в импульсных вольтамперометрических методах.

8.2.5. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ

Инверсионная вольтамперометрия. Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) — группа электроаналитических методов, в которых в качестве предварительной стадии анализа включается электролитическое концентрирование аналитов на электроде. Фактор возбуждения в этой группе методов включает две стадии: предварительное электролитическое, химическое или адсорбционное концентрирование аналита на рабочем электроде при постоянном значении поляризующего напряжения и последующее его изменение с целью регистрации вольтамперограмм концентрата.

Форма развертки поляризующего напряжения, характерная для инверсионной вольтамперометрии с электролитическим концентрированием аналита, приведена на рисунке 8.51. Характерный вид вольтамперограмм для постоянноточковой и переменноточковой разверток напряжения изображен на рисунке 8.52.

На первой стадии развертки, называемой стадией **предэлектролиза** или **накопления**, при потенциале E_n происходит выделение аналитов на электрод, характеризующееся временем накопления t_n . На следующей стадии происходит развертка поляризующего напряжения, при этом регистрируется аналитический сигнал. Развертка напряжения может быть как постоянноточковой, так и импульсной или переменноточковой.

ИВА представляет собой отдельную группу методов вольтамперометрии, имеющих свою собственную классификацию по нескольким характерным только для них признакам. Основной из них — способ концентрирования, являющийся главным отличительным признаком вариантов метода.

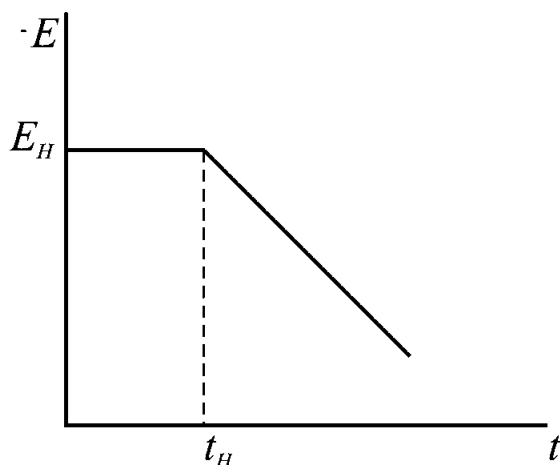


Рис. 8.51

Форма поляризующего напряжения в ИВА:
 E_n и t_n — потенциал предэлектролиза и время накопления, соответственно.

Первая группа методов — основанная на электролитическом (то есть в процессе разряда ионов) концентрировании аналитов на электродах различных типов: жидком, пленочном или твердом. К этой группе относятся методы, в которых аналиты концентрируются в виде амальгам или осадков на твердых электродах.

Ко второй группе относятся методы, использующие для концентрирования аналитов на поверхности электрода химические реакции. Обычно концентрирование в этом случае осуществляется за счет реакций образования на электроде малорастворимых соединений.

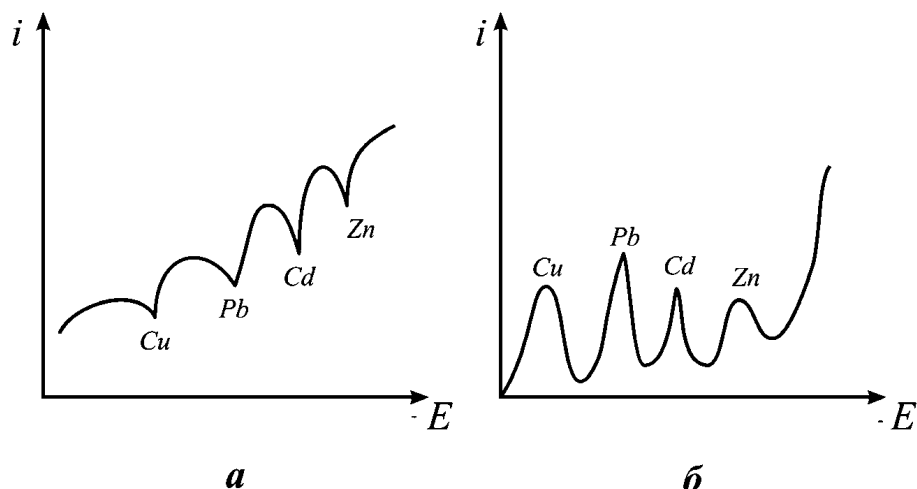


Рис. 8.52

Характерный вид вольтамперограмм, получающихся при ИВА-измерениях:
 а — при постоянноточковой, б — при переменноточковой развертке потенциала.

Эти соединения образуются как в результате взаимодействия аналита с материалом электрода, например, с ртутью, так и со специально вводимыми в раствор реагентами.

Третья группа включает методы, основанные на адсорбционном концентрировании. Адсорбционное концентрирование может проводиться как на поляризуемом электроде, так и на неполяризуемом, то есть при разомкнутой электрической цепи. Элементы, определяемые ИВА, и варианты их концентрирования приведены на рисунке 8.53.

Группы элементов							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							
Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
* Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho							
Er Tm Yb Lu							

Рис. 8.53

Элементы, определяемые ИВА, и варианты их концентрирования:
 амальгама или осадок, малорастворимое соединение с органическими и неорганическими веществами, малорастворимое соединение с материалом электрода, адсорбционное концентрирование, химическое соединение.

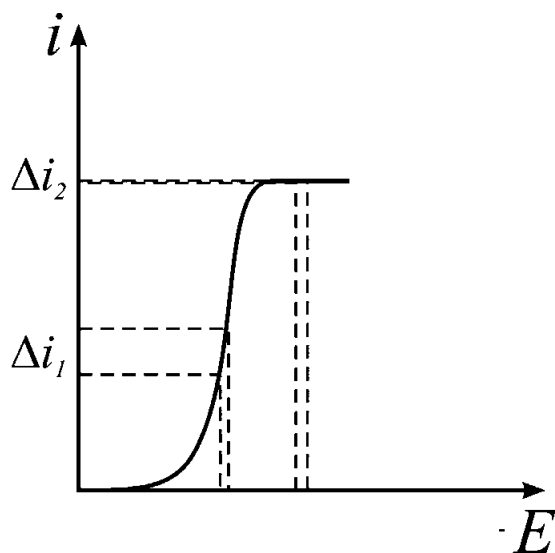


Рис. 8.54

Погрешность в измерении тока при различных значениях потенциала на вольтамперограмме

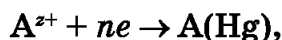
Приведенная классификация условна, потому что во многих случаях поверхностно-активные вещества образуют на поверхности электрода малорастворимые соединения с аналитом, а при протекании химической реакции образования малорастворимых соединений аналитов с ртутью протекает электродная реакция ионизации ртути.

В ИВА-методах элементного анализа чаще всего используют ВРКЭ, СРКЭ и РГЭ, при этом ионы, находящиеся в растворе, восстанавливаются до элементарного состояния с образованием пленок или амальгам. Стадию предэлектролиза проводят при потенциале накопления, который выбирается в области предельного тока самого электроотрицательного из определяемых элементов. Выбор

этой области потенциалов не случаен, поскольку именно величина i_d меньше всего зависит от потенциала и является максимальной величиной тока, достижимой при данной концентрации деполаризатора. Это позволяет наиболее точно поддерживать величину тока постоянной в рамках одного измерения (см. рис. 8.54).

Поскольку при достаточно низких концентрациях предельный ток маскируется током заряжения, то обычно потенциал накопления выбирают на 200–300 мВ отрицательнее потенциала полуволны деполаризатора в данном фоновом электролите, а в случае определения в одном эксперименте нескольких ионов, указанное требование выполняется по отношению к аналиту с наиболее отрицательным потенциалом полуволны.

ИВА с электролитическим концентрированием. Простейшей иллюстрацией электролитического концентрирования в ИВА является случай определения ионов металлов, образующих амальгамы:



тогда, если предэлектролиз проводится при потенциале предельного тока, за время накопления t_n концентрация металла в ртутной капле или пленке, согласно закону Фарадея, составит:

$$C_{A(Hg)} = \frac{Q}{V_{Hg}} = \frac{i_d t_n}{n F V_{Hg}},$$

где $C_{A(Hg)}$ — концентрация вещества А в амальгаме, V_{Hg} — объем ртутной фазы.

Соответственно, коэффициент концентрирования будет равен отношению концентраций аналита в амальгаме и в растворе:

$$\frac{C_{A(Hg)}}{C_A} = K.$$

Объем раствора много больше объема ртутной капли, который составляет десятые или сотые доли миллилитра. Так, для ртутной капли диаметром 1 мм объем ра-

вен $\approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$, а объем анализируемого раствора обычно составляет 10–15 см³. За счет столь значимых различий в объемах может достигаться существенное концентрирование аналита. Объем пленки ртути на РГЭ еще меньше, чем ртутной капли, поэтому коэффициент концентрирования в этом случае будет еще выше. Концентрация продукта восстановления аналита в ртути связана прямо пропорциональной зависимостью с анодным предельным током его растворения из амальгамы, с одной стороны, и с концентрацией аналита через величину катодного предельного тока — с другой (см. уравнения (8.5) и (8.6)). Это обуславливает прямую пропорциональность предельного тока электроосаждения продуктов восстановления из амальгамы концентрации аналита. Это позволяет строить градуировочный график в координатах: концентрация аналита в растворе — аналитический сигнал (ток анодного растворения).

ИВА с осадительным концентрированием аналитов. В случае концентрирования аналитов на поверхности электродов в виде малорастворимых соединений возможны два общих варианта.

В первом варианте малорастворимое соединение получается в результате химической реакции, протекающей при электрохимическом растворении материала электрода и взаимодействии продукта электроокисления с аналитом. Примером такого взаимодействия может служить образование галогенидов и сульфидов Hg(I) и Ag(I) при их электроокислении в растворах соответствующих ионов. Аналитическим сигналом в этом случае служит ток восстановления образовавшегося соединения.

В другом варианте малорастворимое соединение образуется на поверхности электрода при его окислении или восстановлении и последующем взаимодействии продукта электродной реакции с одним из компонентов раствора. Примером может служить определение железа (II) с помощью его анодного осаждения в слабо-

Таблица 8.1

Примеры ИВА-определений ионов металлов с концентрированием в виде малорастворимых соединений на графитовом электроде

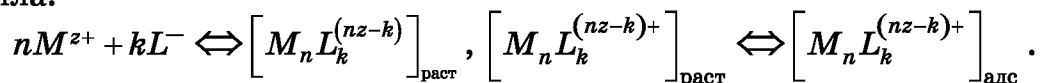
Определяемый элемент	Реакция образования малорастворимого соединения на электроде	Состав электролита	$E_r, \text{ В}$	$E_m, \text{ В}$	$C_{\text{min}} \cdot 10^3, \text{ М}$
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{PbO}_2$	Буферные растворы (pH = 1–13)	(–1,6)–(–0,7)	(–0,8)–0,0	2
Cr	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{HO}^-$	0,4 М NH_4Cl + 0,1 М NH_3	–0,7	+0,6	0,4
V	$\text{V}^{5+} + 2e^- \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$	0,1 М NH_4Cl + NH_3 (pH = 8)	–0,9	–0,25	0,1
Mo	$\text{MoO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{MoO}_2$	0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,05 М ЭДТА	–1,4	–0,15	0,3
Re	$\text{ReO}_4^- + 3\text{H}_2 + 3e^- \rightarrow \text{ReO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	4–5 М H_3PO_4	–0,9	–0,25	0,1

Примечание: потенциалы приведены относительно нас. к. э., E_r — потенциал предэлектролиза, E_m — потенциал максимума на вольтамперограмме.

щелочном буферном растворе. В результате на стадии предэлектролиза на поверхности электрода за счет гидролиза ионов железа (III) образуется осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который затем восстанавливается до железа (II). Аналитическим сигналом и в том, и в другом случае служит ток восстановления образовавшегося соединения. Примеры концентрирования элементов на рабочих электродах в ИВА в виде малорастворимых соединений приведены в таблице 8.1.

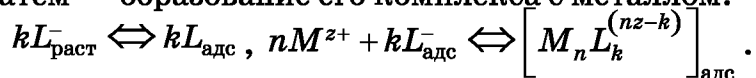
ИВА с адсорбционным концентрированием. Механизмы адсорбционного концентрирования неорганических ионов могут быть различными, но всегда связаны с использованием поверхностно-активных лигандов, которые образуют комплексы с аналитом.

В первом случае в качестве адсорбата выступает аналитическая форма аналита, образующаяся в результате реакций комплексообразования в растворе. Эта схема реализуется, когда концентрация лиганда существенно больше, чем определяемого металла:

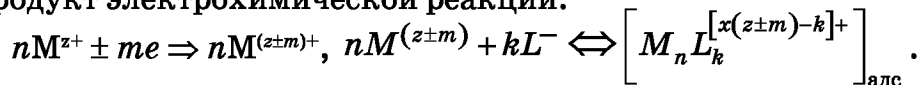


Согласно этой схеме, комплексообразование происходит в растворе, а получающееся в результате соединение обладает существенно большей поверхностной активностью, чем аналит и лиганд.

Во втором случае на первой стадии происходит адсорбция поверхностно-активного лиганда, а затем — образование его комплекса с металлом:



В третьем случае металл и лиганд не образуют электрохимически активного комплексного соединения, а поверхностно- и электрохимически активной формой является продукт электрохимической реакции:



Электрохимически активной частицей при адсорбционном концентрировании может быть не только определяемый ион, но и связанный с ним лиганд, что позволяет в ряде случаев определять следы ионов нетрадиционных для вольтамперометрии щелочных и щелочноземельных металлов.

Таблица 8.2

Примеры реагентов и составов фоновых электролитов для ИВА-определения металлов в виде комплексов с органическими соединениями с адсорбционным концентрированием

Ион	Реагент	Состав электролита	Электрод	$C_{\min} 10^7 \text{ М}$
$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$	Солохромфиолетовый RS	Ацетатный буфер (pH 4,7)	СРКЭ	0,003–0,006
Mg, Ca	Солохромфиолетовый RS	Ацетатный буфер (pH 4,7)	СРКЭ	0,003–0,006
Au^{3+}	Дитизон	0,01 моль/л HCl	УПЭ	0,2
Co^{2+}	2,2'-Дипиридил	0,025 моль/л NH_4OH + + 0,1 моль/л NH_4Cl	СРКЭ	0,4
Cr^{6+}	Дифенилкарбазид	0,1 моль/л H_2SO_4	ГЭ	0,2
Mo^{6+}	8-Гидроксихинолин	Фосфатный буфер (pH 7,6)	УПЭ	0,02
Ni^{2+}	Диметилглиоксим	0,2 моль/л NH_4Cl + + 0,1 моль/л триэтиламин	РГЭ	0,1

Примеры реагентов и составов фоновых электролитов, используемых при адсорбционном концентрировании, приведены в таблице 8.2.

ИВА с адсорбционным концентрированием применяется для определения не только ионов металлов, но и органических веществ, например, лекарственных препаратов (см. табл. 8.3). В этом случае аналиты непосредственно выступают в роли адсорбатов.

Таблица 8.3

Примеры органических веществ, определяемых ИВА с адсорбционным концентрированием

Вещество	Состав электролита	Электрод	$C_{\min} \cdot 10^7 \text{ М}$
Аскорбиновая кислота	Ацетатный буфер (рН 5,1) + + 0,2 моль/л тетраэтилацетат	УПЭ	2
Атетрин	0,1 моль/л NaCl + 0,2 моль/л ЭДТА	СРКЭ, УПЭ	2
Диазепам	Ацетатный буфер (рН 4,5)	РГЭ	20
Допамин	0,1 моль/л HCl	Pt	2
Интеркаин	0,05 моль/л КОН	СРКЭ	1
Кодеин	1 моль/л NaOH	СРКЭ	10
Кокаин	0,05 моль/л NaOH	СРКЭ	10
Парацетамол	Ацетатный буфер (рН 4,7)	СУ	
Политрин	0,1 моль/л KCl + 0,2 моль/л ЭДТА	РГЭ	2
9,10-Фенантрахинон	Ацетатный буфер (рН 5,1) + + 0,2 моль/л тетраэтилацетат	УПЭ	2
Цистеин	Буфер Бриттона — Робинсона (рН 8,0)	РГЭ	0,02

В отличие от электролитического концентрирования, при котором можно накапливать и определять сразу несколько веществ, ИВА с адсорбционным концентрированием позволяет, как правило, определять только один аналит. Это связано с тем, что адсорбция органических веществ происходит в достаточно узкой области потенциалов вблизи потенциала нулевого заряда (см. рис. 8.6 и 8.8), и поэтому ИВА с адсорбционным накоплением ограничена этой областью потенциалов.

На чувствительность инверсионно-вольтамперометрических методик с адсорбционным концентрированием оказывает влияние целый ряд факторов, таких как конкурентная адсорбция ПАВ, присутствующих в растворе, и размер адсорбируемой молекулы. Чем меньше молекула электрохимически активного вещества, накапливаемого на электроде, тем выше его концентрация в адсорбционном слое. Конкурентная адсорбция лиганда на поверхности электрода в ряде случаев мешает определению комплекса. Примером этому служит ИВА-определение родия (III) на СРКЭ в виде его гексахлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Гексахлоридные комплексы родия (III) хорошо адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути, но образуются только при концентрациях хлорид-иона, больших 1 М. В этих условиях конкурентная адсорбция ионов хлора, также хорошо адсорбирующихся на ртутных электродах в области положительных зарядов, не позволяет определить родий в концентрациях ниже, чем 10^{-8} М .

Верхняя граница диапазона концентраций веществ, определяемых ИВА с адсорбционным концентрированием, зависит от того, при каких концентраци-

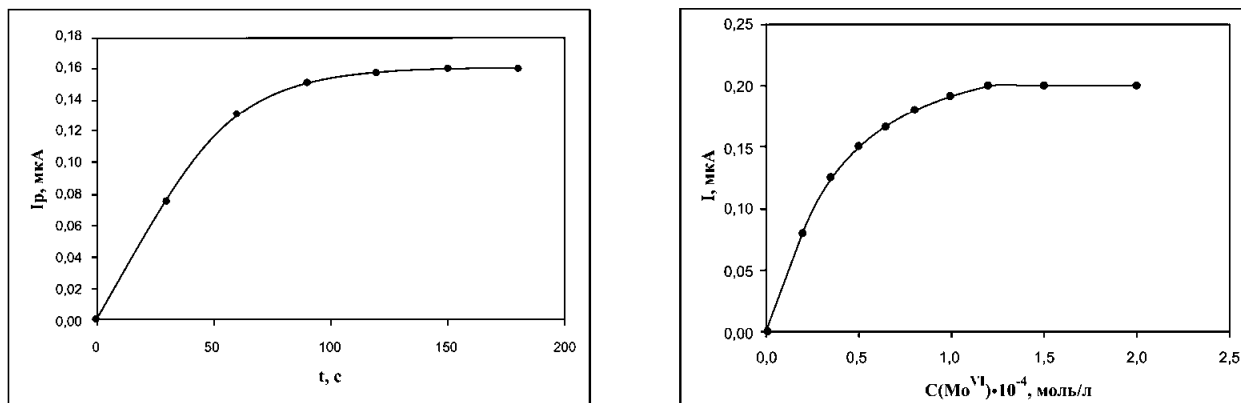


Рис. 8.55

Зависимость высоты пика на вольтамперограммах восстановления 8-оксихинолиновых комплексов молибдена (VI) от времени накопления (а) и от концентрации комплекса (б)

ях вещества достигается полное заполнение поверхности, и обычно не превышает 10^{-6} М. Процесс адсорбционного концентрирования лимитируется диффузией, поэтому поверхностная концентрация зависит от времени. В качестве примера на рисунке 8.55 приведены зависимости поверхностной концентрации 8-оксихинолиновых комплексов Mo(VI), определяемой током их восстановления от времени накопления и от объемной концентрации.

Для инверсионно-вольтамперометрических измерений лучшими являются СРКЭ или ВРКЭ, поскольку сочетают в себе достоинства РКЭ и стационарных электродов, позволяющих работать в инверсионных режимах. Концентрирование вещества на твердых электродах приводит к образованию на их поверхности новой фазы. Состав фазы и формы присутствия в ней продуктов восстановления аналитов в значительной степени зависят от их исходной концентрации в растворе, соосаждаемых элементов и состояния поверхности электрода. В зависимости от исходного соотношения концентраций осаждаемых на поверхности электрода компонентов, в результате электрохимической реакции могут получаться механические смеси, твердые растворы или интерметаллические соединения (ИМС). Аналитический сигнал, получаемый при растворении осажденной на электроде фазы, также существенно зависит от ее химического и фазового состава. Кроме этого, при электролитическом растворении осадка, образовавшегося на электроде, не всегда происходит его количественный переход в растворенное состояние, что приводит к загрязнению поверхности продуктами электродной реакции и последующей невоспроизводимости результатов измерений. Поэтому работа с твердыми электродами обычно ограничивается одноэлементными определениями в небольшом диапазоне концентраций и требует включения операций механической или электрохимической очистки электрода. Из твердых электродов наиболее широко используется золотой электрод для определения ртути, поскольку ртуть хорошо растворяется в золоте, что позволяет избежать проблем, связанных с образованием новой фазы. Кроме того, на золотом электроде определяют As, Se, Te и другие элементы, образующие при осаждении аморфные осадки, не осложненные эффектами, связанными с образованием кристаллической фазы.

Эффекты взаимодействия между продуктами электродной реакции также характерны и для жидких и пленочных электродов, хотя в меньшей степени. Для амальгамных электродов наиболее выражено взаимодействие продукта реакции с металлом-основой с образованием интерметаллических соединений. Так, при

ИВА-определении кадмия на амальгаме золота образуется прочное ИМС, приводящее к полному исчезновению пика ионизации кадмия из амальгамы. Образование ИМС может приводить как к исчезновению пиков на вольтамперограммах, так и к появлению новых. Эффекты бинарного взаимодействия осаждаемых элементов между собой влияют на форму вольтамперограмм растворения осадка. Появление в системе третьего элемента может в значительной степени ослабить бинарное взаимодействие. На этом основан так называемый «эффект третьего элемента», позволяющий в некоторых случаях существенно уменьшить влияние эффекта образова-

ния интерметаллических соединений на форму вольтамперограмм. При использовании РГЭ также возможно образование ИМС между продуктами электролиза, сконцентрированными в ртутной пленке. Классическим примером ИМС, образующихся в пленке ртути, являются интерметаллиды меди и цинка, при их совместном присутствии, состава: CuZn , CuZn_2 , CuZn_3 , образующиеся в зависимости от исходного соотношения концентраций ионов меди и цинка в растворе. Зависимости высот пиков ионизации меди и цинка на РГЭ приведены на рисунке 8.56.

При работе с СРКЭ и ВРКЭ эффекты, связанные с образованием ИМС, проявляются в меньшей степени, потому что, из-за относительно большего объема ртутной фазы по сравнению с пленочными электродами, концентрации осажденных веществ и, соответственно, вероятность образования ИМС ниже.

Для адсорбционного концентрирования также выгоднее использовать ртутные электроды, поскольку адсорбция органических веществ на ртути обратима, а на твердых электродах — нет. Поэтому адсорбционная вольтамперометрия на твердых электродах требует эффективных методов обновления или очистки поверхности.

На различной способности к электрохимическим превращениям веществ в различных фазовых состояниях в зависимости от приложенного потенциала основан фазовый электрохимический анализ. Обычно фазовый анализ проводят с помощью угольного пастового электроактивного электрода (УПЭЭ). Его готовят так же, как обычный УПЭ, но угольный порошок дополнительно смешивают с порошком анализируемого образца. На поверхности такого электрода присутствует анализируемое вещество. При наложении на УПЭЭ развертки потенциала регистрируются вольтамперограммы анодных или катодных превращений каждой из фаз. Для улучшения разрешающей способности метода применяют остановку развертки потенциала в конце пика определяемой фазы. В качестве примера электрохимического фазового анализа на рисунке 8.57 приведены вольтамперограммы электрохимических превращений компонентов полиметаллических скелетных катализаторов Ренея.

Основные достоинства инверсионно-вольтамперометрических методов: низкие пределы обнаружения (10^{-9} – 10^{-10} М), значительное количество определяемых эле-

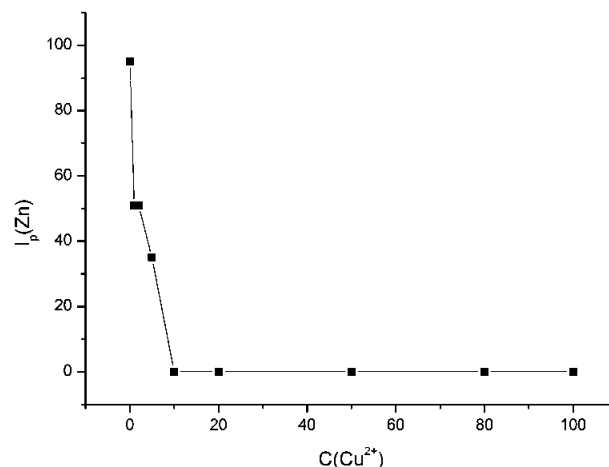


Рис. 8.56

Зависимость высоты пика ионизации цинка из амальгамы от концентрации меди в растворе при их совместном ИВА-определении на РГЭ. Время накопления — 60 с.

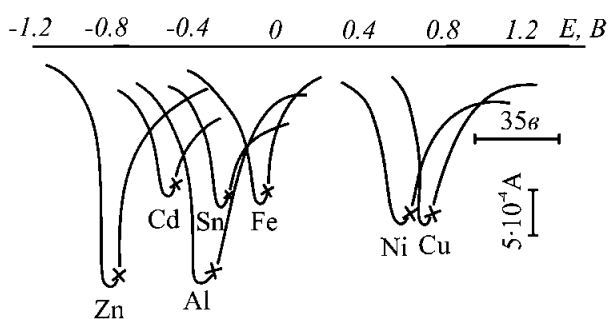


Рис. 8.57

Вольтамперограммы окисления металлов, зарегистрированные с остановкой потенциала

ментов (см. рис. 8.53) и органических веществ, высокая селективность, возможность определения одновременно нескольких аналитов, невысокая стоимость оборудования, определяющая экономичность анализов, простота автоматизации и компьютеризации измерений, универсальность по отношению к объектам анализа, включая возможность проведения анализов в концентрированных солевых растворах.

8.2.6. АМПЕРОМЕТРИЯ

Амперометрия — группа неравновесных электрохимических методов анализа, основанных на измерении зависимости тока от внешних параметров аналитического процесса (например, от объема титранта) при постоянном значении поляризации индикаторного электрода. Амперометрия является частным случаем вольтамперометрии. Амперометрические методы подразделяются на прямые и косвенные. Прямая амперометрия в дополнение к прямой потенциометрии является одним из основных принципов функционирования электрохимических сенсоров. К косвенным методам относится амперометрическое титрование. Общим для всех амперометрических методов является то, что регистрируемым аналитическим сигналом в них всегда является предельный диффузионный ток.

Прямая амперометрия. Прямая амперометрия находит применение в тех случаях, когда от метода определения не требуется селективность, например, в проточных электрохимических детекторах, применяемых в жидкостной хроматографии (см. т. 2), так как селективность обеспечивается предварительным разделением аналитов. Так, у рассмотренных выше электрохимических методов при определении различных органических соединений, принадлежащих к одному классу и характеризующихся близкими значениями потенциалов полуволн, не хватает селективности для их индивидуального определения в случае, если они присутствуют в объекте анализа в смеси с другими органическими веществами того же класса. В то же время проточные детекторы, функционирующие на принципах электрохимических методов, обеспечивают прямое преобразование информации об изменении химического состава анализируемой среды в электрический сигнал и поэтому являются наиболее удобными датчиками для непрерывного наблюдения в потоке за изменением суммарной концентрации электроактивных веществ или концентрации каждого из них в отдельности после предварительного разделения на индивидуальные компоненты. Устройство проточного амперометрического детектора показано на рисунке 8.58.

Наиболее распространенными типами конструкций детекторов являются тонкослойные и типа «отражающая стенка» или «стенка-сопло». Анализируемая среда поступает на вход детектора, и по мере прохождения внутреннего объема детектора аналит восстанавливается или окисляется на индикаторном электроде. Потенциал последнего выбирается и устанавливается в области предельного тока. Тонкослойные детекторы характеризуются малой толщиной зазора между индикаторным и вспомогательным электродами. Если его толщина меньше, чем толщина диффузи-

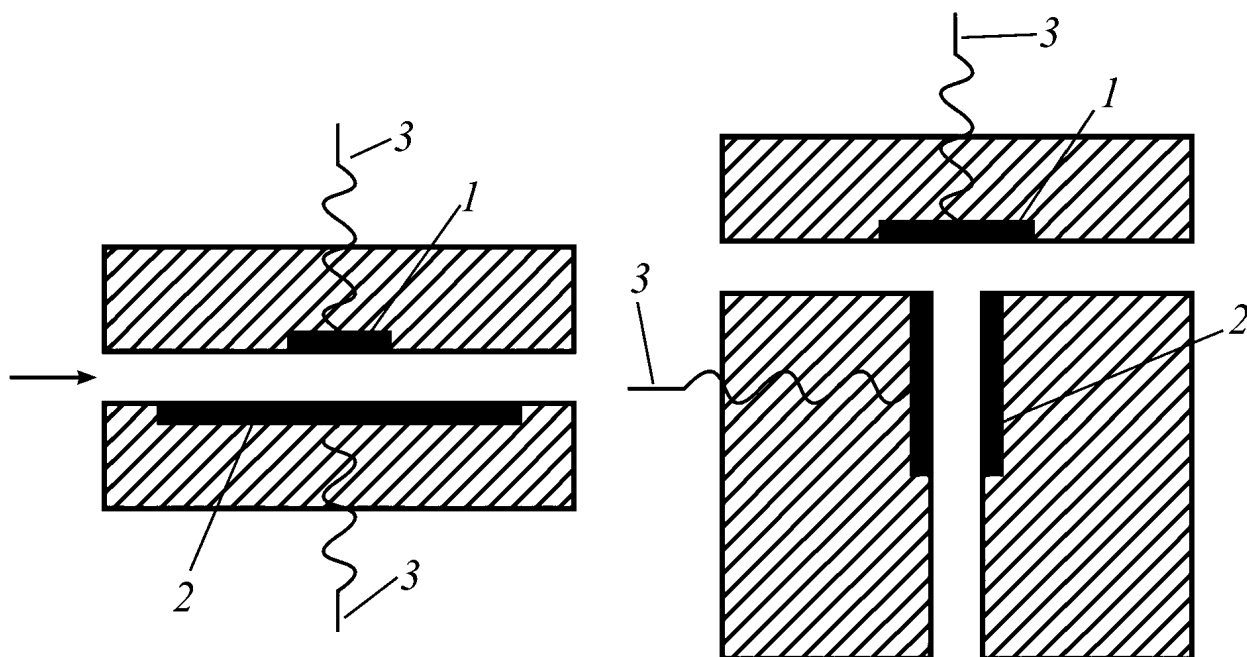


Рис. 8.58

Устройство амперометрических детекторов:

а — тонкослойного, б — типа «отражающая стенка». 1 — индикаторный электрод, 2 — вспомогательный электрод, 3 — токоподводы. Стрелками показано движение жидкости.

онного слоя, то все вещество, проходящее через детектор, успевает окислиться или восстановиться, что обеспечивает максимальную чувствительность подобных устройств. Для обратимо восстанавливающихся веществ используются двойные электрохимические детекторы, в которых применяются два индикаторных электрода, один из которых поляризуется катодно, а другой анодно, в области потенциалов катодного и анодного предельных диффузионных токов, соответственно. Аналит в таком детекторе сначала восстанавливается на катоде, а затем образовавшаяся восстановленная форма окисляется на аноде. Аналитическим сигналом служит сумма токов окисления и восстановления, что позволяет приблизительно в 2 раза повысить чувствительность детектора.

Детекторы конструкции типа «отражающая стенка» характеризуются лучшими гидродинамическими характеристиками, чем тонкослойные, поскольку позволяют работать при больших скоростях потока. Сопло создает высокую скорость потока, набегающего на стенку, что позволяет «отмывать» поверхность электрода от продуктов электродной реакции.

Чаще всего индикаторные электроды в амперометрических детекторах поляризуют импульсным напряжением, что позволяет проводить очистку поверхности электрода от продуктов окисления или восстановления при возврате потенциала к начальному значению, кроме этого, во многих случаях цикл измерений чередуется с циклом электрохимической очистки. Амперометрический принцип индикации аналитического сигнала в подобных детекторах позволяет получить линейную зависимость тока от потенциала в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 10^{-9} М.

Амперометрические датчики, в качестве специальных аналитических устройств, получили наибольшее распространение при измерении концентрации кислорода в растворах. В предыдущем разделе говорилось о том, что растворенный кислород является электрохимически активным веществом, и поэтому при прове-

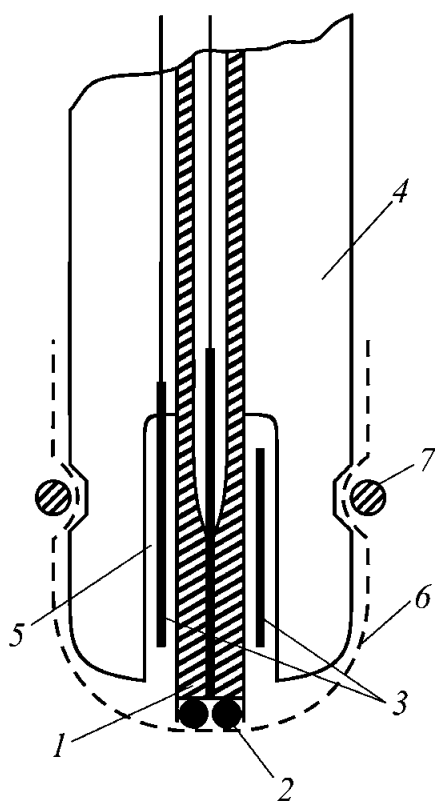


Рис. 8.59

Конструкция сенсора Кларка:

1 — индикаторный электрод, 2 — изолированная часть индикаторного электрода, 3 — электрод сравнения, 4 — корпус сенсора, 5 — пространство для внутреннего электролита, 6 — газопроницаемая мембрана, 7 — кольцо для фиксации мембраны.

в растворах Кларком был предложен специальный сенсор, позволяющий решить эти проблемы. Его конструкция включает газопроницаемую мембрану, внутренний раствор, индикаторный электрод (обычно платиновый или серебряный) и электрод сравнения (рис. 8.59).

Потенциал индикаторного электрода поддерживается постоянным и примерно равным $-0,7$ В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. После включения поляризующего напряжения кислород, растворенный во внутреннем растворе, начинает восстанавливаться на индикаторном электроде. Когда его концентрация станет меньше, чем во внешнем растворе, то под действием градиента химических потенциалов начнется диффузия кислорода через мембрану из внешнего раствора во внутренний. Ток кислорода к индикаторному электроду будет тогда определяться уравнением:

$$i_{d,O_2} = nFSC_{O_2}P_m/l,$$

где P_m — проницаемость мембраны, а l — ее толщина.

Стабильность работы сенсора Кларка зависит от качества применяемых мембран, их толщины и проницаемости. Эти характеристики меняются во времени, поэтому сенсор Кларка нуждается в периодической градуировке. От этих же параметров и толщины слоя внутреннего раствора зависит время отклика датчика. Это время тем меньше, чем больше проницаемость и чем меньше толщина внутренне-

дении вольтамперометрических измерений обычно его необходимо удалять из анализируемого раствора. С другой стороны, кислород, растворенный в водных средах, как и любое другое электрохимически активное вещество, можно определять вольтамперометрическими методами. Установив потенциал рабочего электрода в области предельного тока восстановления кислорода и зная зависимость предельного тока растворенного кислорода от концентрации, можно проводить ее измерение. Селективность такого способа измерений крайне низка, потому что все электрохимически активные вещества, восстанавливающиеся при более положительных потенциалах, будут вносить свой вклад в величину тока восстановления растворенного кислорода. Кроме того, такой способ определения не позволяет проводить измерения *in situ*, и связан с необходимостью отбора пробы. Последнюю операцию довольно сложно проводить, избегая контакта отбираемой пробы с кислородом воздуха, что приводит к изменению его содержания в анализируемой среде. Для определения кислорода

го раствора. Материалом мембраны обычно служат тефлон, силиконовая резина и другие гидрофобные полимерные пленки.

Приборы для измерения концентрации кислорода называются **кислородомерами**, или **оксиметрами**. Ток восстановления кислорода в значительной степени зависит от температуры, поэтому сенсоры Кларка обычно снабжают термометрами сопротивления, позволяющими скомпенсировать эту зависимость. В этом случае приборы называют термооксиметрами.

В биологии широко используются амперометрические **биосенсоры**, которые по своему устройству во многом аналогичны потенциометрическим биосенсорам. Отличие проявляется в том, что регистрируемым сигналом в данном случае является ток, а не потенциал электрода.

Амперометрическое титрование. При амперометрическом титровании, как и в прямой амперометрии, регистрируемым аналитическим сигналом является величина предельного диффузионного тока, протекающего через раствор в процессе его титрования.

Форма кривых титрования зависит от того, является ли электрохимически активным веществом аналит, титрант или продукт их реакции. Если продукт реакции титрования электрохимически не активен, возможны следующие основные случаи:

1. Титрование электрохимически активного вещества электрохимически не активным титрантом. При этом происходит уменьшение концентрации деполяризатора и величины предельного тока по мере прибавления титранта вплоть до достижения точки эквивалентности, после чего ток практически не изменяется (рис. 8.60a).

2. Титрование электрохимически не активного вещества электрохимически активным. При этом до достижения точки эквивалентности ток практически не изменяется, а после ее прохождения наблюдается увеличение тока (рис. 8.60b).

3. Титрант и аналит электрохимически активны в данной области потенциалов. При титровании сначала происходит уменьшение, а после достижения точки эквивалентности — увеличение тока, протекающего через раствор (рис. 8.60c).

В случае, когда электрохимически активен продукт реакции, а аналит и титрант не активны, в процессе титрования будет наблюдаться рост тока со стабилизацией на конечном значении, соответствующем точке эквивалентности (рис. 8.6d).

В процессе титрования происходит изменение объема раствора за счет добавляемого титранта; чтобы учесть это изменение, на кривой титрования откладывают не измеренное, а исправленное значение тока (то есть приведенное к той величине объема раствора, при которой измерена данная величина тока):

$$i_{\text{испр}} = i_{\text{изм}}(V_0 + V_{\text{т}})/V_0,$$

где $i_{\text{испр}}$ — значение тока, откладываемое на кривой титрования; $i_{\text{изм}}$ — измеренное значение тока; V_0 — исходный объем аликвотной порции титруемого раствора; $V_{\text{т}}$ — добавленный объем титранта.

Амперометрическое титрование обычно проводят с использованием платинового электрода, реже — РКЭ. С целью увеличения предельного диффузионного тока раствор интенсивно перемешивают.

При выборе титранта предпочтение отдается веществам, исключаяющим образование осадка на электроде в процессе титрования. Обычно это достигается подбором титранта, который при окислении или восстановлении образует растворимое

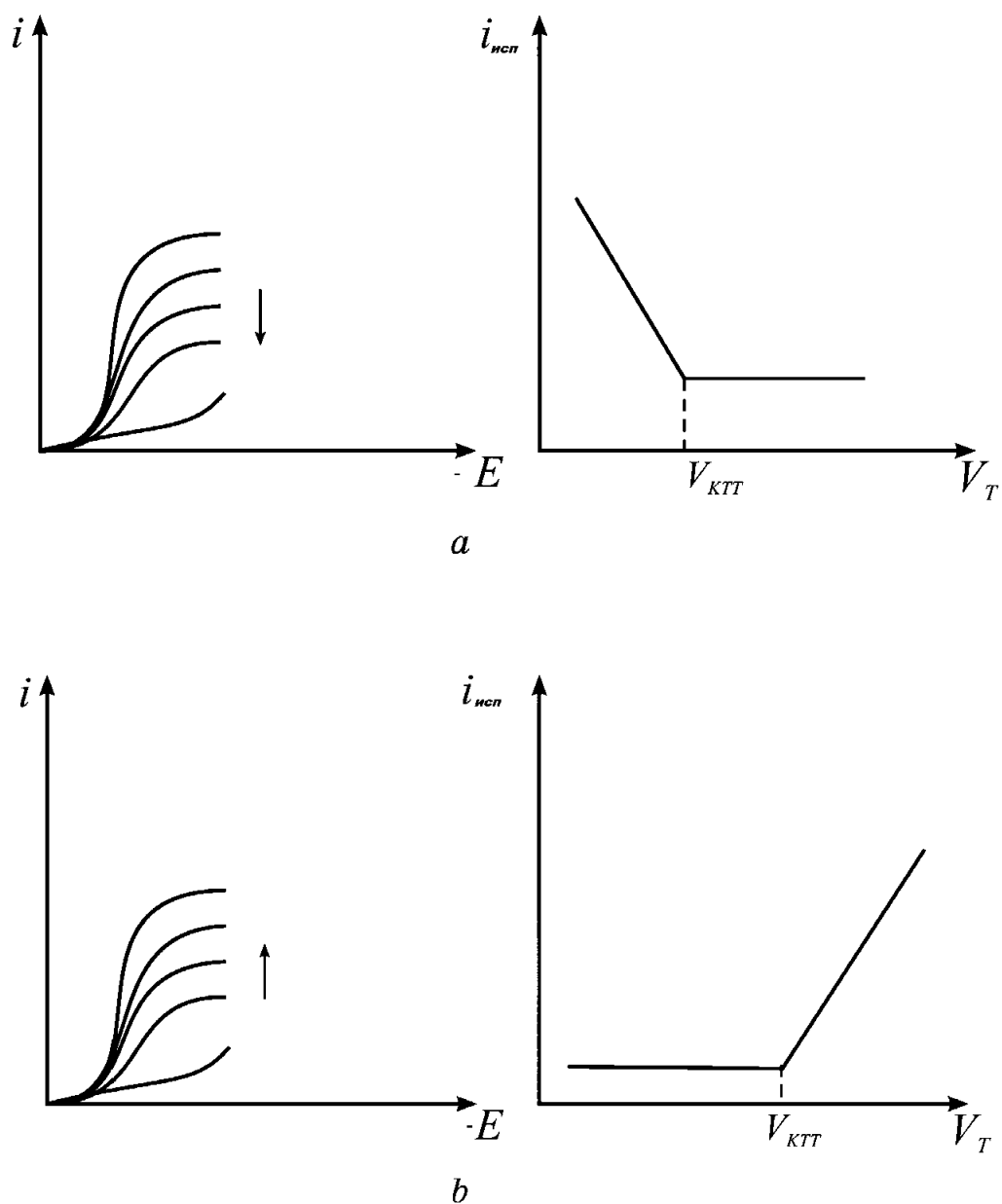


Рис. 8.60а, б

Взаимосвязь величины предельного тока на вольтамперограммах и вида кривых титрования для различных вариантов амперометрического титрования. Стрелками показано изменение тока при добавлении титранта

соединение. К таким веществам относятся соль Мора (в кислых растворах), цианоферрит и цианоферрат калия.

Амперометрическое титрование, как и потенциметрическое, позволяет работать в мутных и окрашенных растворах, однако обладает большей чувствительностью, определяющейся возможностями постоянноготоковой вольтамперометрии.

В неводных растворителях часто применяют амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами. В этом варианте титрования не используется электрод сравнения, что особенно удобно в неводных растворителях. В раствор погружают два одинаковых электрода, к которым прилагают постоянное напряже-

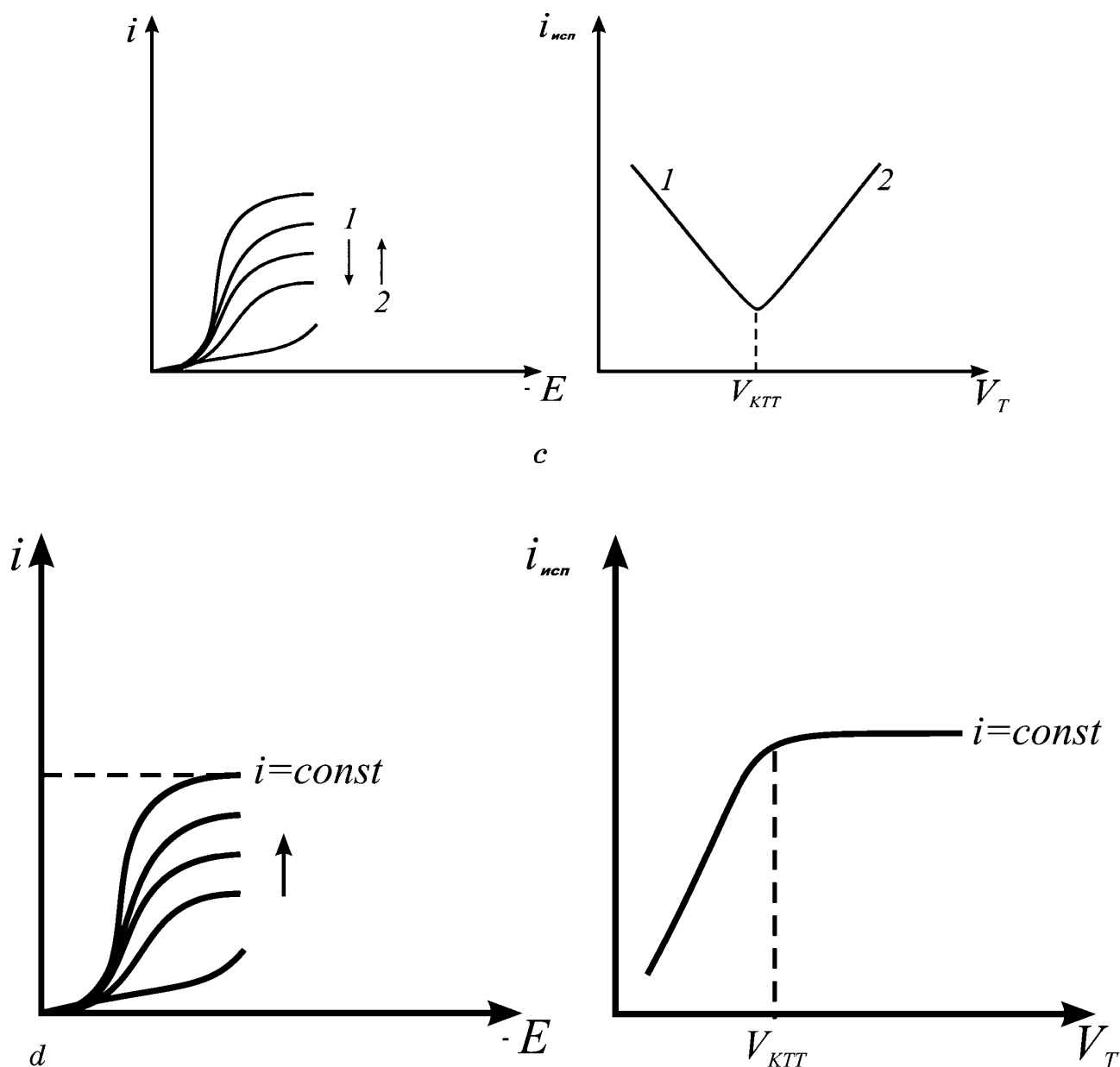


Рис. 8.60

Взаимосвязь величины предельного тока на вольтамперограммах и вида кривых титрования для различных вариантов амперометрического титрования. Стрелками показано изменение тока при добавлении титранта

ние. Тогда ток между электродами пойдет только в том случае, если на каждом из них достигается значение потенциала, достаточное для протекания электродной реакции. Это условие может быть выполнено только тогда, когда в растворе присутствуют вещества, способные и окисляться, и восстанавливаться, то есть существует окислительно-восстановительная система.

В данном варианте титрования выбор потенциала определяется не областью предельного тока, а тем напряжением, при котором не протекает электродная реакция, то есть областью нулевого тока между анодной и катодной ветвями поляризационной кривой. Чем меньше эта область, тем меньше прилагаемое поляризующее напряжение.

Возможны три случая титрования.

Первый случай отвечает титрованию электрохимически необратимой редокс-системы обратимым титрантом. В этом случае до начала титрования в растворе находится система, для которой налагаемое напряжение недостаточно для протекания электродной реакции. При титровании обратимой системой до точки эквивалентности ток в системе не идет, поскольку приложенного напряжения недостаточно для протекания электродной реакции. Так происходит до тех пор, пока в растворе не появится свободный компонент обратимой системы, для которого приложенного напряжения достаточно для протекания процесса окисления-восстановления, и после точки эквивалентности происходит разряд окисленной формы на катоде и ионизация восстановленной — на аноде. Поэтому после точки эквивалентности происходит рост тока, обусловленный возрастанием концентрации обратимо разряжающихся компонентов. Поляризационные

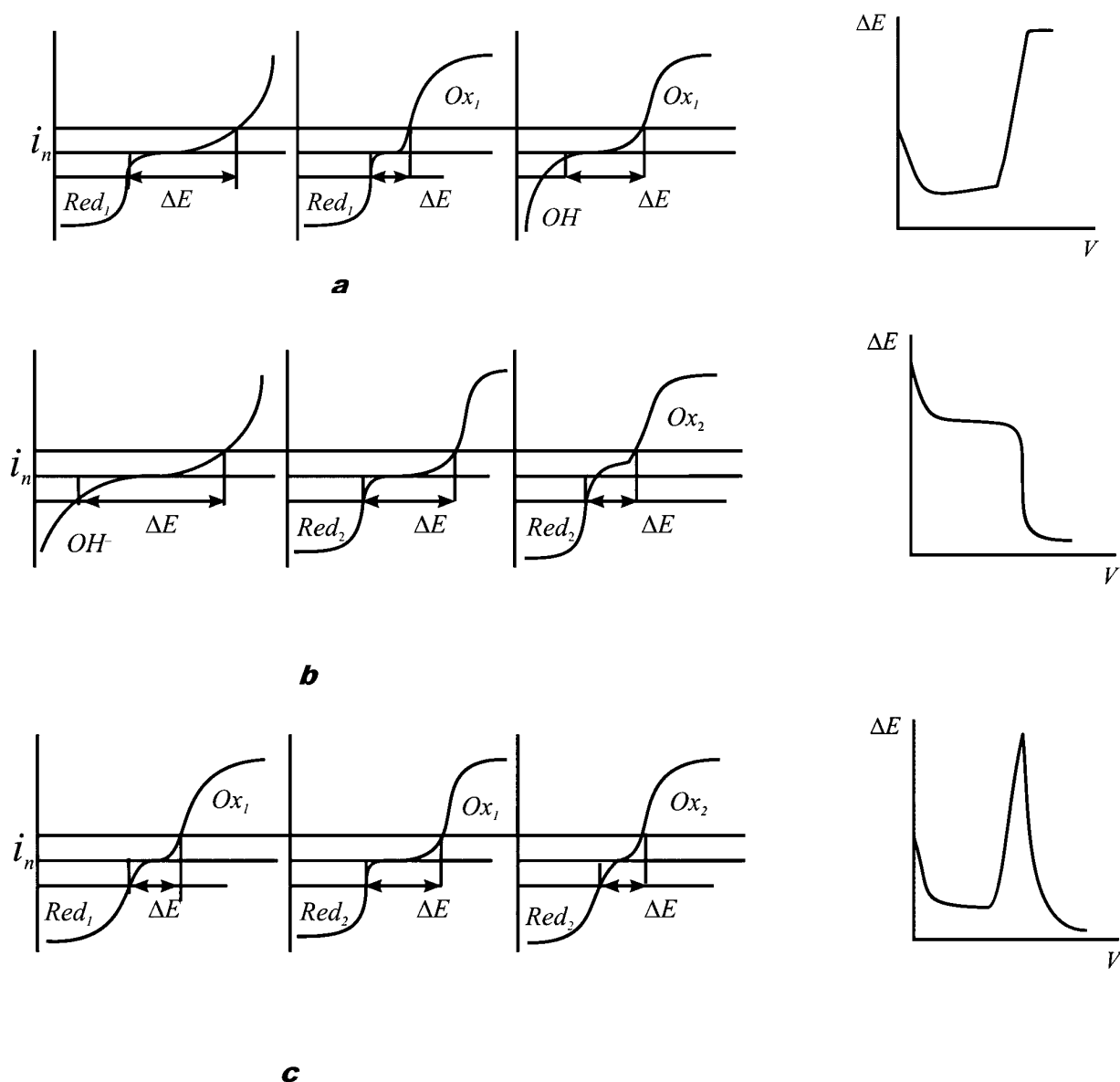


Рис. 8.61

Взаимосвязь величины разности потенциалов между индикаторными электродами, положением анодно-катодных полярограм окислительно-восстановительных систем на шкале потенциалов и кривыми титрования для различных случаев амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами

кривые и кривая титрования, иллюстрирующие этот случай, приведены на рисунке 8.61а.

Во втором случае обратимую электрохимическую систему титруют необратимым титрантом. Тогда в растворе присутствует один из компонентов обратимой системы, а при титровании происходит его окисление или восстановление необратимым титрантом. Поляризующее напряжение между индикаторными электродами должно быть настолько мало, чтобы не происходило образования заметного количества противоположной (для окисленной — восстановленной, и наоборот) формы обратимого компонента. При добавлении необратимого титранта образуется окисленная или восстановленная форма (противоположная изначально присутствующей в растворе) и через раствор начинает протекать ток восстановления (окисления) продукта взаимодействия титранта и аналита. После того, как будет оттитровано 50% аналита, ток начнет убывать, поскольку убывает концентрация начальной формы (и, соответственно, продукта реакции) за счет взаимодействия с титрантом. Так продолжается до тех пор, пока ток не вернется к начальному значению и не перестанет изменяться. По существу, система возвращается к начальному положению, только после окончания титрования в растворе остается форма, противоположная изначально, а величина поляризующего напряжения по-прежнему недостаточна для протекания окислительно-восстановительных процессов. Этот случай титрования иллюстрирует рисунок 8.61б.

Третий случай связан с титрованием обратимой редокс-системы электрохимически обратимым титрантом. В этом случае процесс протекает так же, как в предыдущем случае, но после достижения точки эквивалентности ток продолжает возрастать, поскольку по мере добавления титранта растет концентрация обратимого компонента (см. рис. 8.61с).

По своей идеологии к амперометрическому титрованию с двумя индикаторными электродами близки методы потенциометрического титрования с поляризованными электродами.

В методе потенциометрического титрования с одним поляризованным электродом между индикаторным электродом и электродом сравнения пропускают очень маленький ток i_t , порядка 10^{-6} А, и регистрируют потенциал, который изменяется так, как это показано на рисунке 8.62.

По мере добавления титранта концентрация аналита и ток его восстановления (окисления) падает и происходит изменение потенциала у основания волны. Когда i_d становится меньше i_t , потенциал электрода резким скачком переходит к потенциалу, отвечающему какому-либо другому процессу (выделение водорода, кислорода) и перестает меняться. Величина i_t определяет систематическую ошибку титрования, поскольку после скачка потенциала в растворе остается неоттитрованное количество аналита, определяющееся этим током. Поэтому, чем ниже используемый ток, тем меньше систематическая погрешность.

Нижняя граница диапазона концентраций, определяемая этим методом,

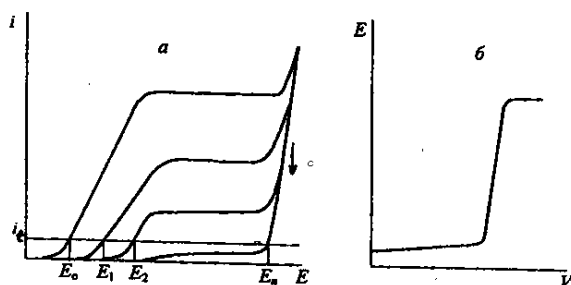


Рис. 8.62

Изменение характера вольтамперограмм (а) и отвечающая им кривая потенциометрического титрования с одним поляризуемым электродом (б). Стрелкой показано изменение концентрации аналита

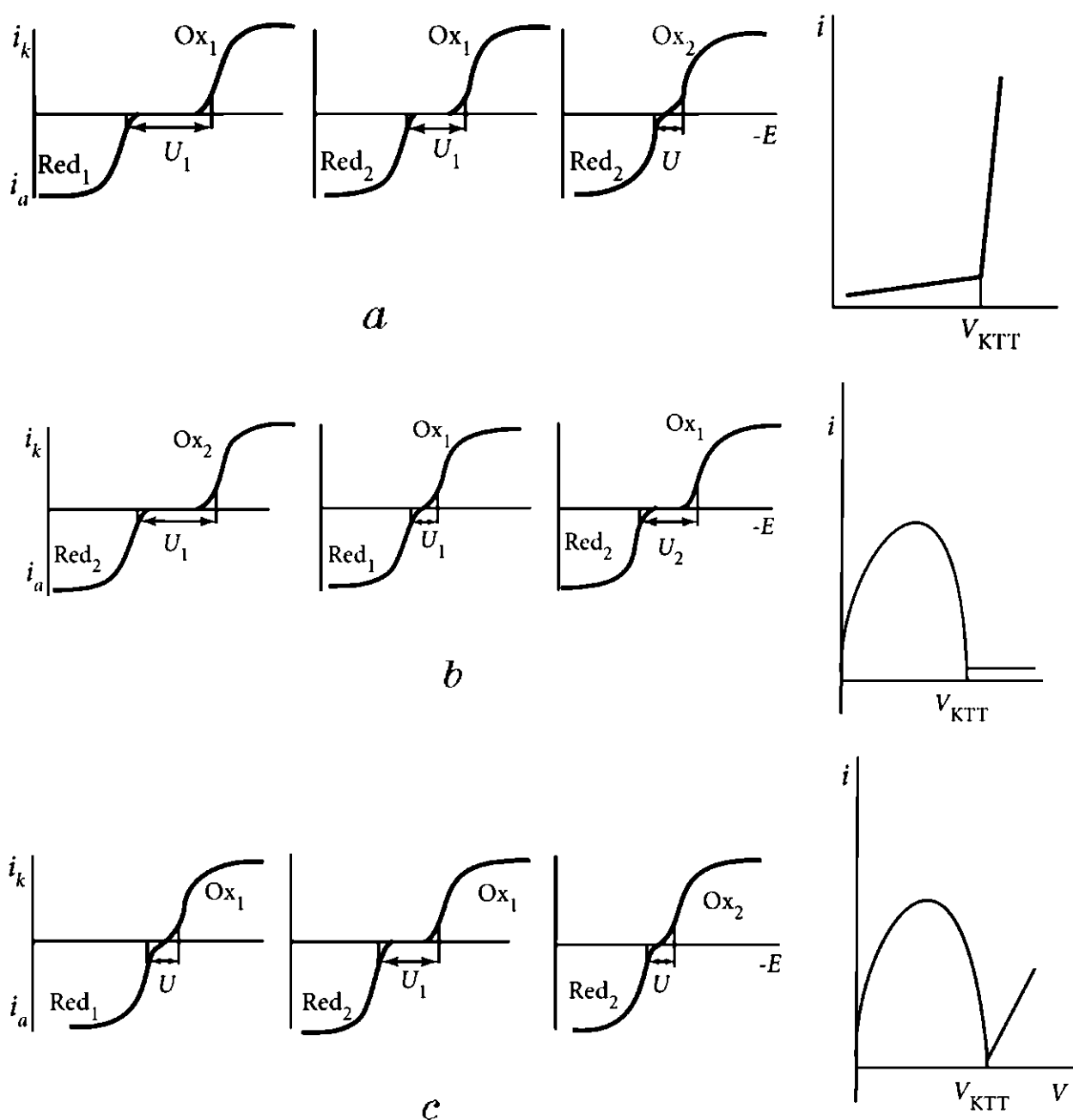


Рис. 8.63

Поляризационные кривые и отвечающие им кривые титрования для различных случаев потенциометрического титрования с двумя поляризованными электродами:

a — титрование обратимой окислительно-восстановительной системы электрохимически необратимым титрантом; *b* — титрование необратимой окислительно-восстановительной системы электрохимически обратимым титрантом; *c* — титрование обратимой окислительно-восстановительной системы электрохимически обратимым титрантом.

такая же, как для полярографического метода, так как определяется остаточным током.

В методе потенциометрического титрования с двумя поляризованными электродами, как и в аналогичном методе амперометрического титрования, подразумевается использование двух индикаторных электродов, без электрода сравнения. Между электродами пропускают ток малой величины. Аналитическим сигналом в данном случае является разность потенциалов между электродами. Как и при амперометрическом титровании с двумя индикаторными электродами, возможны

три случая, связанные с обратимостью или необратимостью титранта и аналита. Отвечающие им кривые титрования приведены на рисунке 8.63.

Потенциометрическое титрование с двумя поляризованными электродами удобно применять при работе с органическими растворителями, поскольку этот метод не требует применения электрода сравнения.

8.2.7. ТЕХНИКА И УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Приборы для электроаналитических измерений. Приборы, используемые для вольтамперометрических измерений, предназначены для генерирования фактора возбуждения, представляющего собой развертку постоянного, переменного или импульсного напряжения или тока, и обеспечивают возможность регистрации аналитического сигнала, соответствующего конкретному методу.

В названиях любых электрохимических приборов обычно используется сложное словообразование: первый корень отражает название метода, а вторым является «граф» или «метр». Так, в общем случае приборы для вольтамперометрических измерений называются вольтампорографами, а в случае, если они приспособлены для измерений на РКЭ — полярографами. Их различия проявляются в том, что полярографы в качестве рабочего электрода измерительной ячейки используют только РКЭ. Вольтампорографы предназначены для работы с любым типом рабочих электродов.

Второй вариант названий более характерен для равновесных методов — потенциометр, рН-метр, и для большинства других неравновесных методов: приборы для хронопотенциометрии называются хронопотенциометрами, а для хроноамперометрии — хроноамперметрами, для кулонометрии — кулонометрами.

Современные электронные трехэлектродные электроаналитические приборы или электрохимические анализаторы состоят из потенциостата — устройства, поддерживающего постоянным в каждый момент времени потенциал индикаторного электрода относительно электрода сравнения, или гальваностата, поддерживающего постоянное значение тока в цепи. С помощью другой составляющей части приборов — генератора разверток напряжения или тока, управляющего потенциостатом или гальваностатом — происходит задание развертки напряжения или тока определенной формы. До недавнего времени регистрация вольтампорограмм осуществлялась с помощью электронных самопишущих потенциометров или осциллографов.

Появление персональных компьютеров и микропроцессорной техники существенно упростило осуществление управления потенциостатами и гальваностатами и регистрацию отклика электрохимической ячейки. Развертка поляризующего напряжения или тока может быть задана компьютерной программой или специально запрограммированным микропроцессором. Блок-схема микропроцессорного вольтамперометрического анализатора, сопряженного с персональной ЭВМ, изображена на рисунке 8.64.

Использованию персональных компьютеров в химическом анализе будет посвящена специальная глава в 3-м томе. В данном случае они позволяют автоматизировать регистрацию и обработку вольтампорограмм, хронопотенциограмм и хроноамперограмм, проводить цифровую фильтрацию и сглаживание данных, существенно упростить и автоматизировать проведение аналитических вычислений.

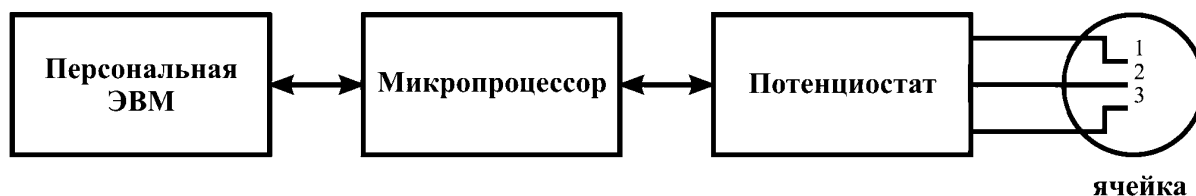


Рис. 8.64

Блок-схема микропроцессорного вольтамперографа. Цифрами обозначены электроды:
1 — индикаторный, 2 — сравнения, 3 — вспомогательный.

Как уже неоднократно отмечалось ранее, вольтамперометрические измерения всегда проводят в достаточно концентрированных растворах индифферентного электролита, который обеспечивает выполнение следующих необходимых условий вольтамперометрического эксперимента:

- › поддерживает постоянную высокую ионную силу раствора и неизменные коэффициенты активности;
- › минимизирует омическое сопротивление раствора и миграционную составляющую предельного тока;
- › снижает вероятность появления полярографических максимумов;
- › обеспечивает сжатие ДЭС и, тем самым, нивелирование эффектов, связанных с его диффузной частью.

Введение в фоновый электролит соответствующих комплексообразователей позволяет производить маскирование мешающих компонентов.

Суммарный аналитический сигнал в вольтамперометрии складывается из фарадеевского тока, прямо пропорционального концентрации деполяризатора, и остаточного тока, не зависящего от концентрации аналита. Поэтому для повышения достоверности результатов величину концентрации деполяризатора целесообразно соотносить с величиной фарадеевского тока. Для нахождения величины суммарного тока на вольтамперограмме вычитают величину остаточного тока, которую находят снятием вольтамперограмм в фоновом растворе, не содержащем аналита, при тех же условиях измерений, под которыми обычно понимают: диапазон измерений прибора для полярографических измерений: высоту столба ртути и период ее капания, скорость развертки поляризующего напряжения, для импульсных методов: амплитуду, длительность и скважность импульсов, для методов переменного тока: амплитуду и частоту переменноточковой составляющей, потенциал и время предэлектрولиза в инверсионных методах.

Полученную в результате фоновую величину тока вычитают из величины предельного (рис. 8.65а) или максимального тока (рис. 8.66а).

Основной частью фоновых токов в большинстве случаев является ток заряжения или емкостный ток. Его изменение на небольшом отрезке значений потенциала с достаточно большой точностью можно представить прямой линией. При вычитании такой прямолинейной зависимости из зависимости предельного или максимального тока (рис. 8.65б и 8.66б) получается величина полезного сигнала.

Качественный анализ смеси веществ проводят, как правило, полярографическим методом в фоновом электролите известного состава. На полярограммах находят потенциалы полуволн (или потенциалы пиков на дифференциальных кривых), как это показано на рисунке 8.65. Затем найденное значение сравнивают с табличными потенциалами полуволн в растворе того же состава для различных ионов и выбирают вещество, характеризующееся его наиболее близким значением.

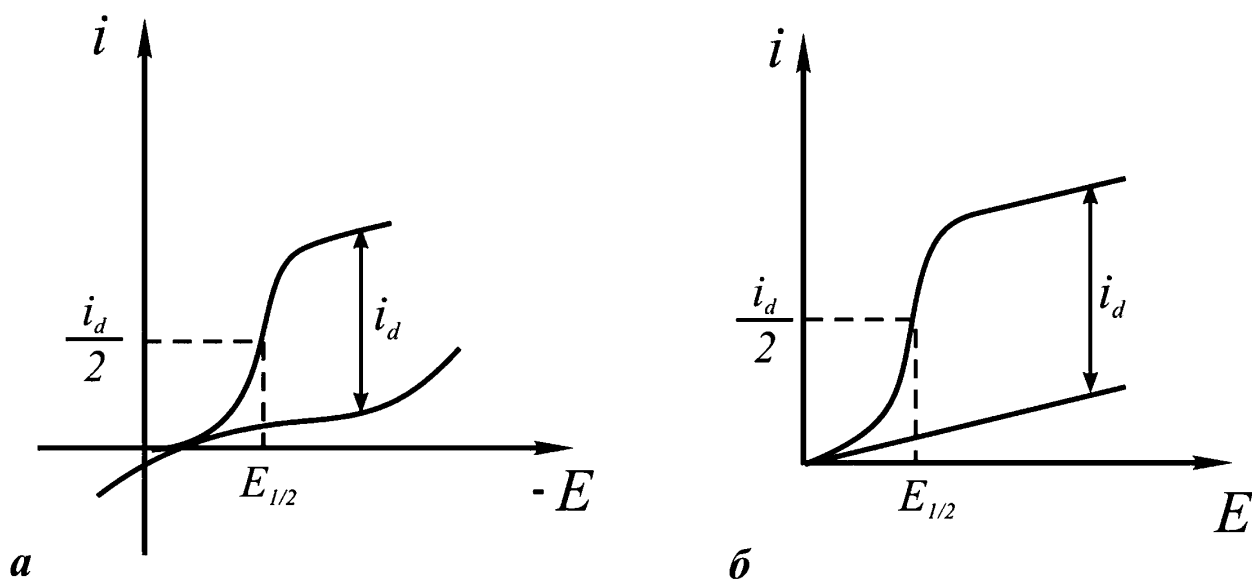


Рис. 8.65

Способы учета фонового тока и нахождения параметров (предельного тока и потенциала полуволны) вольтамперограмм:

a — вычитанием фоновой кривой, *б* — вычитанием аппроксимированного фона.

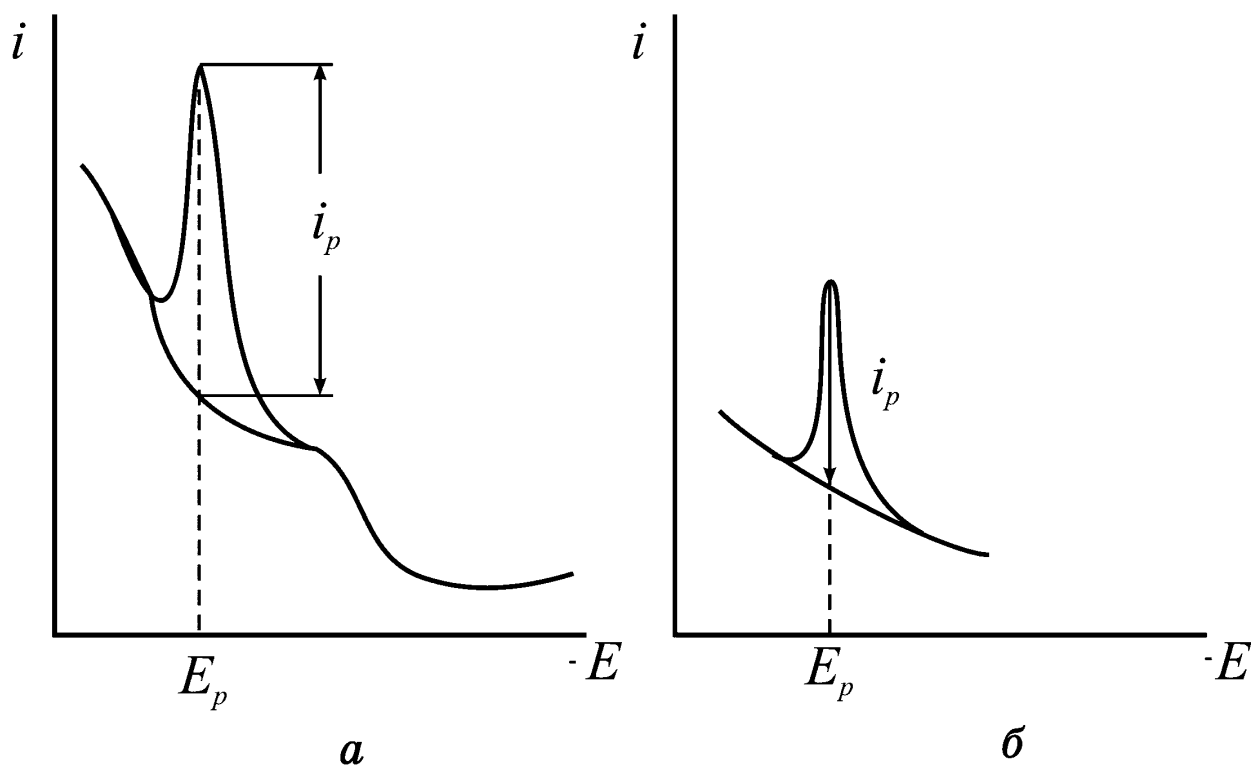


Рис. 8.66

Способы учета фонового тока и нахождения параметров (тока и потенциала пика) на вольтамперограммах дифференциальной формы:

a — вычитанием фоновой кривой, *б* — вычитанием аппроксимированного фона.

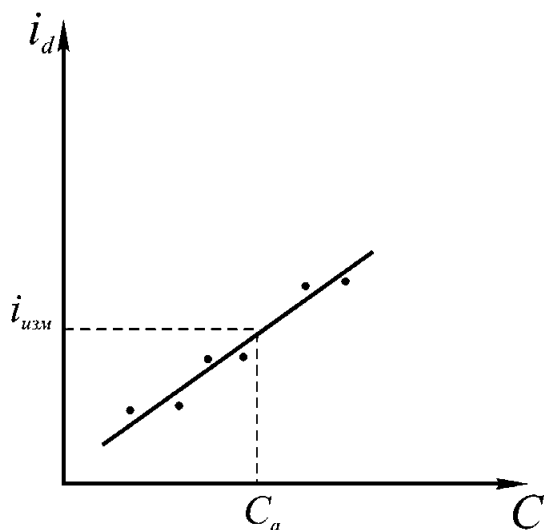


Рис. 8.67

Нахождение концентрации аналита по методу градуировочного графика;

$i_{изм}$ — предельный ток, отвечающий искомой концентрации аналита, C_a — концентрация аналита в растворе.

Количественный анализ проводят методом градуировочного графика или методом стандартных добавок.

В методе градуировочного графика, согласно требованиям ИЮПАК, снимают вольтамперограммы в растворах с известными концентрациями аналита, начиная с растворов с меньшей концентрацией в сторону ее увеличения. Градуировочный график должен строиться во всем ожидаемом диапазоне концентраций. Величину концентрации аналита в исследуемом растворе находят, пользуясь графиком, как это показано на рисунке 8.67, или по уравнению (8.5). Для большинства вольтамперометрических методов характерна прямо пропорциональная зависимость величины предельного или максимального тока от концентрации аналита в

широком диапазоне концентраций, что упрощает процедуру построения градуировочного графика.

Работа методом добавок в вольтамперометрии не отличается от большинства других методов. При использовании этого метода необходимо придерживаться следующих правил:

- > измерения в анализируемом растворе и в растворе с добавкой должны производиться в идентичных условиях,
- > содержание аналита в стандартном растворе должно быть таким, чтобы при введении добавки концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе увеличилась в 2–3 раза. Это правило вытекает из компромисса между двумя требованиями. С одной стороны, условия сохранения прямо пропорциональной зависимости тока от концентрации и условий измерений, при которых не приходится изменять диапазон измерений прибора. С другой стороны, увеличение сигнала должно быть значительным для того, чтобы оно существенно превышало погрешность измерений. При этом объем добавки должен быть небольшим для того, чтобы не происходило значительного изменения объема анализируемого раствора. Если объем добавки составляет менее 1% от объема анализируемого раствора, то разбавлением в этом случае можно пренебречь.

Расчет концентрации аналита в методе добавок проводят по уравнению:

$$q_x = \frac{q_g h_x}{h_g - h_x \frac{V_0 + V_g}{V_0}},$$

где q_x — масса аналита, q_g — масса добавки, h_x — высота аналитического сигнала на вольтамперограмме, h_g — высота аналитического сигнала на вольтамперограмме в растворе с добавкой, V_0 — начальный объем раствора, V_g — объем добавки.

Для характеристики чувствительности вольтамперометрических методов используют **предел обнаружения** или минимальную концентрацию вещества c_{\min}^p , которую можно обнаружить данным методом с заданной вероятностью P :

$$c_{\min}^p = \frac{h_{\min} - h_c}{k},$$

где h_{\min} — минимальное измеряемое значение аналитического сигнала на вольтамперограмме, h_c — среднее значение сигнала фона, k — коэффициент чувствительности или коэффициент пропорциональности зависимости i_d от c .

Величину h_{\min} можно найти следующим образом:

$$h_{\min} = h_c + Kk_c,$$

где K — коэффициент, характеризующий доверительную вероятность (обычно $K = 3$), а k_c — стандартное отклонение в фоновом растворе. Таким образом, величина c_{\min}^p определяется не величиной фонового сигнала h_c , а его колебаниями вокруг среднего уровня:

$$c_{\min}^p = \frac{kKc}{K}.$$

Иногда для характеристики метода используют величину c_n — минимальную концентрацию, определяемую данным методом при заданной величине стандартного отклонения.

8.3. КУЛОНОМЕТРИЯ

8.3.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА

В кулонометрическом методе анализа аналитическим сигналом является количество электричества, необходимое для количественного протекания электродного процесса с участием аналита.

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза Фарадея:

1. Количество вещества, восстановленного или окисленного в процессе электролиза, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2. Массы различных веществ, электропревращенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

В соответствии с законами Фарадея, масса превращенного вещества m зависит от количества электричества Q и молярной массы M :

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}. \quad (8.43)$$

Определяющим параметром в кулонометрии является число Фарадея $F = 96487$ Кл/моль, равное произведению заряда электрона $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл на число Авогадро $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. В отличие от других электрохимических методов, в кулонометрии не требуется предварительная градуировка. Это сравнительно редкий для аналитической химии случай так называемого абсолютного метода.

Применение формулы (8.43) возможно только при условии, что электролиз протекает со 100%-ным выходом электропревращаемого вещества по току. Выход по току η представляет собой отношение количества вещества, электропревращенного на электроде, к рассчитанному теоретически по закону Фарадея:

$$\eta = \frac{m \cdot nF}{i \cdot t \cdot M} \cdot 100\%,$$

где i — ток, протекающий в цепи за время электролиза t .

Различают прямую и косвенную кулонометрию. Прямая кулонометрия по виду применяемого фактора возбуждения подразделяется на потенциостатическую (при контролируемом потенциале) и гальваностатическую (при контролируемом токе). Потенциостатическую кулонометрию подразделяют на прямую и инверсионную. В первом случае фактором возбуждения служит постоянное во времени значение потенциала, а во втором — постоянный ток.

Главным условием кулонометрических измерений является максимально точное определение количества электричества. В гальваностатическом режиме для этого достаточно контролировать ток и время процесса.

В потенциостатическом режиме количество электричества, затраченное в ходе анализа, измеряется с помощью интеграторов тока, включенных в электрическую цепь последовательно с кулонометрической ячейкой. Различают электрохимические кулонометры и электронные интеграторы тока. Электрохимический кулонометр представляет собой электролизер, в котором осуществляется процесс электролитического выделения вещества с гарантированным 100%-ным выходом по току. По количеству выделенного вещества определяется количество прошедшего в цепи электричества.

Среди кулонометров этого типа чаще всего встречаются медные и газовые. Медный кулонометр включает в себя сосуд с кислым раствором сульфата меди и два медных электрода, один из которых служит анодом, а другой — катодом. При протекании электрического тока на аноде происходит растворение меди, а на катоде — ее осаждение. По изменению массы анода и катода, учитывая, что выход по току для этого процесса близок к 100%, по закону Фарадея рассчитывают количество электричества. Аналогично работают газовые кулонометры, например водяной, только расчет электричества проводится по объему выделившихся в результате электролиза кислорода и водорода. Электрохимические кулонометры в настоящее время используются достаточно редко.

В электронных интеграторах в каждый момент времени измеряется ток, который потом интегрируют по времени для нахождения количества электричества согласно уравнению:

$$Q = \int_0^t i dt.$$

Применение электронных кулонометров оказывается оправданным и в гальваностатическом режиме, поскольку они исключают необходимость в жесткой стабилизации тока.

Для кулонометрических измерений применяют трехэлектродные ячейки, в которых между рабочим и вспомогательными электродами течет большой ток, обычно равный величине предельного диффузионного тока, а между рабочим и электродом сравнения — маленький, который называют управляющим током.

8.3.2. ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ

В потенциостатической кулонометрии потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным, равным величине потенциала предельного диффузионного тока, и измеряется зависимость тока, протекающего через электрохимическую ячейку, от времени. Блок-схема установки для потенциостатической кулонометрии приведена на рисунке 8.68. Для задания потенциала рабочего электрода применяют потенциостат.

Потенциостатический режим или, как его часто называют, режим контролируемого потенциала обеспечивает возможность выбора условий избирательного определения аналита, которые регламентируются величиной потенциала, соответствующего потенциалу его окислительно-восстановительных превращений.

Для того, чтобы получить математическую зависимость тока электролиза от времени, необходимо представить ток как скорость электропревращения вещества:

$$i_t = nFS(dN/dt),$$

где N — количество молей вещества в системе. С другой стороны, $N = c \cdot V$, где V — объем раствора, поэтому, учитывая (8.5), для электролиза при потенциале предельного диффузионного тока:

$$i_t = zFSV(dc/dt) \text{ и } dc/dt = -DSC/V\delta.$$

В результате интегрирования этого уравнения от 0 до t получается выражение для концентрации в любой момент времени:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-DSt/V\delta},$$

где c_0 — величина концентрации до начала электролиза, а c_t — концентрация в момент времени t , или для тока:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-DSt/V\delta}. \quad (8.44)$$

Обозначив произведение всех сомножителей, не зависящих от времени, в показателе экспоненты уравнения (8.44) как k , получаем:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-kt}, \quad (8.45)$$

где i_0 — ток в начальный момент времени $k = \frac{DS}{V\delta}$. Из последнего уравнения следует, что скорость электролиза зависит от площади рабочего электрода, объема раствора и интенсивности перемешивания.

Характер зависимости тока и, соответственно, концентрации от времени (см. уравнение (8.45) и рис. 8.69) показывает, что полное извлечение вещества для нахождения его количества по закону Фарадея возможно только при бесконечно большом времени электролиза.

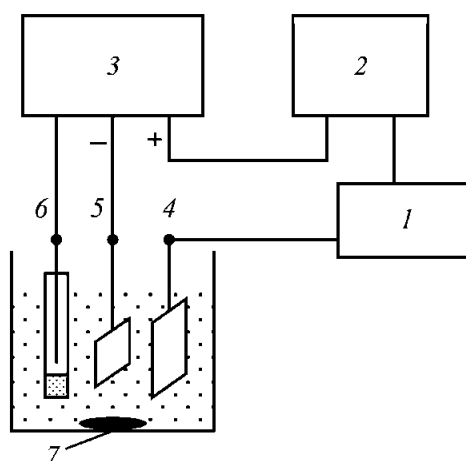


Рис. 8.68

Схема установки для потенциостатической кулонометрии:

1 — кулонометр, 2 — регистратор, 3 — потенциостат, 4 — вспомогательный электрод, 5 — рабочий электрод, 6 — электрод сравнения, 7 — мешалка.

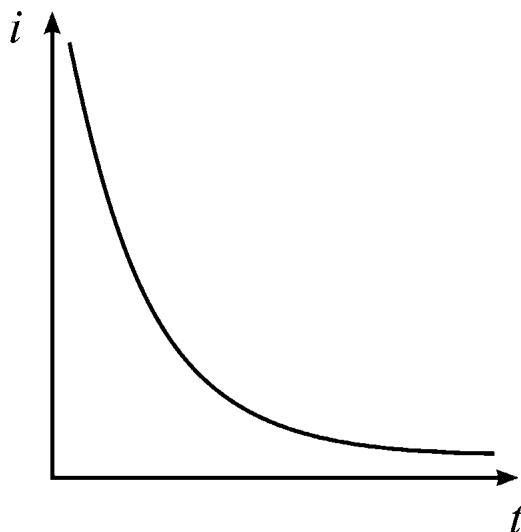


Рис. 8.69

Зависимость силы тока от времени в потенциостатической кулонометрии

Мейтсом была предложена формула, позволяющая находить количество электричества Q_∞ при бесконечно большом времени электролиза:

$$Q_\infty = \frac{Q_2^2 - Q_1 Q_3}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)}, \quad (8.46)$$

где Q_1 , Q_2 , Q_3 — количества электричества, затраченные к моментам времени t_1 , t_2 , t_3 , при условии $(t_2 - t_1) = (t_3 - t_2)$. Схема измерений и нахождения Q_1 , Q_2 , Q_3 приведена на рисунке 8.70.

Выражение (8.46) носит название формулы Мейтса. Вычисления упрощаются, если принять, что $Q_1 = 0$; тогда Q_∞ — это количество электричества, которое должно быть добавлено к количеству, затраченному за время t_1 .

Погрешность данного метода редко превышает $\pm 0,5\%$, если $Q_1 = 0,5Q_\infty$ и $(Q_2 - Q_1) = 0,2(Q_\infty - Q_1)$. Если условия эксперимента не удовлетворяют первому требованию, могут возникнуть большие ошибки при измерении быстро изменяющихся значений Q в начальные периоды электролиза. Погрешность может составлять $\pm 0,2\%$, если $Q_1 = 0,9Q_\infty$.

Чувствительность прямой потенциостатической кулонометрии, как и всех электрохимических методов, использующих постоянно токовые измерения, определяется соотношением фарадеевского тока и тока заряжения и не превышает 10^{-5} М.

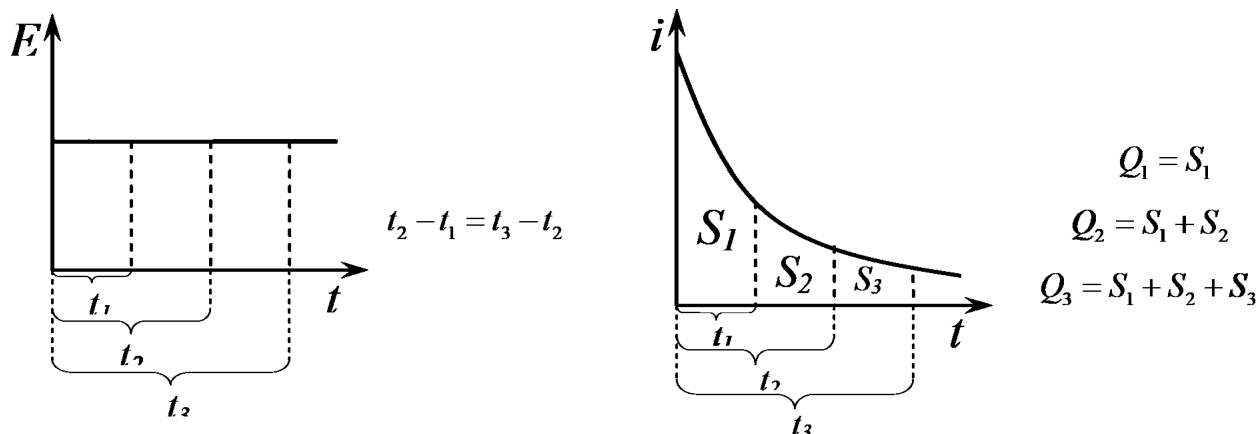


Рис. 8.70

Схема измерений и нахождения количества электричества в прямой потенциостатической кулонометрии с расчетом Q_∞ по Мейтсу

8.3.3. ИНВЕРСИОННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Как и в вольтамперометрии, одним из способов повышения чувствительности в кулонометрии является использование инверсионного принципа измерений. Одним из условий корректного применения ИВА является постоянство концентрации определяемого вещества C^0 в объеме раствора. Обычно это дости-

гается использованием достаточно большого объема анализируемого раствора и малой площадью рабочего электрода. Это обстоятельство обеспечивает низкое значение тока предэлектролиза, которое, соответственно, не приводит к изменению объемной концентрации определяемого вещества на стадии его электролитического концентрирования.

Другой электрохимический метод, включающий стадию электролиза при постоянном потенциале — потенциостатическая кулонометрия, наоборот, основан на проведении измерений в условиях изменения концентрации аналита во времени, поскольку в ходе электролиза раствора происходит превращение определяемого вещества под действием электрического тока. Поэтому в кулонометрии используют электроды большой площади, а объем анализируемого раствора пытаются минимизировать.

Схематично условия проведения эксперимента в ИВА и ККП можно сформулировать следующим образом:

ИВА	ККП
$\left. \begin{aligned} C(t) &= C^0 = \text{const} \\ i_d &= i_d^0 = \text{const} \\ i_d^0 &= KC^0 \\ V/S &\rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} (8.47) \\ (8.48) \end{aligned}$	$\left. \begin{aligned} C(t) &= C^0 e^{-kt} \\ i_d(t) &= i_d^0 e^{-kt} \\ i_d(t) &= KC(t) \\ V/S &\rightarrow 0, \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} (8.49) \\ (8.50) \end{aligned}$

где C^0 — концентрация аналита в растворе, i_d^0 — предельный диффузионный ток, отвечающий объемной концентрации C^0 , $i_d(t)$ — предельный диффузионный ток в момент времени t , t — время электролиза, V — объем раствора, S — площадь рабочего электрода.

Поскольку и ИВА, и ККП включают стадию электролиза, то существует возможность их комбинирования с целью создания «безградуировочного» электрохимического метода анализа. Основной задачей при этом является нахождение количества электричества Q_∞ , необходимого для полного выделения вещества из раствора.

Теоретическое обоснование способов нахождения полного количества электричества в ИКМ. Можно выделить два наиболее продуктивных способа для нахождения Q_∞ : с расчетом количества электричества по Мейтсу и нахождением Q_∞ по величине кулонометрической константы.

ИКМ с расчетом полного количества электричества по Мейтсу. Выше было показано, что для нахождения полного количества электричества Q_∞ не обязательно полностью выделять аналит из раствора.

Схема измерений и нахождения количества электричества по методу Мейтса в ККП представлена на рисунке 8.70. Таким образом, используя формулу Мейтса при проведении электролиза, можно находить Q_∞ , что может быть использовано для интегрирования тока при инверсионных измерениях.

Это можно сделать следующим образом.

Сначала проводится электролиз на рабочем электроде (РГПЭ) при времени накопления t_1 , затем металл растворяется из пленки ртути, регистрируется ток его растворения и находится заряд Q_1 интегрированием анодного тока за время t_1 . Аналогичная процедура проводится при временах накопления t_2 и t_3 , причем обязательно должно выполняться условие равенства времен интегрирования. Схема измерений и расчета количеств электричества представлена на рисунке 8.71.

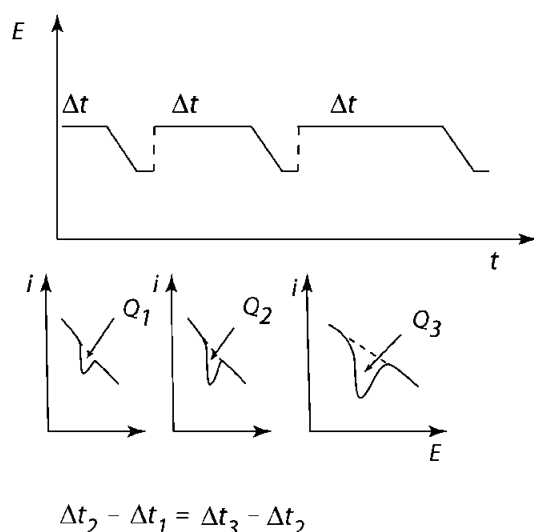


Рис. 8.71

Схема изменения потенциала электрода во времени в инверсионной кулонометрии с расчетом количества электричества по Мейтсу

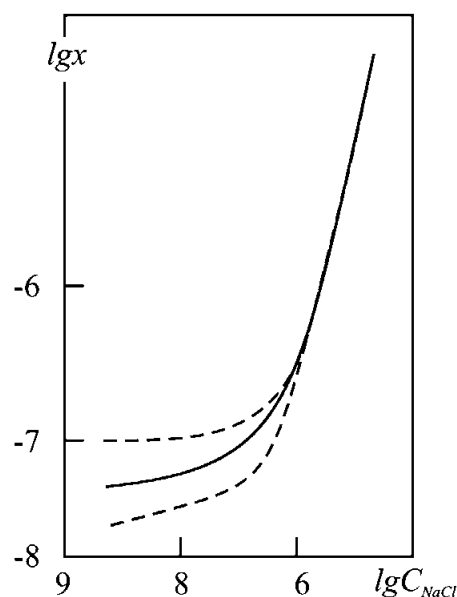


Рис. 8.72

Схема измерений и нахождения количества электричества при расчете Q_∞ по величине кулонометрической константы

В данном случае для измерений необходимо использовать линейную (постояннотокую) развертку потенциала для того, чтобы иметь возможность проинтегрировать ток растворения по времени, найти Q_1 , Q_2 и Q_3 и далее рассчитать Q_∞ по формуле Мейтса. С целью нахождения количества электричества, пошедшего на восстановление ионов из раствора с образованием амальгамы, измеряется именно ток растворения, а не осаждения (как в классической кулонометрии), поскольку в растворе наряду с определяемыми ионами присутствуют ионы ртути, концентрация которых превышает концентрацию определяемых на несколько порядков.

Поскольку ртуть осаждается на электроде на стадии накопления одновременно с ионами аналита, то суммарный ток предэлектролиза будет определяться током восстановления ионов ртути, концентрация которых на несколько порядков выше концентрации аналита. Поэтому для нахождения зарядов Q_1 , Q_2 и Q_3 и далее Q_∞ следует измерять ток растворения металла из амальгамы. Это обстоятельство, наряду с использованием РГПЭ, является одним из основных отличий от метода, предложенного Мейтсом.

Инверсионная кулонометрия с расчетом полного количества электричества по величине кулонометрической константы. В общем случае количество электричества Q_t , затраченное на электролиз за время t , будет определяться следующим выражением:

$$Q_t = \int_0^t i dt = \int_0^t i^0 \cdot e^{-kt} dt = -\frac{i^0}{k} \cdot e^{-kt} \Big|_0^t = -\frac{i^0}{k} \cdot e^{-kt} + \frac{i^0}{k} = \frac{i^0}{k} (1 - e^{-kt}). \quad (8.51)$$

По этому уравнению, зная величину кулонометрической константы k и время t , можно найти величину предельного тока разряда металла i^0 при его концентрации C^0 :

$$i^0 = \frac{Q_t k}{1 - e^{-kt}}. \quad (8.52)$$

Величины i^0 и k позволяют рассчитать Q_∞ по формуле

$$Q_{\infty} = \frac{i^0}{k} \quad (8.53)$$

и, соответственно, найти концентрацию C аналита. В условиях очень малых концентраций, с которыми имеют дело при использовании ИВА, последняя формула не может быть использована, поскольку i^0 существенно ниже остаточного тока.

Если известна величина кулонометрической константы, возможен другой способ интегрирования инверсионного тока и нахождения Q_{∞} . Эту проблему можно решать, используя для расчета уравнение, которое получается из выражений (8.52) и (8.53) путем простых преобразований:

$$Q_{\infty} = \frac{Q_t}{1 - e^{-kt}}, \quad (8.54)$$

где Q_t — количество электричества, затраченное на превращение данного вещества за время предэлектролиза t .

Использование уравнения (8.54) для нахождения Q_{∞} позволяет упростить схему проведения измерений, поскольку в этом случае достаточно однократного определения количества электричества Q_t , соответствующего времени накопления t_n , но для его практического применения необходимо предварительное определение кулонометрической константы k . Схема измерений и нахождения Q_t в данном варианте метода приведены на рисунке 8.72.

Переходя к десятичным логарифмам, из уравнения (8.45) получаем:

$$C = C^0 \cdot 10^{(-DS/V\delta)} = C^0 \cdot 10^{-k_1 t}, \quad (8.54)$$

где

$$k_1 = \frac{DS}{2,303V\delta}. \quad (8.55)$$

Уравнение (8.54) может быть переписано следующим образом:

$$Q_{\infty} = \frac{Q_t}{1 - 10^{-k_1 t}}. \quad (8.56)$$

Из уравнений (8.54) и (8.55) следует, что чем больше объем анализируемого раствора, тем медленнее при одном и том же значении t будет убывать объемная концентрация при электролизе. Кроме того, поскольку константа является функцией толщины диффузионного слоя и площади рабочего электрода, то скорость изменения концентрации будет тем выше, чем больше площадь электрода и интенсивнее — перемешивание раствора.

Экспериментально кулонометрическая константа k может быть найдена из зависимости:

$$\lg\left(\frac{C_i}{C^0}\right) = -k_1 \cdot t, \quad (8.57)$$

где C_i — текущее значение концентрации в данный момент времени, C^0 — начальная концентрация. Таким образом, зная k_1 для данной электрохимической ячейки, можно по измеренной величине количества электричества, найденной интегрированием тока растворения аналита с поверхности электрода, найти неизвестную концентрацию аналита в исходном растворе.

Данный вариант метода является более экспрессным, чем вариант ИКМ с использованием формулы Мейтса, поскольку не требует проведения трех измерений.

8.3.4. ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ

В методе гальваностатической кулонометрии электролиз раствора проводят при контролируемом токе. В этом случае нет необходимости в кулонометре. Количество электричества рассчитывают по формуле:

$$Q = i_g \cdot t.$$

Кулонометрия при контролируемом токе менее селективна, чем при контролируемом потенциале, поскольку процесс электролиза происходит в достаточно широком неконтролируемом диапазоне потенциалов. Ее чаще всего применяют при анализе твердых фаз в варианте их анодного растворения. Примером использования прямой гальваностатической кулонометрии может служить определение толщины гальванических покрытий, которую определяют по количеству электричества, необходимого для растворения участка покрытия известной площади.

8.3.5. КОСВЕННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ (КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ)

Кулонометрическое титрование отличается от всех других видов титрования тем, что титрант получается (генерируется) электрохимическим способом (электролизом) непосредственно в растворе аналита (внутреннее генерирование) или вне его (внешнее генерирование). Генерирование титранта проводится в гальваностатическом режиме, поэтому его количество может быть строго задано по закону Фарадея.

Необходимыми условиями такого титрования является выполнение общего для кулонометрических методов требования 100%-ного выхода по току для процесса генерирования титранта и его быстрое количественное химическое взаимодействие с аналитом.

Преимущества кулонометрического титрования перед другими объемными методами: высокая точность дозирования титранта, обусловленная способом его получения, отсутствие необходимости проведения стандартизации титранта, возможность применения в качестве титрантов легко окисляющихся и не стабильных во времени веществ, отсутствие необходимости введения поправок на разбавление титруемого раствора, так как при внутреннем генерировании титранта разбавления не происходит.

Чаще используется внутреннее генерирование титранта, поскольку оно позволяет точнее задать его количество, вводимое в раствор. Кроме того, при внешнем генерировании теряются многие из перечисленных достоинств самого принципа электрохимического генерирования. Поэтому оно применяется только тогда, когда невозможно использование внутреннего генерирования.

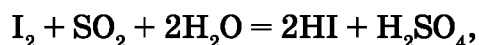
Генерирование титранта проводится с использованием вспомогательного вещества, которое служит исходным для его получения. Вспомогательное вещество само не вступает в химическую реакцию с аналитом, поэтому должно быть введено в раствор в достаточно большом количестве, что позволяет получать титрант в условиях высоких плотностей тока. Поэтому дополнительным достоинством кулонометрического титрования является экспрессность, так как генерирование реагента обычно занимает не много времени.

Среди широко применяемых кулонометрических титрантов, в зависимости от вспомогательного вещества и получаемого реагента, выделяются следующие группы: ионы металлов переменных степеней окисления, полученные из их ионов дру-

гих степеней окисления электролизом; ионы металлов, полученные их анодным растворением; ионы галогенов или их соединений.

При проведении кулонометрического титрования могут использоваться различные методы определения конечной точки титрования — от визуальной индикации до любого из инструментальных методов: прямой потенциометрии, фотометрии и амперометрии с одним или двумя индикаторными электродами.

Одним из самых распространенных вариантов кулонометрического титрования является определение воды в органических растворителях, нефтепродуктов и фармпрепаратах по Карлу Фишеру. Метод основан на реакции Бунзена:



которая протекает только в присутствии воды.

Фишер сделал реакцию Бунзена аналитической, проходящей со 100% -ным выходом, добавив к I_2 и SO_2 пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и метанол CH_3OH . В точке эквивалентности раствор содержит в основном I^- , а после — I_2 , что приводит к резкому уменьшению электропроводности раствора и позволяет проводить бипотенциометрическое нахождение точки эквивалентности.

Кулонометрия является самым точным из всех известных аналитических методов, потому что в качестве аналитического стандарта в ней используется число Фарадея, определенное с очень высокой точностью. Это определяет области применения кулонометрии: аттестация стандартных образцов и определение благородных металлов в так называемом пробирном анализе, то есть те области, где не требуется чувствительность, но необходима высокая точность.

8.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ

8.4.1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы электролитов в полярных растворителях, в первую очередь в воде, и их расплавы являются проводниками второго рода, в которых переносчиками зарядов являются ионы, образовавшиеся при диссоциации этих электролитов. Их электропроводность Σ является величиной, обратной электрическому сопротивлению.

$$\text{Если } R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \text{ то } \sigma = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot l} = \chi \cdot \frac{S}{l},$$

где R — электрическое сопротивление, ρ — удельное электрическое сопротивление, l — расстояние между электродами, S — площадь электродов, Σ — электропроводность, χ — удельная электропроводность. В качестве единицы измерения электропроводности соответственно используется величина $\frac{1}{\text{Ом}}$, называемая сименсом.

Способность к переносу электрического тока зависит от индивидуальных особенностей каждого вида ионов и среды, в которой они находятся. Индивидуальные особенности ионов проявляются в величинах ионных радиусов и зарядов. Влияние среды проявляется в сольватационной способности и в ее вязкости. Интегральной

характеристикой, учитывающей эти факторы, является подвижность иона в растворе u :

$$u = \frac{z \cdot e}{6\pi r \eta},$$

где z — степень окисления иона, e — заряд электрона, r — радиус иона, η — вязкость среды.

Подвижность иона по физическому смыслу — это скорость миграции иона в растворе при разности потенциалов 1 В/м. Соответствующая размерность U_{\pm} — м²/с · В.

Электрическая проводимость раствора зависит от концентраций и подвижностей всех видов свободных зарядов:

$$\Sigma = F \Sigma Z_i c_i u_i.$$

В случае бинарного электролита $M_m A_n$ с зарядовым числом $Z_s = m \cdot n$ и степенью диссоциации α :

$$\Sigma = F \alpha c_s Z_s (u_M + u_A).$$

В этом случае имеет место прямая пропорциональная зависимость Σ от c_s при условии, что все остальные члены уравнения постоянны. Для широкого диапазона концентраций электролитов это условие не выполняется (рис. 8.73.). Связано это с изменениями α и u при увеличении концентрации электролитов. Практический интерес поэтому представляет только область малых концентраций в пределах сохранения прямо пропорциональной зависимости Σ от концентрации электролитов.

В качестве характеристики растворов, приведенной к концентрации электролита, обеспечивающего их электропроводность, используется величина молярной электропроводности

$$\Lambda_i \equiv \frac{\chi}{c_i}, \quad (8.46)$$

где C — молярная концентрация электролита. Последняя характеристика по смыслу тождественна ранее использовавшейся величине эквивалентной электропроводности λ , приведенной к концентрации, выраженной в грамм-эквивалентах на литр.

При бесконечном разбавлении $\Lambda = \Lambda^\infty$, где Λ^∞ — предельная молярная проводимость, или молярная проводимость при бесконечном разведении.

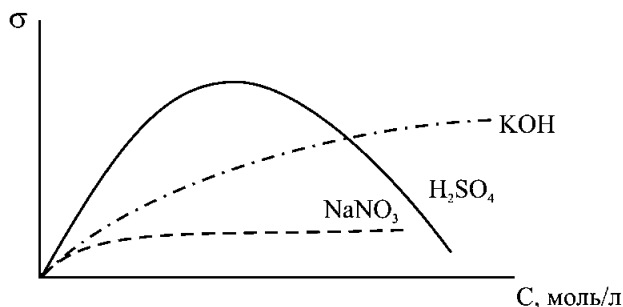


Рис. 8.73

Изменение электропроводности водных растворов KOH, H₂SO₄ и NaNO₃ в зависимости от их концентрации

В силу того, что ионы обладают разными ионными подвижностями, они движутся под действием электрических сил с разной скоростью. Закон Кольрауша об аддитивности ионных подвижностей в терминах электропроводности раствора может быть представлен в виде равенства:

$$\Lambda^\infty = \Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty,$$

где Λ_{\pm}^{∞} — парциальный вклад в величину молярной проводимости при бесконечном разведении, определяемый катионной и анионной формой электролита.

Соответственно, на них приходится разная доля переносимого электричества. Доля электрического тока, переносимого ионами i -ого сорта, называется **числом переноса**:

$$t_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i},$$

где I_i — величина тока, определяемая переносом i -ионов.

Из определения числа переноса следует, что:

$$\sum_{i=1}^n t_i = 1,$$

где n — число всех ионов, присутствующих в растворе. То есть сумма чисел переноса всех ионов, присутствующих в растворе, равна единице.

8.4.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Явление электропроводности растворов электролитов лежит в основе метода кондуктометрии (буквально — измерения проводимости).

Возможности использования параметров электропроводности растворов электролитов в качестве аналитического сигнала зависят в первую очередь от состава раствора. Если в растворе присутствует несколько электролитов одновременно, измерение величины его электропроводности не позволяет определить концентрацию каждого из них. В этом случае величина электропроводности является условной характеристикой, свидетельствующей об изменении количественного или качественного состава раствора или того и другого одновременно. Тем не менее, несмотря на неопределенность величины электропроводности как аналитического сигнала, в случае растворов с неизвестным ионным составом она оказывается полезной аналитической характеристикой. Сам факт изменения электропроводности анализируемой среды свидетельствует о каких-то отклонениях в ее ионном составе от исходного.

Очень часто системы аналитического контроля построены на следующем принципе. Если электропроводность не превышает некоторой величины, характерной для данного объекта контроля, проведение более сложных анализов не требуется. Как только наблюдается превышение порогового значения, проводится детальный анализ для выяснения причин наблюдаемого отклонения в величине электропроводности. Примером может служить контроль качества воды как в научных исследованиях, так и в многочисленных областях промышленности, использующих воду высокой чистоты: тепловой и атомной энергетики, электронной и медицинской промышленности и т. п.

Несмотря на кажущуюся простоту кондуктометрического метода, интерпретация его результатов в приложении к контролю чистоты воды далеко не однозначна.

Электропроводность абсолютно чистой воды определяется только ионами, образующимися при диссоциации ее молекул. Соответственно, согласно (8.46),

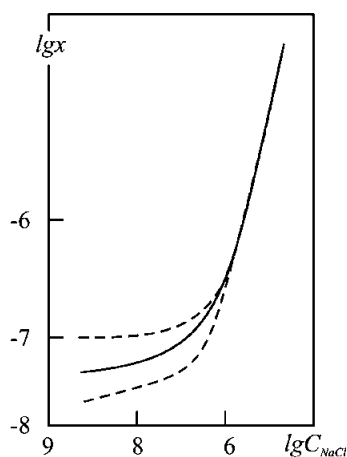


Рис. 8.74

Зависимость удельной электрической проводимости раствора NaCl от его концентрации

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{K_w} \cdot \Lambda_{\text{H}_2\text{O}},$$

где K_w — ионное произведение воды. При введении в воду любого электролита ее электропроводность увеличивается.

На рисунке 8.74 представлена зависимость $\lg \chi$ раствора NaCl в области микроконцентраций. На представленной кривой можно выделить три участка. В области от сколь угодно малых концентраций электролита примерно до $3 \cdot 10^{-8}$ моль/л удельная электрическая проводимость практически не изменяется и находится на уровне, со-

ответствующем абсолютно чистой воде. От концентрации больше $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л наблюдается прямо пропорциональная зависимость логарифма удельной электрической проводимости от логарифма концентрации электролита. Между указанными значениями, от $3 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, расположена переходная область, представляющая наибольший практический интерес с точки зрения технологического контроля качества воды на содержание ионных примесей.

Приведенные данные свидетельствуют, что по результатам кондуктометрических измерений говорить о присутствии в воде ионных примесей можно только начиная с их концентрации (в пересчете на NaCl) порядка $3,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л или, соответственно, 11,4 мкг/л Cl^- + 7,4 мкг/л Na^+ . Соответствующие значения по содержанию хлорид-ионов превышают их предельно допустимые концентрации в наиболее чистых потоках воды в контурах атомных электрических станций. Поэтому величина удельной электропроводности, соответствующая абсолютно чистой воде, еще не является гарантией ее абсолютной чистоты.

Вторым частным случаем применения кондуктометрии являются объекты, в которых присутствует один i -электролит или несколько электролитов с постоянной концентрацией и один — с переменной. В этих случаях существует однозначная функциональная связь между аналитическим сигналом и концентрацией электролита:

$$\Sigma = K \cdot c_i.$$

8.4.3. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ

При переходе к измерению электропроводности растворов на практике появляются известные трудности. Если к двум электродам, между которыми находится раствор электролита, приложена разность потенциалов, то ее величина не будет соответствовать разности потенциалов, приложенной собственно к раствору электролита. Эти различия вызваны возникновением уже рассматривавшихся ранее поляризационных потенциалов E_p при переходе от электронной проводимости к ионной и наоборот. Снизить влияние потенциалов поляризации можно за счет увеличения приложенной разности потенциалов. E_p может составлять 1–2 В.

Соответственно, приложив 100 В, можно снизить влияние E_n до 1–2%. Но при этом заметное влияние будет оказывать процесс электролиза раствора. Поэтому для определения электрической проводимости обычно используют переменный ток. Предпочтение отдается электродам из платины. В водных растворах на Pt-электродах при прохождении переменного тока попеременно происходят реакции окисления и восстановления водорода

$H^+ + e \leftrightarrow H^0$, не влияющие на состав раствора. Мешающим фактором в этом случае является проявление емкостных эффектов. Электрический эквивалент кондуктометрической ячейки может рассматриваться как две параллельных цепи с сопротивлением R_x и емкостью C_x (рис. 8.75). Переменный ток может идти по любой из параллельных цепей. Для минимизации вклада переноса тока через C_x увеличивают расстояние между электродами и подбирают ток необходимой частоты (диапазон частот: 60–1000 Гц).

По способам измерения аналитического сигнала кондуктометрию разделяют на контактную и бесконтактную. В первом случае измерения проводятся при непосредственном контакте электродов с раствором, а во втором — без него.

Различают несколько типов контактных ячеек: погружные ячейки с жестко закрепленными электродами, которые опускают в раствор с аналитом; наливные ячейки, в которые помещают анализируемый раствор (рис. 8.76); проточные ячейки различных конструкций, в которых раствор непрерывно движется.

Свойства ячейки зависят от расположения электродов, геометрии сосудов и других факторов, которые не поддаются априорному учету, поэтому кондуктометрическую ячейку, независимо от ее конструкции, характеризуют собственной константой, или постоянной ячейки K . Удельная электропроводность равна молярной, умноженной на постоянную ячейки, в которой измеряется электропроводность:

$$\chi = K \cdot \Lambda.$$

Постоянную ячейки находят, проводя измерения в растворах KCl с различной концентрацией, электропроводность которых известна с очень высокой точностью. По физическому смыслу постоянная ячейки учитывает влияние на электропроводность материала и площади электродов, и расстояние между ними.

Кондуктометрия находит применение в двух вариантах: прямом и косвенном. Прямой вариант соответствует рассмотренным выше случаям использования электропроводности в качестве

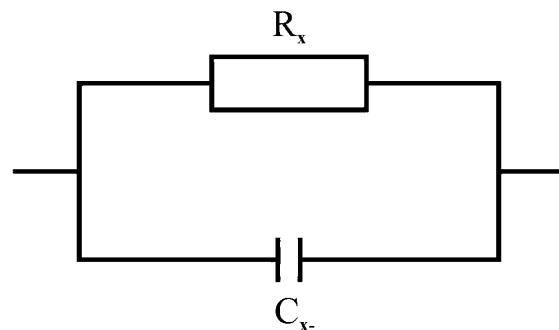


Рис. 8.75

Электрический эквивалент кондуктометрической ячейки

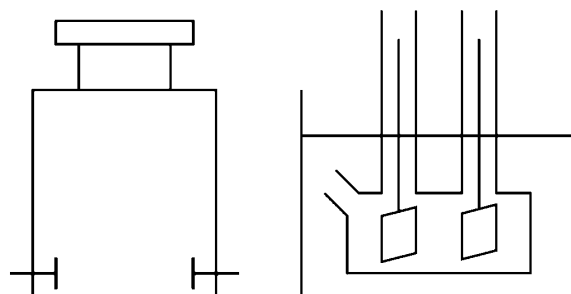


Рис. 8.76

Примеры конструкции ячеек для кондуктометрических измерений:
а — с жестко закрепленными электродами, б — погружная ячейка.

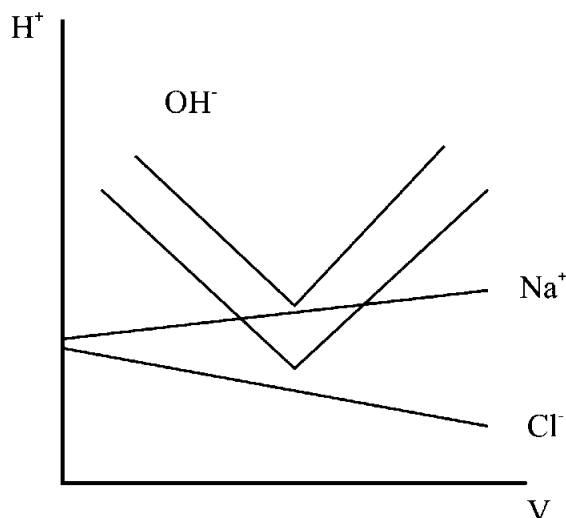


Рис. 8.77

Кондуктометрическое титрование сильной кислоты сильным основанием:

Соответствующими индексами обозначена электропроводность, определяемая суммой всех ионов и отдельными ионами.

показателя качества среды или для наблюдения за изменением концентрации одного электролита.

В варианте косвенной кондуктометрии по изменению электропроводности находится ККТ. На рисунке 8.77 представлена кривая титрования сильной кислоты сильным основанием (индекс Σ) и кривые, соответствующие парциальному вкладу в величину электропроводности переноса заряда отдельными ионами. Кондуктометрическая фиксация ККТ возможна и в случае осадительного титрования, например аргентометрического.

Контрольные вопросы

1. Какие механизмы электродных процессов различают в зависимости от последовательности химических и электрохимических стадий? Какое влияние оказывают химические стадии на скорость электродного процесса?
2. Что такое диффузионный слой? От чего зависит его толщина?
3. Понятие предельного диффузионного тока. Как он зависит от концентрации?
4. В чем разница между обратимыми и необратимыми электрохимическими реакциями? На основании каких критериев их различают?
5. Что такое фоновый электролит?
6. Какие электроды используют в качестве индикаторных в вольтамперометрии? Что такое полярография?
7. Отличительные особенности ртутного капельного электрода.
8. Основные характеристики вольтамперограмм (полярограмм).
9. Как находят потенциал полуволны и предельный диффузионный ток на полярограммах? Как проводят качественный и количественный полярографический анализ?
10. Назовите основные способы улучшения соотношения сигнал/шум в вольтамперометрии.
11. Какой способ улучшения соотношения сигнал/шум используется в импульсной вольтамперометрии, а какой — в переменноточковой?

12. Инверсионная вольтамперометрия и ее отличие от других вольтамперометрических методов.
13. Основные способы концентрирования аналитов на электроде в инверсионной вольтамперометрии.
14. Как выбирается потенциал индикаторного электрода в амперометрическом титровании?
15. Принципиальная схема кислородного сенсора Кларка. Его основные узлы и их назначение.
16. Физико-химические принципы кулонометрии.
17. Разновидности кулонометрических методов.
18. Кулонометрическое титрование и его специфические особенности по сравнению с другими титриметрическими методами.
19. Какие физико-химические явления и процессы лежат в основе кондуктометрии?
20. Основные области применения кондуктометрии и с чем связано ее применение в этих областях.

Часть третья

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ
И ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ
НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВАХ, ПРОЯВЛЯЕМЫХ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЕЩЕСТВ
С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ
ИЗЛУЧЕНИЯМИ
И КОРПУСКУЛЯРНЫМИ ПОТОКАМИ

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДОВ, ОСНОВАННЫХ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ И КОРПУСКУЛЯРНЫХ ПОТОКОВ С ВЕЩЕСТВОМ

9.1. ПРИРОДА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ И КОРПУСКУЛЯРНЫХ ПОТОКОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВЕЩЕСТВОМ

Наиболее информативными и многовариантными являются характеристические свойства, проявляемые в способности веществ поглощать и испускать ЭМИ. Чтобы вызвать испускание веществом ЭМИ, его необходимо подвергнуть определенным внешним воздействиям. Такими внешними воздействиями могут быть ЭМИ той же, как излучаемое, или другой энергии, корпускулярные потоки, взаимодействие с определенными химическими реагентами и т. п. В случае корпускулярных потоков это могут быть, прежде всего, заряженные частицы — электроны и ионы, а также возбужденные нейтральные микрочастицы (в том числе, долгоживущие — «метастабili»). Характер взаимодействия веществ с ЭМИ и корпускулярными потоками, также как и энергетические характеристики (частота или длина волны) индуцированных излучений, взаимосвязаны с природой частиц вещества, участвующих в этих взаимодействиях и испускающих характеристические ЭМИ. Частицы вещества (атомы или молекулы), проявляющие свои характеристические свойства в подобных процессах, рассматриваются как аналитические.

Методы, включенные в третью часть I тома учебника, базируются на двух основных процессах проявления характеристических свойств аналитических частиц. Первый состоит в рассеянии энергии потока квантов ЭМИ (фотонов) при их взаимодействии с аналитическими частицами. Второй — в рассеянии энергии потоков материальных частиц (электронов и (или) ионов, а также ядерных частиц) при их соударениях с аналитическими. Независимо от способа внешнего воздействия на объект, содержащий аналит, смысл этого воздействия сводится к активации аналитических частиц. Активированная (возбужденная, ионизованная или поляризованная) аналитическая частица может «засвидетельствовать» свое присутствие в анализируемом объекте тем или иным способом. Это может быть ее собственное характеристическое излучение или поток ее ионов. Эффект также может проявиться в виде ослабления интенсивности электромагнитного излучения, распространяющегося в анализируемом веществе, или в изменении направления его распространения, состояния поляризации, фазы волны и т. п.

Под рассеянием энергии электромагнитного излучения в общем случае понимают изменение какой-либо характеристики излучения при его взаимодействии с веществом. Этими характеристиками могут быть пространственное распределение интенсивности, частотный спектр излучения или поглощения, поляризационное состояние. Описание процесса рассеяния ЭМИ возможно в рамках квантовой теории взаимодействия излучения с веществом. В ней единичный акт рассеяния излучения рассматривается как взаимодействие атома или молекулы вещества с падающим квантом ЭМИ, имеющим энергию $h\nu$, импульс hk и поляризацию μ , с соответствующим рождением кванта с энергией $h\nu'$, импульсом hk' и поляризацией μ' . Здесь ν и ν' — частоты падающего и рассеянного излучения, соответственно, k и k' — соответственно, их волновые векторы. Если энергия рожденного кванта равна энергии падающего, то есть при $\nu = \nu'$, рассеяние излучения называют упругим. При $\nu \neq \nu'$ рассеяние излучения сопровождается перераспределением энергии между потоком излучения и веществом, с которым оно взаимодействует. Поэтому его называют неупругим.

Основные формы рассеяния энергии ЭМИ, происходящего при его взаимодействии с аналитическими частицами, включают:

- › упругое и неупругое рассеяние;
- › поглощение квантов ЭМИ с переводом поглощенной энергии в тепловую форму, либо во вторичное излучение, либо в энергию образующейся пары «ион — электрон»;
- › поляризация (деполяризация) электромагнитной волны;
- › поворот плоскости поляризации электромагнитной волны;
- › фазовые изменения электромагнитной волны.

Каждый вид таких взаимодействий позволяет веществам проявить присущие им характеристические свойства, регистрация параметров процессов проявления которых лежит в основе целого ряда аналитических методов (табл. 9.1).

Как уже отмечалось выше, другим общим приемом воздействия на аналиты с целью проявления их характеристических свойств является рассеяние энергии материальных микрочастиц. Рассеяние частиц — это процесс взаимодействия, в результате которого могут изменяться импульсы частиц или их внутренние состояния, а также возможна генерация новых частиц или квантов ЭМИ. В тех случаях, когда взаимодействие с аналитом приводит к изменению только импульсов частиц, оно называется упругим. Если же при взаимодействии имеет место изменение внутреннего состояния частиц или генерация (появление) новых частиц или квантов ЭМИ, рассеяние называют неупругим.

Методы, основанные на этом принципе проявления характеристических свойств, приведены в таблице 9.2.

Для понимания физических принципов методов, перечисленных в таблицах 9.1 и 9.2, необходимо учитывать корпускулярно-волновой дуализм ЭМИ и микрочастиц. В одних аналитических методах используются волновые свойства ЭМИ, а в других — корпускулярные. Аналогичная ситуация имеет место и в случае материальных частиц, таких как электроны, протоны и нейтроны.

Согласно положениям классической физики, ЭМИ (в частности, излучение в видимой области — свет) представляет собой распространяющиеся в пространстве колебания электромагнитного поля. Эти колебания распространяются от исходной точки в виде волн, энергия которых непрерывно «заполняет» облучаемое пространство.

**Методы анализа и (или) структурных исследований,
основанные на взаимодействии с веществом электромагнитных излучений**

Характер взаимодействия, вызывающего проявление характеристических свойств аналитов	Характеристические свойства, проявляемые аналитами	Методы
Упругое рассеяние ЭМИ в видимой области спектра	Способность к рассеянию света с изменением пространственного распределения его интенсивности	Нефелометрия, турбидиметрия. Рефрактометрические и поляризиметрические методы
Упругое рассеяние рентгеновского излучения	Способность к дифракции рентгеновских лучей	Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ
Неупругое рассеяние ЭМИ в различных областях спектра	Способность к поглощению и испусканию атомами рентгеновского, УФ- и видимого излучения	Методы атомной спектроскопии: атомно-эмиссионной, атомно-флуоресцентной и атомно-абсорбционной, — в соответствующих областях спектра ЭМИ
	Способность к поглощению и испусканию ЭМИ в УФ и видимой области молекулами за счет состояния валентных электронов	Методы молекулярной спектроскопии: электронная, фотометрия, люминесцентная, спектроскопия диффузного отражения
	Способность к поглощению ЭМИ в ближней ИК области (10^{-6} – 10^{-3} м) за счет изменения колебательных состояний молекулы	ИК-спектроскопия (ИКС) и оптокалориметрические методы
	Способность к поглощению ЭМИ в дальней ИК области (10^{-3} – 10^{-1} м) за счет изменений вращательных состояний молекулы	Микроволновая спектроскопия
	Способность к комбинационному рассеянию света (КР)	Метод комбинационного рассеяния
	Способность к резонансному поглощению ЭМИ в радиочастотной области с изменениями спинов ядер и электронов	Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс (ЯМР и ЭПР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)
	Испускание и поглощение γ -излучения	Ядерно-физические методы: γ -спектроскопия, активационный анализ, γ -резонансная (мессбауэровская) спектроскопия

При этом ЭМИ характеризуются длиной волны λ , частотой ν и волновым числом $\bar{\nu} = |\mathbf{k}|$:

$$\nu(c^{-1}) = \frac{c}{\lambda}, \quad \bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda},$$

где c — скорость света в вакууме.

С учетом квантовых представлений и закона сохранения энергии энергия кванта электромагнитного излучения (фотона):

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = (3/2)kT, \quad (9.1)$$

где h — постоянная Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); k — постоянная Больцмана, равная $1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — абсолютная температура.

Когда электромагнитное излучение переходит из одного вещества в другое, его частота сохраняет свое значение, а скорость распространения и длина волны

**Методы анализа и (или) структурных исследований,
основанные на взаимодействии с веществом корпускулярных потоков**

Характер взаимодействия, вызывающего проявление характеристических свойств аналитов		Характеристические свойства, проявляемые аналитами	Методы
Упругое взаимодействие с атомами кристаллической решетки электронов и(или) нейтронов		Способность к дифракции электронов или нейтронов	Электроно- и нейтронография
Неупругое взаимодействие	Ядерных частиц (нейтронов, протонов, дейтронов и т. п.) с ядрами атомов	Способность к ядерным превращениям в результате ядерных реакций	Активационный анализ
	Заряженных частиц полевого происхождения (электронов, ионов) с атомами и молекулами	Способность к ионизации	Ионизационные методы

изменяются. Если для вакуума значения последних равны c и λ , то в i -веществе они равны, соответственно: $c_i = c/n_i$ и $\lambda_i = \lambda/n_i$, где n_i — показатель преломления этого вещества.

Используемые в аналитической химии процессы с участием электромагнитных излучений охватывают очень широкий диапазон длин волн (см. табл. 9.3), начиная от радиоволн (длина волны порядка километра) до γ -излучения (длина волны порядка 10^{-13} см).

Для характеристики ЭМИ в разных областях спектра используют длины волн или частоты. В области радио- и микроволн в качестве характеристического

Таблица 9.3

Области электромагнитных излучений, используемых в аналитических методах

	Название области	Границы длин волн		Границы частот, Гц	Волновое число, см ⁻¹
		В единицах, обычно используемых для данной области	В метрах		
	Радиоволновая	1–1000 м	$1 \cdot 10^3$	10^8 – 10^5	
Оптическая область	Микроволновая	0,1–100 см	$1 \cdot 10^{-3}$ –1	10^{11} – 10^8	10 – 10^{-2}
	Средняя инфракрасная	2,5–50 мкм	$2,6 \cdot 10^{-6}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $6,0 \cdot 10^{12}$	4000–200
	Ближняя инфракрасная	0,75–2,5 мкм	$7,5 \cdot 10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$	13 000–4000
	Видимая	400–750 нм	$4 \cdot 10^{-7}$ – $7,5 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{14}$ – $4,0 \cdot 10^{14}$	25 000–13 000
	Ближняя ультрафиолетовая	200–400 нм	$2 \cdot 10^{-7}$ – $4 \cdot 10^{-7}$	10^{15} – $7,5 \cdot 10^{14}$	
	Дальняя ультрафиолетовая	10–200 нм	10^{-8} – $2 \cdot 10^{-7}$	10^{16} – 10^{15}	
	Рентгеновская	10^{-2} – 10^2 Å	10^{-12} – 10^{-8}	10^{20} – 10^{16}	
	γ -излучение	10^{-2} – 10^2 Å	10^{-12} – 10^{-8}	10^{20} – 10^{16}	

параметра используют частоту ν , измеряемую в герцах, килогерцах и мегагерцах. При частотах более 10^{12} Гц (инфракрасная область) в качестве характеристики излучения используют длину волны, измеряемую в сантиметрах (см) или дольных единицах от него. Пропорциональность между энергией E и величиной, обратной длине волны делает более удобным использование волнового числа вместо длины волны. Различные области электромагнитного спектра, указанные в таблице 9.3, выделены довольно произвольно и ограничены не очень строго. Каждая из них перекрывается с двух сторон с соседними областями. Наиболее четко установлены границы для области видимого света. Протяженность ультрафиолетовой области в сторону более коротких длин волн, если при этом нет специального уточнения, ограничена волновым числом на уровне 50000 см^{-1} (200 нм). Выше этого значения волнового числа начинается поглощение ультрафиолетового излучения воздухом. Поэтому использование излучения в области $\nu \geq 50000 \text{ см}^{-1}$ возможно только в вакууме, а соответствующее излучение называют «вакуумным ультрафиолетом».

По своей физической природе все виды ЭМИ одинаковы, что было установлено в 1865 г. Максвеллом и Герцем. Однако, несмотря на общую природу, в каждой области спектра ЭМИ вызывается разными причинами. Так, электромагнитное излучение радиоволнового диапазона генерируется и излучается макроскопическими объектами, которыми являются, например, высокочастотные передатчики и антенны. Излучение в «оптической» (инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой) и рентгеновской областях спектра вызывается изменением энергетического состояния микросистем атомных и (или) молекулярных масштабов.

Волновые представления об электромагнитном излучении удовлетворительно объясняют все явления, связанные с его распространением, включая явления интерференции и дифракции. Однако взаимодействие электромагнитного излучения с атомами и молекулами (например, поглощение и испускание света) необъяснимо в рамках волновой теории. Такие явления находят объяснение, если предположить, что электромагнитное излучение состоит не из непрерывных волн, а из атомоподобных частиц (фотонов или квантов электромагнитного излучения), движущихся со скоростью света.

Согласно квантовой теории (М. Планк, 1900), энергия фотона зависит от частоты. Для фотона частоты ν она равна $h\nu$, где h — уже упоминавшаяся постоянная Планка. Если атом, молекула или другая микрочастица испускает или поглощает фотон электромагнитного излучения частоты ν , то энергия системы уменьшается или, соответственно, увеличивается на величину $\Delta E = h\nu$ (принцип эквивалентности Эйнштейна). Фотоны, как и материальные частицы, обладают массой и импульсом, но могут двигаться только со скоростью света. В этом состоит их существенное отличие от «обычных» материальных частиц, которые способны перемещаться с любыми скоростями (но никогда не достигают скорости света). Фотон не существует в состоянии покоя. Массу фотона m_f можно вычислить из уравнения Эйнштейна. Если энергия фотона $E = m_f c^2 = h\nu$, то его масса составляет: $m_f = h\nu/c^2 = 7,36 \cdot 10^{-48} \nu = h/c\lambda = (2,21 \cdot 10^{-37}/\lambda)$ г. Корпускулярные характеристики электромагнитного излучения различных типов представлены в таблице 9.4.

Корпускулярно-волновой дуализм свойственен не только электромагнитному излучению, но и материальным частицам, образующим корпускулярные потоки, взаимодействующие с веществом и вызывающие проявление его характеристических свойств. Их волновой характер незаметен и проявляется только в особых

Значения энергии (E), массы (m) и импульса (P) фотонов электромагнитного излучения различных типов

Тип электромагнитного излучения	λ	E	m , г	P , г·см/с
Радиоволны	2000 м	10^{-21} эрг = $0,62 \cdot 10^9$ эВ	$1,1 \cdot 10^{-42}$	$3,3 \cdot 10^{-32}$
Видимый свет	600 нм	$3,3 \cdot 10^{-12}$ эрг = 2 эВ	$3,6 \cdot 10^{-33}$	$1,1 \cdot 10^{-22}$
Рентгеновское	1 Å	$19,8 \cdot 10^{-9}$ эрг = 12400 эВ	$2,2 \cdot 10^{-29}$	$6,6 \cdot 10^{-19}$

условиях. Например, если пучок электронов или нейтронов проходит через тонкий слой металла, то на установленной за ним фотографической пластинке можно получить интерференционные кольца, подобные тем, что образуются при прохождении через металлы рентгеновского излучения. Электроны, рассеянные кристаллической решеткой металла (или другого вещества), интерферируют друг с другом точно так же, как электромагнитное излучение. Аналогичное явление наблюдается и тогда, когда другие элементарные частицы (протоны, нейтроны) проходят через кристаллические вещества или отражаются от них. Явления, связанные с проявлением материальными частицами, образующими корпускулярные потоки, волновых свойств, представляют интерес для аналитической химии как одна из форм проявления характеристических свойств аналитов.

Между импульсом mv «классической» частицы (m — масса, v — скорость частицы) и соответствующей длиной волны существует такая же связь, как и для фотона:

$$m \cdot v = h/\lambda; \text{ и } \lambda = h/mv.$$

Волновая природа частиц особенно отчетливо проявляется тогда, когда длина волны частиц близка к характеристическим размерам системы, с которой она взаимодействует, например, к постоянной решетки кристалла. Для ускоряющих напряжений 10^4 – 10^5 В длина волны электрона такова, что при рассеянии электронов на кристаллической решетке вещества наблюдается отчетливая интерференционная картина. Волны более тяжелых частиц при той же скорости много меньше постоянной решетки кристаллов, и потому интерференционную картину наблюдать трудно (слишком плотно расположены интерференционные максимумы). Длины волн макроскопических тел настолько малы, что при современном состоянии измерительной техники соответствующая им интерференция не может быть обнаружена.

При дальнейшем рассмотрении методов, перечисленных в таблицах 9.1 и 9.2, и сопоставлении их возможностей необходимо обратить внимание на то, что ЭМИ и корпускулярные потоки, благодаря сочетанию волновых свойств и свойств материальных частиц, при проявлении характеристических свойств аналитов взаимодополняют друг друга. В обычных условиях у электромагнитного излучения преобладают волновые свойства, тогда как, например, пучки электронов, нейтронов и протонов проявляют преимущественно корпускулярный характер. Но это не мешает использовать в аналитических целях их волновые свойства. Поскольку интерференция электронов, нейтронов или протонов возникает вследствие их взаимодействия с атомами вещества-мишени, этот эффект позволяет проводить исследования и анализ структуры и состава веществ (электроннография, нейтронография).

9.2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СПЕКТРАХ ЭМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИИ В АНАЛИЗЕ

Как правило, ЭМИ, исходящее от различного рода источников (исключая специально создаваемые), содержит фотоны различной частоты (или длины волны). Такое смешанное ЭМИ обладает ограниченными информационными возможностями как в плане носителя информации, так и в плане ее формирования. Поэтому в подавляющем большинстве случаев использование ЭМИ в аналитике связано с его разложением на составляющие узкочастотные компоненты, то есть разложение в спектр по частотам (или длинам волн). В результате обеспечивается возможность проведения измерений с тем или иным узким интервалом длин волн (в пределе с атомной линией), обеспечивающим наиболее эффективное применение ЭМИ в решении тех или иных аналитических задач. Разложение ЭМИ в спектр осуществляется в спектральных аппаратах, работающих в соответствии с тем или иным принципом, в зависимости от диапазонов длин волн, в пределах которых производится разложение. В наиболее простых вариантах используется разложение ЭМИ в спектр в результате его дисперсии при распространении в веществе или дифракционно-интерференционных процессов, вызываемых взаимодействием ЭМИ со структурированными препятствиями.

В решении различных аналитических задач требуется выделение фотонов ЭМИ в спектральном диапазоне различной ширины, в том числе и очень малой — в пределе до отдельных атомных линий. И здесь возможны ограничения, связанные как с разрешающей способностью спектрального аппарата, так и с характеристиками спектра — шириной линий и расстояниями между ними. Что касается спектрального аппарата, то его разрешающая способность характеризуется двумя параметрами. Во-первых, это линейная дисперсия (подробнее в главе 10), которая показывает, как быстро изменяется расстояние между спектральными линиями на выходе аппарата (в фокальной плоскости) в зависимости от длины волны. Во-вторых, это собственно разрешающая способность, показывающая, как далеко отстоят друг от друга центры двух спектральных линий с близкими длинами волн.

Реально в анализе приходится иметь дело со спектрами трех типов. Во-первых, это сплошные спектры (ЭМИ нагретых твердых тел, сплошное излучение газоразрядной плазмы, например). В этом случае спектральный аппарат может выделять участок спектра той или иной ширины, в зависимости от решаемой задачи. Во-вторых, это «полосатые» (молекулярные) спектры, состоящие из ряда довольно широко разнесенных, но, как правило, заметно взаимоналагающихся полос. Спектральный аппарат позволяет в этом случае выделять одну или несколько молекулярных полос, необходимых для решения поставленной аналитической задачи. В-третьих, линейчатые (атомные) спектры, в которых отдельные линии могут быть как далеко, так и близко расположены друг к другу. При выделении линий в спектре к дисперсии и разрешающей способности спектрального аппарата предъявляются более высокие требования. Все указанные выше типы спектров широко используются в различных вариантах спектрального анализа. При этом следует понимать, что каждый из них в одних случаях может служить источником аналитической информации, а в другом — быть спектроскопической помехой (в случаях их наложения на участок спектра, несущего или формирующего аналитический сигнал).

Использование «классических» целевых спектральных аппаратов (аппаратов, разлагающих входящее в них ЭМИ в спектр с помощью специального диспергиру-

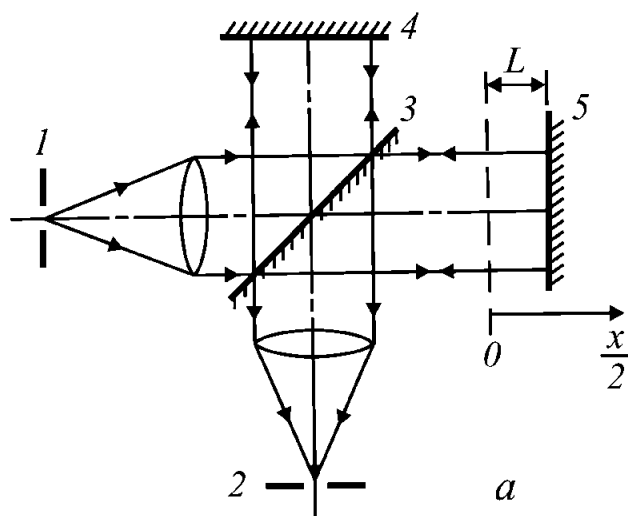


Рис. 9.1

Принципиальная схема интерферометра Майкельсона:

1, 2 — входное и выходное отверстия; 3 — светоделительная пластинка; 4, 5 — неподвижное и подвижное зеркала.

ющего устройства) сопряжено с одним общим недостатком — для увеличения потока проходящего через аппарат света (с целью снижения влияния шумов, например) необходимо увеличивать ширину щелей. При этом расширяется инструментальный контур линии (формируемый входной щелью) и, следовательно, ухудшается разрешающая способность аппарата. Другой принципиальный недостаток «классических» спектральных аппаратов — малое число одновременно регистрируемых спектральных участков (или линий). Остальное излучение не используется, и содержащаяся в нем информация пропадает. Эти обстоятельства стимулировали создание и развитие принципиально нового подхода в спектроскопических

измерениях, основанного на модуляционных схемах. В них разделение ЭМИ на спектральные составляющие производится не на основе оптических принципов, а электронными системами. Наибольшее распространение получили схемы, использующие Фурье-преобразование электрического сигнала. Соответствующие спектральные аппараты называются Фурье-спектрометрами. В основе схемы с Фурье-преобразованием лежит процесс модуляции проходящего светового потока в одном из каналов (плечей) какого-либо интерферометра, проходящий с частотой, зависящей от длины волны ЭМИ. Обычно используют двухлучевой интерферометр Майкельсона, в котором осуществляется перемещение одного из зеркал вдоль оси прибора параллельно самому себе (см. рис. 9.1).

При поступательном движении одного из зеркал интерферометра изменяется разность хода Δ лучей в плечах интерферометра. В процессе изменения Δ ЭМИ модулируется, причем частота модуляции f зависит от скорости v изменения Δ и длины волны излучения λ (или волнового числа $\nu = 1/\lambda$). При $\Delta = k \cdot \lambda$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) имеют место максимумы интенсивности ЭМИ, при $\Delta = k \cdot \lambda/2$ — ее минимумы (см. рис. 9.2). Если $v = \text{const}$, то $f = v/\lambda = v \cdot \nu$, то есть каждая длина волны ЭМИ кодируется определенной частотой f . Сигнал на приемнике в такой схеме представляет собой совокупность синусоидальных цугов. На рисунке 9.2а показан случай монохроматической волны, из которого можно, непосредственно измерив f и зная Δ , рассчитать λ . В целом же каждому спектру соответствует интерферограмма определенного вида. В большинстве случаев для преобразования интерферограммы в спектр необходимо произвести ее гармонический анализ.

Для этого она записывается в виде ряда (массива) цифр, соответствующих дискретным значениям интенсивности излучения при изменении разности хода от 0 до Δ_{max} (или от $-\Delta_{\text{max}}$ до $+\Delta_{\text{max}}$) с заданным шагом. Такой массив, имеющий в разных системах от 10^2 до 10^6 значений, вводится в компьютер, который, используя математический аппарат Фурье-преобразования, вычисляет соответственно преобразованный спектр ЭМИ. Время вычисления зависит от сложности спектра и числа значений в массиве.

Фурье-спектрометры по характеру регистрации спектра являются многоканальными приборами: они обеспечивают одновременную регистрацию излучения большого числа спектральных интервалов. Многоканальные методы регистрации спектра имеют преимущество перед одноканальными в чувствительности и быстродействии, что иллюстрируется следующим примером. Если предположить, что на одноканальном сканирующем спектрометре на регистрацию одного спектрального интервала тратится одна секунда, а весь спектр (900 спектральных интервалов) записывается за 900 с (15 мин), то в Фурье-спектрометре на один проход зеркала уходит 1 с. При этом записывается весь спектр с тем же самым отношением сигнал/шум, что и при одноканальной регистрации. За 15 мин можно записать спектр 900 раз, наложив все записываемые спектры друг на друга. При этом отношение сигнал/шум возрастает в $\sqrt{900} = 30$ раз. Во столько же раз возрастает чувствительность. Этот выигрыш в чувствительности или в быстродействии, называемый мультиплекс-фактором, имеет место только в том случае, если шум не увеличивается из-за одновременного наблюдения всех спектральных интервалов, то есть не является фотонным. В видимой области спектра, где преобладает фотонный шум, мультиплекс-фактор теряет силу. В ИК области спектра, где фотонный шум невелик, Фурье-спектрометры являются самыми быстродействующими приборами. Они особенно выгодны в дальней ИК области спектра, от 50 до 1000 мкм, где они практически вытеснили «классические» приборы.

Исследуемая область спектра всегда ограничена либо природой излучения, либо прозрачностью материалов, используемых в интерферометре, либо чувствительностью приемника. Поэтому в регистрируемой области спектра $\nu_1 - \nu_2$ всегда укладывается конечное число $N = (\nu_1 - \nu_2) \cdot \Delta\nu$ спектральных интервалов. Следовательно, на интерферограмме можно измерять такое же число точек. Это позволяет перемещать зеркало путем отдельных шагов и регистрировать интерферограмму «по точкам». Информация в таком виде более удобна для компьютерной обработки.

Фурье-спектрометр обычно имеет свой компьютер, позволяющий рассчитывать спектр по мере измерения интерферограммы, то есть по мере наращивания разности хода и разрешения. На экране дисплея можно следить за эволюцией спектра.

Отсчет разности хода во время записи интерферограммы производится путем счета интерференционных полос, получаемых от опорного источника света (например, гелий-неонового лазера).

Одновременно с численным преобразованием спектра происходит его калибровка по длинам волн.

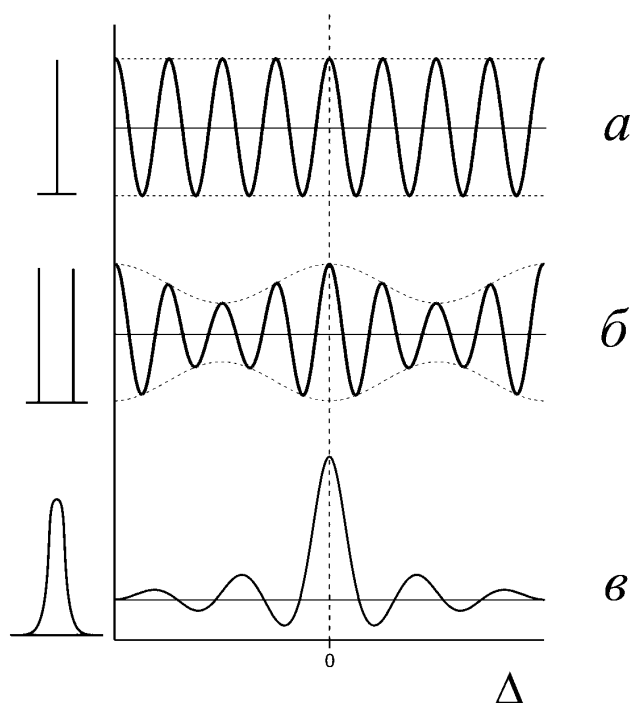


Рис. 9.2

Интерферограммы, соответствующие спектральной линии (а), спектральному дублету (б), спектральной полосе (в)

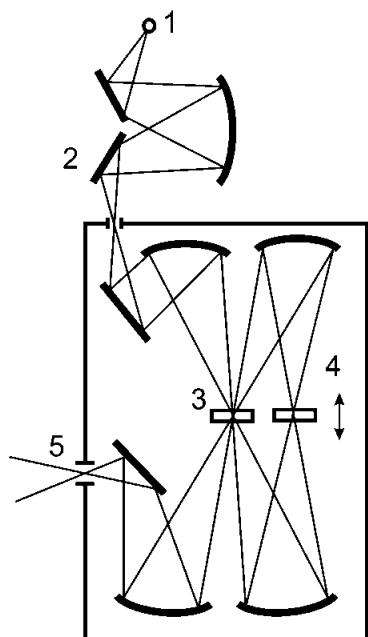


Рис. 9.3

Схема Фурье-спектрометра фирмы Brucker:
 1 — источник света (глобар или ртутная лампа);
 2 — входное отверстие; 3 — светоделитель; 4 —
 подвижное двухстороннее плоскопараллельное
 зеркало; 5 — выходное отверстие.

Современные Фурье-спектрометры снабжаются каталогами молекулярных спектров (которых насчитываются десятки тысяч), записанных на дисках. Программы поиска позволяют использовать такие библиотеки спектров различным образом. Например, можно отбирать спектры по какому-либо признаку — по составу вещества, по молекулярной массе, по какой-либо структурной группе и т. д. Компьютер Фурье-спектрометра может быть связан с общей сетью для использования посторонних банков данных.

На рисунке 9.3 приведена схема Фурье-спектрометра. В ней светоделительное и подвижное зеркала работают в сходящихся лучах. Диаметр пучка ЭМИ — 10 мм. Два плоских зеркала интерферометра Майкельсона совмещены в одном плоскопараллельном двухстороннем так, что возрастание длины

хода в одном плече сопровождается соответствующим уменьшением в другом. Таким образом, по сравнению с обычной схемой разность хода лучей возрастает вдвое. Длина хода зеркала — 10 см, время прохода этого расстояния — 15 мин. Диаметр входного отверстия может изменяться от 2 до 12 мм. Разрешение прибора $0,03 \text{ см}^{-1}$. Типовой Фурье-спектрометр с быстрым преобразованием Фурье позволяет записывать спектр за очень короткое время. Например, спектр в диапазоне от 4400 до 400 см^{-1} ($2,3\text{--}25 \text{ мкм}$) регистрируется за 4 с при разрешении $\Delta\lambda = 1 \text{ см}^{-1}$.

Испущенное или поглощенное веществом ЭМИ, независимо от того, каким способом оно представлено в виде частотного спектра, несет в себе как качественную, так и количественную информацию, касающуюся состава вещества. Информация о качественном составе выражается принадлежащими компонентам пробы характеристическими частотами атомных линий или молекулярных полос в спектрах эмиссии или поглощения. Количественная информация о содержании соответствующих веществ характеризуется интенсивностью излучения или поглощения ЭМИ на характеристических частотах, являющейся функцией концентрации определяемого компонента. Для решения как одной, так и другой задачи существует большой выбор подходов, связанных с особенностями свойств различных веществ-аналитов (агрегатное состояние, состав, внутренняя структура, степень однородности по различным свойствам и т. п.). Именно с этим связано создание, развитие и применение чрезвычайно широкого спектра аналитических методов, основанных на явлениях поглощения и излучения электромагнитных волн веществом.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

ОПТИЧЕСКАЯ АТОМНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

10.1. ПРИРОДА ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ АТОМОВ И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

10.1.1. ВНЕШНИЕ ЭЛЕКТРОНЫ АТОМА И ИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ

Среди спектральных методов, основанных на проявлении характеристических свойств атомами при их взаимодействии с ЭМИ, важнейшую группу составляют методы, объединенные общим понятием «оптическая атомная спектроскопия». Характеристические свойства атомов, проявляемые в оптических спектрах атомов, связаны со строением их внешней электронной оболочки и с энергетическими состояниями населяющих ее «внешних», или оптических, электронов. Изменение энергетического состояния таких электронов происходит либо при поглощении кванта электромагнитного излучения (внутренняя энергия атома увеличивается), либо при его испускании (внутренняя энергия атома уменьшается).

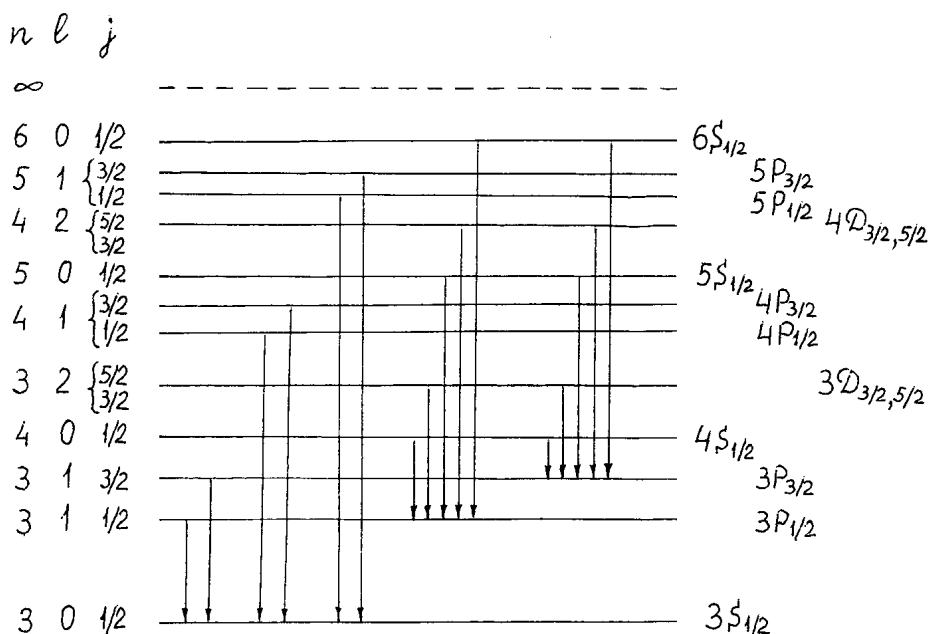


Рис. 10.1
Схема энергетических уровней атома Na и разрешенные излучательные переходы между ними

На рисунке 10.1 представлена схема энергетических уровней внешнего электрона атома натрия. Две его внутренние электронные оболочки заполнены полностью, а на третьей, внешней, оболочке находится один электрон. Возможные энергетические состояния этого электрона изображены на рисунке горизонтальными линиями, которые называются энергетическими уровнями атома. В соответствии с представлениями квантовой механики, каждый из энергетических уровней характеризуется тремя условными квантовыми числами: главным квантовым числом n , орбитальным квантовым числом l и квантовым числом j , характеризующим полный момент количества движения электрона, значения которых для натрия приведены на рисунке 10.1 в трех столбцах, расположенных в левой части рисунка.

Главное квантовое число n указывает порядковый номер электронной оболочки, которой принадлежит электрон. Для натрия это число может принимать целочисленные значения, начиная с 3, то есть 3, 4, 5 и т. д.

Орбитальное квантовое число l характеризует состояние электрона в оболочке, определенной главным квантовым числом n . При данном n квантовое число l может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$.

Квантовое число j характеризует полный момент количества движения электрона, с учетом его собственного. Последний характеризуется спином электрона $s = \pm 1/2$. При данном l число j может принимать два значения: $(l + s)$ и $(l - s)$.

Верхний уровень, изображенный на рисунке 10.1 пунктирной линией, характеризуется главным квантовым числом $n = \infty$ и является границей между дискретными энергетическими уровнями электрона, связанного с ионным остовом атома, и энергетическим континуумом свободного электрона. Разница энергий между верхним и нижним уровнем в приведенной на рисунке 10.1 схеме равна энергии ионизации атома натрия. Между указанными уровнями находится бесконечно большое число дискретных энергетических состояний (уровней) атома.

Справа от уровней на рисунке 10.1 приведены общепринятые в атомной спектроскопии номенклатурные обозначения энергетических состояний. Первая цифра является главным квантовым числом n . Латинская заглавная буква (S , P , D , F и далее по латинскому алфавиту), следующая за ним, обозначает орбитальное квантовое число l (0, 1, 2, 3 и далее, соответственно). Число, расположенное справа внизу у буквы, равно квантовому числу j .

Из рисунка 10.1 видно, что уровни P и D , то есть уровни с квантовым числом l , равным 1 и 2 соответственно, представляют собой дублеты, поскольку расщеплены на подуровни по квантовому числу j . При одних и тех же квантовых числах n и l выше располагается тот подуровень дублета, у которого квантовое число j больше. В отличие от дублетных уровней P и D , уровни S ($l = 0$) не имеют расщепления по квантовому числу j и поэтому являются одиночными. Последовательность расположения энергетических уровней снизу вверх не всегда соответствует увеличению главного квантового числа. Так, например, уровень $4S_{1/2}$ находится ниже уровней $3D_{3/2}$ и $3D_{5/2}$. Это связано с тем, что энергия электрона в атоме определяется не только главным квантовым числом n , но и орбитальным — l . Чем больше сумма $(n + l)$, тем выше расположен соответствующий этим n и l энергетический уровень. При одном и том же значении n энергия электрона тем больше, чем больше l . Для двух уровней с одинаковыми n и l энергия больше для уровня с большим j . В приведенном выше примере сумма $(n + l)$ для уровня $4S_{1/2}$ равна 4, а для уровней $3D_{3/2}$ и $3D_{5/2}$ равна 5. Поэтому S -уровень в четвертой электронной оболочке ($n = 4$) имеет энергию меньше, чем дублет D -уровней в третьей электронной оболочке ($n = 3$).

Стрелками на рисунке обозначены, в качестве примера, возможные излучательные переходы электрона с вышеразположенных энергетических уровней на нижеразположенные уровни $3S$ и $3P$. При таких переходах электрон теряет энергию, равную разности энергий ΔE верхнего и нижнего уровней. В результате подобного перехода атом эмитирует фотон (квант ЭМИ), энергия которого равна величине ΔE , а частота соответствующего электромагнитного излучения $\nu = \Delta E/h$ (h — постоянная Планка). Поскольку частота излучения ν связана с длиной его волны λ соотношением $\lambda = c/\nu$ (c — скорость света), то длина волны эмитируемого излучения также определяется разностью энергий ΔE , а именно $\lambda = ch/\Delta E$. Совокупности квантов электромагнитного излучения с различными ΔE , соответствующими переходам с одних энергетических уровней на другие, образуют спектральные линии в спектрах излучения атомов (в случае поглощения — линии в спектрах поглощения).

Для атомов любого химического элемента набор спектральных линий, то есть значения соответствующих им длин волн ЭМИ, является индивидуальным. Существуют специальные справочные издания — «Таблицы спектральных линий», в которых приведены практически все известные в настоящее время из эксперимента спектральные линии для каждого элемента в отдельности, а также спектральные линии всех элементов в порядке уменьшения или увеличения их длин волн.

Переходы между энергетическими уровнями атомов возможны только при соблюдении определенных правил, называемых правилами отбора: квантовое число l при переходе может изменяться лишь на $\Delta l = \pm 1$, а квантовое число j — либо на $\Delta j = \pm 1$, либо на $\Delta j = 0$ при условии, что $j \neq 0$. Энергетические переходы, которые не удовлетворяют этим правилам, называются «запрещенными», а соответствующие им спектральные линии отсутствуют в спектрах атомов. Правила отбора выполняются как при излучении, так и при поглощении атомами фотонов.

10.1.2. ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА АТОМАМИ

Переход атома между двумя энергетическими состояниями, характеризуемыми энергиями E_i и E_k , представлен на рисунке 10.2, частота излучаемого кванта соответственно равна:

$$\nu_{ki} = (E_k - E_i)/h. \quad (10.1)$$

Переход $k \rightarrow i$ ведет к испусканию (эмиссии) фотона, а переход $i \rightarrow k$ соответствует поглощению (абсорбции) атомом фотонов.

Так как абсорбционный переход $i \rightarrow k$ возможен лишь под влиянием внешнего по отношению к атому электромагнитного излучения с частотой ν_{ki} , абсорбция квантов света атомом всегда является индуцированным процессом. Индуцированными могут быть и излучательные переходы. Число спонтанных излучательных переходов $n_{\text{сп}}$, индуцированных излучательных переходов $n_{\text{инд}}$ и абсорбционных переходов $n_{\text{абс}}$, происходящих в единице объема атомного газа в единицу времени, определяются выражениями:

$$\begin{aligned} n_{\text{сп}} &= N_k A_{ki}; \\ n_{\text{инд}} &= N_k B_{ki} \rho(\nu_{ki}); \\ n_{\text{абс}} &= N_i B_{ik} \rho(\nu_{ki}), \end{aligned} \quad (10.2)$$

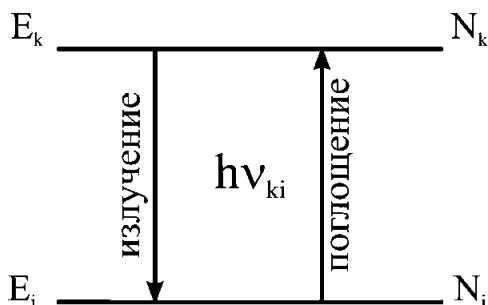


Рис. 10.2

Переходы атома из одного энергетического состояния в другое при излучении или поглощении им кванта света

где N_i и N_k — концентрации свободных атомов, находящихся в состоянии i и в состоянии k , соответственно; $\rho(\nu_{ki})$ — объемная плотность внешнего по отношению к атомам излучения, соответствующего по частоте рассматриваемому переходу. Коэффициенты A_{ki} , B_{ki} и B_{ik} называются вероятностями спонтанного и индуцированного излучательных переходов и вероятностью абсорбционного перехода, соответственно. Все они являются атомными константами, имеющими определенные значения для

каждого энергетического перехода атомов конкретного элемента. Эти константы имеют размерность $[c^{-1}]$.

Уменьшение концентрации возбужденных атомов N_k за счет спонтанных переходов происходит с течением времени по экспоненциальному закону:

$$N_k(t) = N_{k0} \cdot \exp(-t/\tau_k),$$

где N_{k0} — концентрация атомов в возбужденном состоянии k в начальный момент времени $t = 0$; τ_k — время жизни k -ого состояния, которое связано в данном случае с вероятностью A_{ki} , а именно, $\tau_k = 1/A_{ki}$.

В том случае, когда из возбужденного состояния возможны спонтанные переходы не на один, а на множество нижерасположенных уровней, время жизни этого возбужденного состояния определяется обратной величиной суммы вероятностей всех разрешенных переходов ΣA_{ki} на нижерасположенные энергетические уровни:

$$\tau_k = 1/\Sigma(A_{ki}).$$

Время жизни возбужденного состояния τ_k равно интервалу времени, в течение которого концентрация атомов, находящихся в этом возбужденном состоянии, уменьшается в e раз за счет спонтанных переходов на нижележащие уровни. Времена жизни, также как и вероятности переходов, являются атомными константами. Характерное время жизни возбужденных состояний атомов, как правило, составляет около 10^{-8} с. Поскольку основное (невозбужденное) состояние атома является самым низкоэнергетичным и, следовательно, с него не может быть излучательных переходов, время его жизни является бесконечно большой величиной. У атомов ряда элементов (например, Cd, Pb и др.) существуют такие возбужденные энергетические состояния, излучательные переходы с которых запрещены правилами отбора. Эти состояния и соответствующие им уровни называются метастабильными, а время их жизни может достигать 10^{-5} с.

Вероятности B_{ki} и B_{ik} индуцированных процессов излучения и поглощения ЭМИ, соответственно, связаны между собой соотношением:

$$B_{ik} = B_{ki} \cdot g_k/g_i,$$

где g_k и g_i — статистические веса k -го и i -го уровней. Статистический вес какого-либо энергетического уровня, в свою очередь, определяется квантовым числом j этого уровня:

$$g = 2j + 1.$$

Как правило, число индуцированных излучательных переходов $n_{\text{инд}}$ чрезвычайно мало по сравнению с числом спонтанных переходов $n_{\text{сп}}$. Это связано с весьма низкой величиной объемной плотности излучения $\rho(\nu_{ki})$, реализуемой в классических (нелазерных) источниках света. Поэтому интенсивность излучения атомных спектральных линий в подобных источниках $I_{\text{сп}}$ пропорциональна произведению числа излучательных переходов в единицу времени $n_{\text{сп}}$, определяемого первым равенством системы (10.2), и энергии излучаемого фотона $h\nu_{ki}$:

$$I_{\text{сп}} = N_k A_{ki} h\nu_{ki}. \quad (10.3)$$

Процесс индуцированного излучения атомов имеет принципиальное значение для работы оптических квантовых генераторов (лазеров), где получение мощного и высокомонохроматичного излучения обеспечивается созданием специальной среды, в которой реализуется высокое значение объемной плотности излучения на частоте генерируемого света $\rho(\nu_{\text{ген}})$.

В результате атомной абсорбции, согласно третьему равенству системы (10.2), происходит поглощение $n_{\text{абс}}$ фотонов, энергия каждого из которых равна $h\nu_{ki}$. Таким образом, абсорбированная атомами интенсивность $I_{\text{абс}}$, на величину которой уменьшается интенсивность внешнего (по отношению к поглощающим свет атомам) электромагнитного излучения с частотой ν_{ki} , составляет:

$$I_{\text{абс}} = N_i B_{ik} \rho(\nu_{ki}) h\nu_{ki}. \quad (10.4)$$

Эта величина пропорциональна концентрации атомов в состоянии N_i , из которого происходит поглощающий переход, а также вероятности процесса поглощения B_{ik} , энергии поглощаемого фотона $h\nu_{ki}$ и объемной плотности $\rho(\nu_{ki})$ поглощаемого монохроматического излучения.

10.1.3. ЕСТЕСТВЕННОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Как излучаемый, так и поглощаемый атомами свет в пределах спектральной линии имеет некоторое распределение по частоте, которое называют ее контуром. Иными словами, спектральные линии не являются строго монохроматичными. Первопричиной немонохроматичности спектральных линий является «размытость» энергетических состояний атомов ΔE , которая определяется соотношением неопределенности:

$$\delta E \cdot \delta t = h/2\pi, \quad (10.5)$$

где h — постоянная Планка, а δt — неопределенность интервала времени, в течение которого атом находится в данном энергетическом состоянии.

Из этого следует, что энергия атома в любом его дискретном состоянии k имеет неопределенность $\delta E_k = h/2\pi\delta t_k$. При этом величина δt_k есть время жизни τ_k этого состояния (уровня). В результате, при энергетическом переходе атомов с уровня k на уровень i или в обратном направлении (см. рис. 10.2) эмитируемые или поглощаемые фотоны будут иметь энергию, равную разности $(E_k - E_i)$ с точностью (то есть распределенную в интервале) δE_{ki} :

$$\delta E_{ki} = h(1/\tau_k + 1/\tau_i) / 2\pi. \quad (10.6)$$

Соответствующий интервал частот $\delta\nu_{ki}$ электромагнитного излучения равен:

$$\delta\nu_{ki} = (1/\tau_k + 1/\tau_i)/2\pi. \quad (10.7)$$

Величина $\delta\nu_{ki}$ называется **естественной шириной спектральной линии**. Поскольку время жизни возбужденных уровней, как правило, составляет $\sim 10^{-8}$ с, то соответствующая естественная ширина спектральных линий, рассчитанная по формуле (10.7), имеет величину $\sim 3 \cdot 10^7$ с⁻¹. Если перейти от частот к длинам волн ($\lambda = c/\nu$), то соответствующий интервал длин волн, выражаемый формулой

$$\delta\lambda = \lambda^2 \cdot \delta\nu/c, \quad (10.8)$$

будет равен $\sim 10^{-5}$ нм для $\lambda = 300$ нм. Как следует из (10.8), естественная ширина спектральной линии, выраженная в единицах длин волн, зависит не только от времени жизни уровней, но и от длины волны спектральной линии.

Контур спектральной линии в спектроаналитике играет большую роль, поскольку его параметры (охватываемая контуром энергия, ее амплитудное значение, форма контура, наличие или отсутствие симметрии и др.) являются носителями информации о количестве и свойствах излучающих или поглощающих частиц (атомов или молекул).

10.1.4. ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ И ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА КОНТУР СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

Общим элементом источников света, используемых в атомном спектральном анализе, является газоразрядная низкотемпературная плазма (газ с частично возбужденными и ионизованными атомами и молекулами), функции которой в разных случаях могут быть различными. Это — преобразование фазового состояния пробы (плавление, испарение, атомизация), возбуждение атомов или молекул, испускание света, содержащего аналитическую составляющую спектра. Одной из определяющих характеристик плазмы является температура. Ее значения в различных источниках света существенно отличаются и могут варьировать от 2000 до 15 000 К.

Одним из наиболее вероятных процессов в плазме источников света, вызывающих перевод атомов из основного (невозбужденного) состояния в какое-либо возбужденное состояние, является неупругое соударение атомов с быстрыми электронами. При этом часть кинетической энергии электрона, равная по величине энергии возбуждения, передается атому А, и он переходит в возбужденное состояние А* по схеме:



где W_1 , W_2 — кинетическая энергия электрона до и после столкновения с атомом, причем разность ($W_1 - W_2$) равна энергии возбуждения атома (удары первого рода). Аналогично, но с меньшей вероятностью в плазме источников света может происходить возбуждение атомов и при неупругих соударениях с атомами или ионами, имеющими достаточную кинетическую энергию для перевода атома из основного в возбужденное состояние.

Поскольку в плазме источника света присутствуют различные атомы и молекулы в возбужденном состоянии М*, то при соударении с ними атомы А, на-

ходящиеся в основном состоянии, также могут быть переведены в возбужденное состояние:



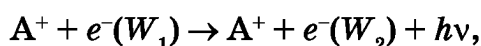
При этом частица M претерпевает безызлучательный переход из возбужденного в основное состояние (удар второго рода). Вероятность протекания этого процесса тем больше, чем меньше разность энергий возбуждения частиц M^* и A^* .

Переход атома из основного в возбужденное состояние может произойти и при его взаимодействии с фотоном, энергия которого равна энергии возбуждения атома. Такое взаимодействие носит название резонансного поглощения света и происходит по схеме:



Необходимо отметить, что в плазме любого источника света, предназначенного для атомного спектрального анализа, наряду с излучением линейчатого спектра атомов имеет место излучение молекулярного (полосатого) и сплошного (непрерывного) спектров. Процессы, благодаря которым молекулы переходят из основного в возбужденные электронные состояния, идентичны рассмотренным выше для атомов. Что же касается излучения сплошного спектра, то оно обусловлено, главным образом, так называемыми свободно-свободными и свободно-связанными взаимодействиями электронов с положительными ионами атомов и молекул в плазме источника света. При пролете вблизи положительного иона электрон попадает в зону его электрического поля и изменяет траекторию своего движения (рис. 10.3а).

Есть вероятность, что при таком взаимодействии уменьшится и скорость движения электрона, то есть, уменьшится его кинетическая энергия на ΔW . При неупругом характере взаимодействия будет эмитирован фотон, соответствующий электромагнитному излучению с частотой $\nu = \Delta W/h$. Поскольку величина ΔW не квантована и, следовательно, может принимать любые значения, то и частота ν может принимать любые значения. Схема свободно-свободного взаимодействия:



где $h\nu = W_1 - W_2$.

При свободно-связанном взаимодействии (рис. 10.3б) электрона с ионом происходит рекомбинация двух заряженных частиц с излучением кванта света по схеме:

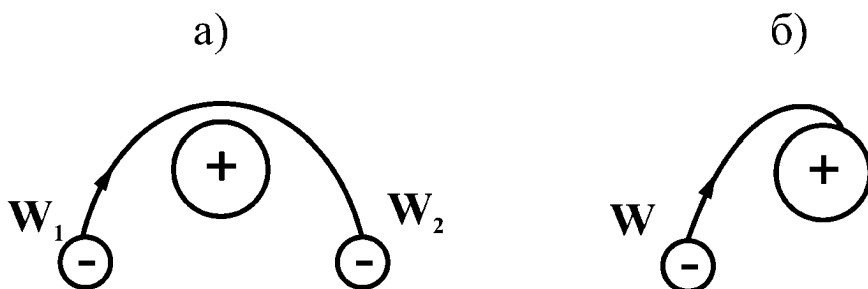
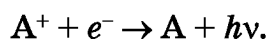


Рис. 10.3

Свободно-свободное (а) и свободно-связанное (б) взаимодействие электрона с ионом

Поскольку величина кинетической энергии электрона может иметь любое значение, то и в этом случае частота излучения может принимать различные неквантованные значения, а само излучение представляет собой сплошной спектр.

Для атомного спектрального анализа сплошной спектр, как и молекулярный, всегда является фоновым излучением, на котором расположены спектральные линии. Поэтому сплошной и молекулярный спектры являются помехой, приводящей к снижению точности и чувствительности атомно-спектральных определений.

10.1.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАЗМЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ (АМПЛИТУДНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ КОНТУРА) СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

В большинстве используемых в атомном спектральном анализе источников света, работающих при атмосферном давлении, плазма находится в состоянии, которое удовлетворяет условиям локального термодинамического равновесия (ЛТР). Это ее состояние характеризуется идентичностью распределений тяжелых частиц (атомов, молекул, ионов) и легких частиц (электронов) по энергиям в любом сколь угодно малом объеме плазмы. В результате любой достаточно малый (то есть локальный) объем плазмы может быть охарактеризован одним значением температуры T , от величины которой зависит эффективность возбуждения атомов.

В источниках света, работающих при пониженном давлении плазмообразующего газа, электроны в плазме имеют более высокую кинетическую энергию и, следовательно, характеризуются более высокой температурой $T_{эл}$, чем тяжелые частицы, которые в этом случае характеризуются газовой температурой плазмы $T_{газ}$. Таким образом, термодинамически неравновесная (ТН) плазма, то есть плазма, в которой отсутствует ЛТР, характеризуется двумя различающимися по величине температурами — $T_{эл}$ и $T_{газ}$. При этом эффективность возбуждения атомов тем выше, чем больше температура электронов.

В плазме, находящейся в состоянии ЛТР, атомы распределены по энергетическим уровням в соответствии с законом Больцмана:

$$N_k = N_0 \left(\frac{g_k}{g_0} \right) e^{-\frac{E_k}{k_B T}}, \quad (10.12)$$

где k_B — постоянная Больцмана; g_k, g_0 — статистические веса соответственно k -ого и основного энергетических уровней; T — температура плазмы; N_k, N_0 — концентрации атомов (в плазме источника), находящихся в возбужденном состоянии k и в основном состоянии, соответственно. Подставив N_k из (10.12) в соотношение (10.3), получаем выражение для интенсивности спектральной линии, излучаемой при спонтанном переходе $k \rightarrow i$:

$$I_{ki} = N_0 A_{ki} h \nu_{ki} \left(\frac{g_k}{g_0} \right) e^{-\frac{E_k}{k_B T}}. \quad (10.13)$$

Из (10.13) следует, что чем выше температура плазмы используемого для возбуждения спектра источника света, тем больше интенсивность спектральных линий. Однако при повышении температуры плазмы наряду с увеличением эффективности процесса возбуждения будет повышаться и эффективность процесса ионизации атомов, что ведет к уменьшению концентрации атомов вообще и, в

частности, к уменьшению концентрации атомов в основном состоянии. Концентрация ионов в термодинамически равновесной плазме описывается формулой Саха:

$$N_{\text{ион}} = \alpha \left(\frac{N_{\text{ат}}}{N_{\text{эл}}} \right) (k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{\text{ион}}}{k_B T}}, \quad (10.14)$$

где $N_{\text{ион}}$, $N_{\text{ат}}$, $N_{\text{эл}}$ — концентрации ионов, атомов и электронов, соответственно; α — постоянная, зависящая от атомных констант; $E_{\text{ион}}$ — энергия ионизации атома.

Таким образом, варьируя температуру плазмы (или отдельных ее составляющих), можно в определенных пределах управлять эффективностью процессов возбуждения аналитических частиц в плазме, то есть величиной аналитического сигнала (см. рис. 10.4).

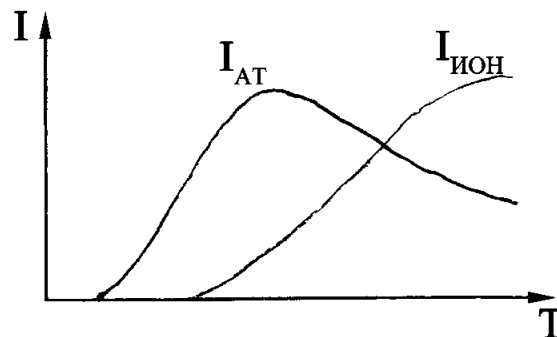


Рис. 10.4

Зависимость интенсивности спектральных линий атома $I_{\text{ат}}$ и иона $I_{\text{ион}}$ от температуры плазмы источника света

10.1.6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОНТУР (ШИРИНУ, ФОРМУ) СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

В плазме любого источника света происходят процессы, влияющие на характеристики контура спектральной линии и, прежде всего, на его ширину, увеличивая ее. Так, при достаточно высокой концентрации частиц в плазме источника (например, в плазме при атмосферном давлении) существенное влияние на формирование контура спектральных линий оказывают процессы взаимодействия (соударения) возбужденных атомов с окружающими их частицами — атомами, ионами, молекулами. Это приводит к так называемому ударному уширению контура линии.

Происходит это в связи с тем, что с увеличением давления промежуток времени между столкновениями может стать меньше времени жизни возбужденного состояния атома. В таком случае велика вероятность того, что при столкновении произойдет «досрочное» испускание фотона возбужденным атомом. Это означает уменьшение времени жизни возбужденного состояния и, следовательно, ведет к увеличению неопределенности его энергии, что в итоге дает так называемое ударное (в дополнение к естественному) уширение $\Delta \nu_{\text{уд}}$. Его величина при атмосферном давлении значительно больше естественного уширения спектральной линии и равна

$$\Delta \nu_{\text{уд}} = \frac{2N_A p \sigma}{\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi R T} \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{M} \right)}, \quad (10.15)$$

где N_A — число Авогадро; σ — сечение уширяющего столкновения; p — давление плазмообразующего газа; A и M — атомная масса излучающего атома и молекулярная масса плазмообразующего газа, соответственно.

Ударный контур спектральной линии излучения описывается выражением:

$$I_{\text{уд}} = \frac{I_0}{4 \left[(\nu - \nu_0) / \Delta \nu_{\text{уд}} \right]^2 + 1}, \quad (10.16)$$

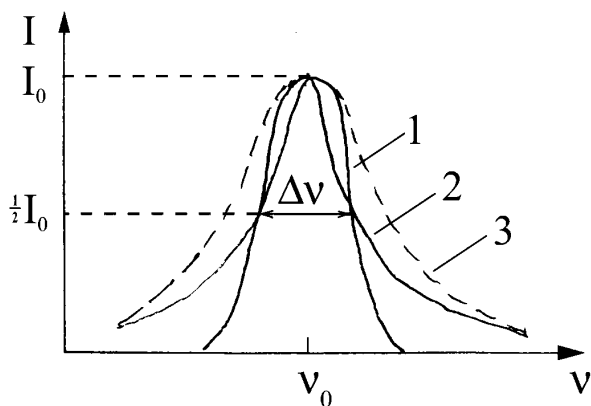


Рис. 10.5

Контуры доплеровского (1), ударного (2) и суммарного (3) уширения спектральных линий

линии, который может составлять от $0,36 \Delta\nu_{\text{уд}}$ до $0,86 \Delta\nu_{\text{уд}}$. При этом сдвиг может происходить как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения частоты излучения. Однако в большинстве случаев, как показывает эксперимент, сдвиг спектральных линий происходит в красноволновую сторону спектра.

Если учесть, что атом, излучающий квант света с энергией $h\nu_0$, движется со скоростью V в сторону регистрирующего прибора, то регистрируемая этим прибором энергия кванта будет равна $h\nu$, причем величина ν , с учетом проявления эффекта Доплера, определяется известным соотношением

$$\nu = \nu_0(1 + V/c). \quad (10.17)$$

Спектральное распределение интенсивности в доплеровском контуре линии определяется выражением:

$$I(\nu) = I_0 e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2}, \quad (10.18)$$

где I_0 — ордината максимума контура, $\beta = A/2RT$ (A — атомная масса излучающих частиц; R — газовая постоянная; T — температура плазмы, К). Выражение (10.18) представляет собой распределение Гаусса, описывающее доплеровское уширение контура спектральной линии $\Delta\nu_D$:

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{A}}. \quad (10.19)$$

Согласно (10.19), величина доплеровского уширения (ширина контура на половине его высоты $I_0/2$) зависит от частоты излучаемой спектральной линии, массы излучающего атома и температуры плазмы источника света. В источниках света, используемых в атомном спектральном анализе, доплеровское уширение на два-три порядка величины больше естественного уширения спектральных линий.

В источниках света, работающих при атмосферном давлении, ударное уширение сравнимо или даже больше, чем доплеровское уширение. В этих условиях излучаемые спектральные линии имеют некоторый суммарный контур, форма и ширина которого обусловлены проявлением в плазме двух уширяющих факторов,

где ν_0 — частота, соответствующая максимуму контура излучения, а I_0 — интенсивность этого максимума.

Контур 2 на рисунке 10.5, описываемый формулой (10.16), называется лоренцовским контуром — по имени ученого, впервые рассмотревшего в 1905 г. проблему уширения спектральных линий, вызванного взаимодействием между атомами в плазме источника света.

Детальное рассмотрение влияния соударений возбужденных атомов на процесс излучения ими света показывает, что наряду с уширением возможен еще и сдвиг максимума спектральной

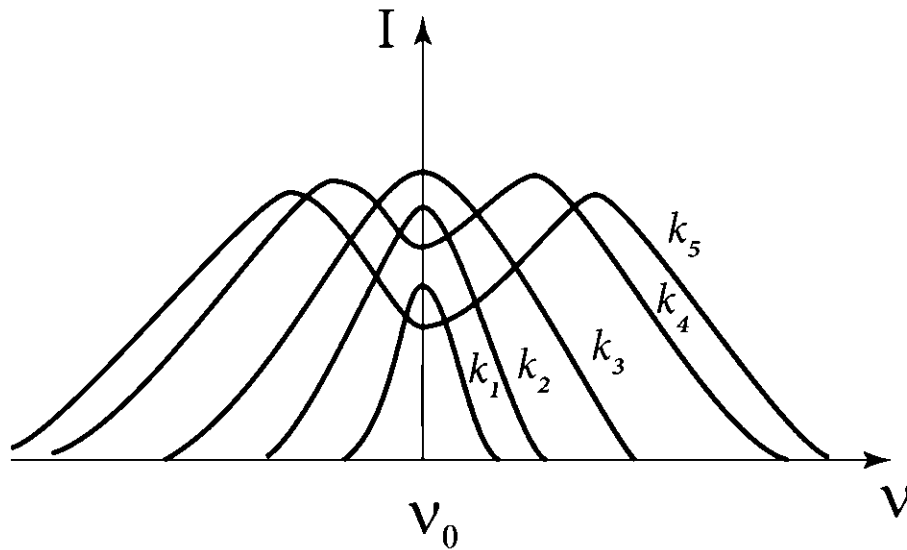


Рис. 10.6

Изменение интенсивности и контура спектральной линии с увеличением оптической толщины плазмы источника света: $k_1 < k_2 < k_3 < k_4 < k_5$

один из которых дает распределение Гаусса I_D (10.18), а другой — распределение Лоренца $I_{уд}$ (10.16). На рисунке 10.5 для сравнения приведены два равных по ширине ($\Delta\nu = \Delta\nu_D = \Delta\nu_{уд}$) контура: гауссовский и лоренцовский, соответствующие доплеровскому и ударному уширению. Видно, что контур доплеровского уширения имеет колоколообразный вид с резким уменьшением интенсивности на крыльях, а контур ударного уширения имеет острый пик в максимуме и более плавное уменьшение интенсивности на крыльях. Суммарный же контур в центральной части, где $|\nu - \nu_0| < \Delta\nu$, определяется доплеровским уширением, а на крыльях, где $|\nu - \nu_0| > \Delta\nu$, — ударным уширением, то есть лоренцовским контуром.

При рассмотрении закономерностей формирования контура спектральных линий необходимо принимать во внимание и эффекты, связанные с тем, что в источниках света, используемых в спектральном анализе, излучение спектральных линий происходит в объеме плазмы, имеющей ограниченные размеры. Ее линейные размеры в зависимости от типа источника могут составлять от миллиметров до нескольких сантиметров. В связи с этим излучение от атомов, которые находятся, например, в центральной области плазмы, проходит через слой плазмы, в которой находятся такие же атомы в невозбужденном состоянии. Как следствие, эти атомы будут частично поглощать проходящее через плазму излучение в соответствии с третьим уравнением системы (10.2). При низкой концентрации атомов в плазме поглощение невелико и практически не изменяет форму контура излучаемой атомами спектральной линии. При увеличении концентрации атомов увеличивается оптическая толщина плазмы $\kappa(\nu) = \sigma(\nu)NL$ (σ — сечение поглощения фотона атомом, N — концентрация поглощающих атомов, L — линейный размер источника света). При увеличении концентрации поглощающих атомов это вызывает постепенное замедление роста интенсивности в максимуме спектральной линии по сравнению с ее краями. Подобный эффект связан с тем, что в максимуме спектральной линии сечение поглощения $\sigma(\nu_0)$ и, следовательно, оптическая толщина плазмы $\kappa(\nu_0)$ имеют наибольшую величину. В результате происходит деформация контура излучения спектральной линии — он становится шире. Приведенные на рисунке 10.6 контуры спектральных линий для ряда увеличивающихся от k_1 до k_5 значений оптической

толщины плазмы иллюстрируют обсуждаемое явление, получившее название **самопоглощения спектральных линий** в источнике света. При дальнейшем увеличении концентрации атомов в плазме источников света наблюдается явление **самообращения спектральных линий** (κ_4 и κ_5 на рисунке 10.6), которое заметно по провалу интенсивности в центре спектральной линии.

Это явление обусловлено тем, что при слишком большой концентрации атомы диффундируют за пределы плазмы и образуют вокруг нее внешнюю поглощающую оболочку, температура которой существенно ниже, чем температура плазмы. Благодаря более низкой температуре атомы, находящиеся в этой оболочке, поглощают излучение только в средней части контура спектральной линии. Явление самопоглощения и, тем более, явление самообращения в источниках света наблюдается только у наиболее интенсивных, так называемых резонансных спектральных линий элементов.

10.2. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

10.2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СХЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

В зависимости от схемы формирования аналитического сигнала, регистрируемого как результат проявления характеристических свойств аналитических атомов, в оптической атомной спектроскопии в качестве отдельных методов выделяются: атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), иногда называемая атомно-эмиссионным спектральным анализом (АЭСА); атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС), или атомно-флуоресцентный спектральный анализ (АФСА); атомно-абсорбционная спектроскопия, или атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААСА). Каждый из названных методов имеет свою принципиальную схему генерации аналитического сигнала, аппаратную и методическую специфику. Прежде всего это касается спектроаналитических систем в целом, блок-схемы ко-

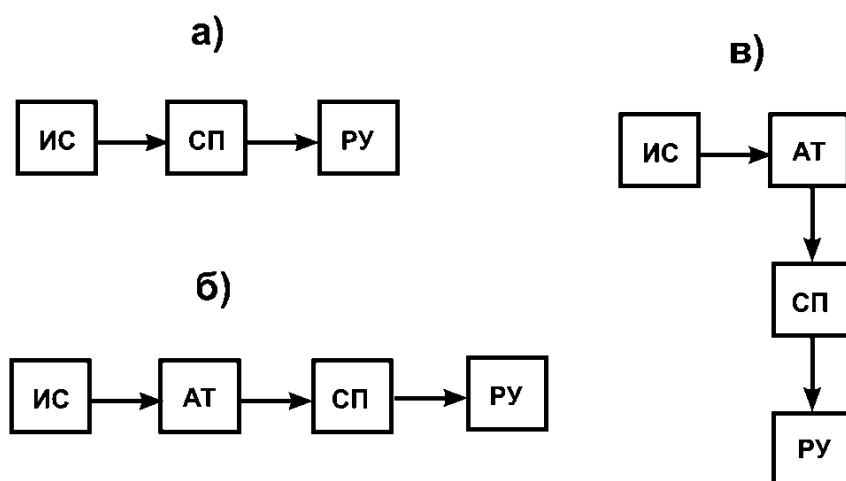


Рис. 10.7

Блок-схемы спектральных установок для атомно-эмиссионного (а), атомно-абсорбционного (б) и атомно-флуоресцентного (в) анализа:

ИС — источник света, СП — спектральный прибор, РУ — регистрирующее устройство, АТ — атомизатор.

торых представлены на рисунке 10.7. Основными элементами таких систем, независимо от физических принципов метода, являются источник света, диспергирующая система (спектральный прибор), системы фотометрирования (регистрации аналитического сигнала) и обработки результатов. При этом под спектральным прибором подразумевается блок спектрального анализатора, обеспечивающий разложение ЭМИ в спектр.

Физический принцип АЭСА — возбуждение атомов аналитов в газоразрядной плазме источника света и регистрация в качестве аналитического сигнала спектров их излучения. В АЭСА источник света выполняет три основные функции: испарение (перевод пробы в газообразное состояние), атомизацию пробы и возбуждение атомов элементов пробы. По совокупности выполняемых функций источник света является генератором аналитических сигналов, содержащих информацию о присутствии и концентрации соответствующих элементов в анализируемой пробе.

Поскольку в источниках света в АЭСА возбуждаются одновременно спектральные линии всех присутствующих в анализируемой пробе элементов, АЭСА по своей сути является многоэлементным методом анализа. Однако для реализации этого важного достоинства необходимы адекватные средства регистрации аналитических сигналов. Обычно АЭС-анализаторы комплектуются спектральными приборами, позволяющими регистрировать либо спектр в целом (спектрографы и сканирующие монохроматоры), либо некоторое множество (до нескольких десятков) отдельных спектральных линий (полихроматоры). При этом для измерения аналитического сигнала в АЭСА применяются визуальный, фотографический и фотоэлектрический способы регистрации.

Принцип ААСА — перевод атомов аналитов в состояние атомного пара и регистрация ослабления интенсивности проходящего через слой атомного пара монохроматического ЭМИ, имеющего длины волн, соответствующие энергетическим переходам оптических электронов в этих атомах. В ААСА источник света необходим для создания опорного — зондирующего излучения, которое поглощается в атомизаторе (кювете или ячейке, в которой в виде атомного пара формируется поглощающая среда со стационарной концентрацией атомов аналита). В этом случае к источнику света предъявляются требования, касающиеся параметров излучаемой им аналитической линии; излучение также должно быть монохроматичным. Она должна быть достаточно интенсивной и иметь минимальное уширение. Поскольку в спектре источников света для ААСА кроме аналитической присутствуют и другие спектральные линии определяемого элемента, а также спектральные линии других элементов, то для ее выделения в этом варианте метода также используется спектральный прибор. Для регистрации излучения используется фотоэлектронный умножитель. Испарение и атомизация анализируемого образца в ААСА осуществляется в атомизаторе, расположенном между источником света и спектральным прибором.

АФСА по принципиальной схеме генерации аналитического сигнала занимает промежуточное положение между методами АЭСА и ААСА. По аналогии с первым, в этом методе аналитическим сигналом является спектр эмитируемых возбужденными атомами квантов ЭМИ. Но, по сложившейся традиции, в данном случае принято говорить о спектре флуоресценции. Аналогия с ААСА проявляется в схеме генерации аналитического сигнала. Возбуждение атомов аналита происходит потоком монохроматического ЭМИ, соответствующего по частоте определенному энергетическому переходу аналитического атома. Благодаря этому атомы селек-

тивно поглощают проходящее через зону атомного пара (атомизатор) резонансное излучение. Таким образом, в АФСА источник света используется для селективного возбуждения флуоресценции атомов определяемого элемента пробы. Для получения атомного пара, как и в ААСА, предварительно осуществляется испарение и атомизация пробы. Регистрация интенсивности атомной флуоресценции аналита осуществляется под прямым углом к направлению пучка света, исходящего из источника излучения. Для выделения аналитической линии (линии флуоресценции) используется монохроматор, а для регистрации интенсивности излучения — фотоэлектронный умножитель. Исходя из рассмотренных схем формирования аналитических сигналов, АФСА, также как и ААСА, являются, по сути, методами одноэлементного анализа. Несмотря на различия принципиальных схем анализаторов, функционирующих на разных физических принципах (рис. 10.7), входящие в них блоки обычно функционируют на одних и тех же принципах.

10.3. ИСТОЧНИКИ СВЕТА ДЛЯ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

10.3.1. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПЛАМЯ (ХИМИЧЕСКИЙ РАЗРЯД)

Исторически первым источником излучения в атомном спектральном анализе явилась горелка Бунзена, предложенная автором еще в середине XIX века. За прошедшее время предложено множество вариантов горелок, конструкции которых различаются в первую очередь в зависимости от метода, на реализацию которого они рассчитаны. Внешний вид пламени, образующегося при горении какого-либо горючего газа в воздухе, зависит от соотношения компонентов газовой смеси, попадающей в зону горения. При отсутствии специальной подачи воздуха в горелку образуется так называемое диффузионное пламя, плазма которого обладает значительным свечением. Это свечение в случае горения углеводородных газов обусловлено наличием в плазме раскаленных микрочастиц углерода. В связи с этим диффузное пламя

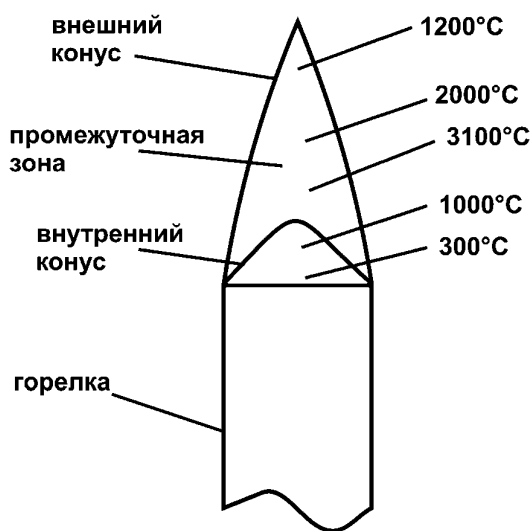


Рис. 10.8

Структура аналитического пламени и распределение температуры плазмы по оси факела

в аналитических целях не используется. Если в горелку совместно с горючим газом принудительно подавать воздух (или какой-либо другой газ-окислитель, например, кислород или закись азота), то с увеличением его содержания в образующейся горючей смеси будет наблюдаться постепенное уменьшение собственного излучения плазмы вплоть до практически полного его исчезновения. Факел пламени при этом становится прозрачным и приобретает голубоватый оттенок. При дальнейшем увеличении скорости подачи газа-окислителя факел разделяется на два конуса (рис. 10.8): внутренний и внешний.

Кроме этих двух областей различают еще и промежуточную зону. Внут-

ренный конус представляет собой полость, ограниченную светящимся тонким (0,01–0,1 мм) слоем. Внутренняя, несветящаяся область этого конуса является зоной первичной реакции горения, которая происходит даже при недостатке окислителя. Например, для нормального режима горения ацетилен-кислородного пламени практически нужно подавать кислород в количестве, в 2,5 раза меньшем теоретически необходимого для полного окисления (сгорания) ацетилена. Попадая в полость внутреннего конуса, горючая смесь газов нагревается до температуры возгорания и воспламеняется, образуя наружный светящийся слой.

На первой стадии горения углеводородных газов происходит образование молекул CO , CO_2 , H_2O , H_2 и радикалов C_2 , OH и CH , которые попадают в промежуточную зону, расположенную над внутренним конусом. Здесь никаких реакций не происходит, но плазма этой зоны пламени имеет максимальную температуру. Во внешнем конусе пламени (зона вторичной стадии горения) происходит сгорание молекул CO и H_2 , образовавшихся во внутреннем конусе. Необходимый для этого кислород поступает диффузионным путем из окружающего воздуха. Конусообразная форма пламени обусловлена тем, что скорости газового потока внутри цилиндрической горелки по ее оси и у стенки различны: по оси скорость имеет максимальное значение, а у стенки — минимальное. Внутренний конус плазмы опирается своим основанием на так называемое «поджигающее кольцо», которое находится внутри горелки у ее торца и в непосредственной близости от стенки. В этом месте и скорость истечения горючей смеси (направлена вверх), и скорость распространения фронта ее горения (направлена вниз) имеют наименьшую величину. Последнее обусловлено охлаждением плазмы из-за передачи тепла от газа стенке. Неподвижность поджигающего кольца обеспечивается равенством указанных выше скоростей. При увеличении скорости газового потока факел пламени будет «срываться», а при уменьшении — пламя «проскочит» внутрь горелки. Наиболее чувствительными к дисбалансу рассматриваемых скоростей являются пламена горючих смесей с высокой скоростью распространения фронта горения, таких как, например, ацетилен + кислород (25 м/с) или водород + кислород (37 м/с). Менее чувствительны пламена бутан + воздух (0,8 м/с) и ацетилен + воздух (2,5 м/с).

Наиболее важным параметром плазмы аналитического пламени, как и плазмы других источников света, является температура, поскольку именно она определяет эффективность возбуждения спектральных линий элементов. Температура плазмы пламен определяется составом смеси: горючий газ — окислитель. Максимальные значения температуры пламен ($^{\circ}\text{C}$), которые достигаются в промежуточной зоне факела, составляют для смесей: пропан + воздух — 1800, водород + воздух — 2000, ацетилен + воздух — 2300, водород + кислород — 2600, ацетилен + кислород — 3100. Поскольку плазму пламени можно считать находящейся в ЛТР-состоянии, то приведенные температуры относятся ко всем частицам, находящимся в ней.

Пространственное распределение температуры по объему факела пламени является неоднородным. На рисунке 10.8 приведены значения температуры в различных зонах плазмы по оси факела ацетилен-кислородного пламени. Как видно, максимальная температура достигается в промежуточной зоне над внутренним конусом, а минимальная — наблюдается внутри этого конуса, где происходит еще только разогрев газа. Естественно, что для спектроаналитических целей используется промежуточная зона как наиболее высокотемпературная. Уровень температур, достигаемых в плазме различных пламен, по спектроскопическим меркам невысок. Поэтому пламя, как источник света для АЭСА, достаточно эффективно

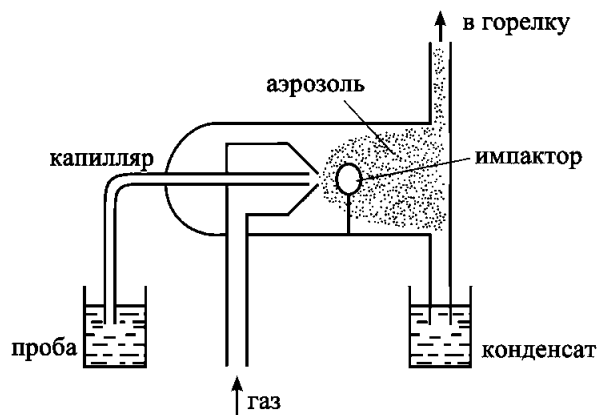


Рис. 10.9
*Пневматический распылитель
концентрического типа*

применяется лишь для определения щелочных металлов по их резонансным спектральным линиям, энергии возбуждения которых низки и находятся в интервале от 1,38 эВ для цезия до 2,1 эВ для натрия. Исключением в отношении чувствительности является литий, который образует в пламенах устойчивое газообразное соединение LiOH , связывающее даже в высокотемпературном ацетилен-кислородном пламени до 80% его атомов. Менее эффективно, чем у щелочных металлов, возбуждаются в пламени резонансные линии щелочно-земельных элементов, имеющих более

высокие энергии возбуждения: от 2,24 эВ для Ва до 4,34 эВ для Mg. Спектральные линии других элементов Периодической системы Д. И. Менделеева в плазме пламени возбуждаются очень слабо, и поэтому методом АЭСА с пламенным источником возбуждения они не определяются. Что касается непрерывного спектра, излучаемого пламенем, то его интенсивность весьма мала благодаря низкой, как уже говорилось, температуре плазмы.

В спектроаналитической практике пламя используется для анализа проб, изначально находящихся в жидком состоянии, или растворов твердотельных образцов. В плазму пламени жидкость вдувается в аэрозольном виде с помощью специальных распылителей.

На рисунке 10.9 приведена схема наиболее часто применяемого на практике пневматического распылителя концентрического типа. Воздух подается по внешней трубке с большой скоростью и создает область пониженного давления у торца внутренней трубки-капилляра, нижний конец которого опущен в сосуд с анализируемой жидкостью. Благодаря возникающей разности давлений воздуха над жидкостью в стаканчике и у торца капилляра жидкость поднимается до этого торца и срывается с него в виде мелких капель, образующих аэрозольную среду. Для еще более мелкого дробления капель в распылителе устанавливается импактор (стеклянный шарик диаметром несколько миллиметров), ударяясь о который при вылете из сопла распылителя, крупные капли разбиваются на более мелкие. Образующиеся аэрозольные частицы тем же потоком газа, который производит распыление, вдуваются непосредственно в горелку. Значительная доля (~95%) аэрозольных частиц осаждаются на внутренней стенке распылителя в виде капель конденсата, которые стекают через сливную трубку в подставленный стакан.

Одной из основных характеристик распылителя является дисперсность генерируемых им аэрозольных частиц. Чем более мелкие аэрозольные частицы создаются распылителем, тем большее их число будет атомизироваться в плазме и, следовательно, тем большая концентрация атомов определяемого элемента будет находиться в зоне возбуждения спектра. В результате, чем меньше размер частиц, тем больше будет интенсивность спектральных линий. Дисперсность генерируемого аэрозоля определяется не только конструкцией распылителя, но и вязкостью распыляемого образца. Чем больше коэффициент вязкости, тем более крупные частицы будут превалировать в составе получаемого аэрозоля, что, в конечном ито-

ге, приведет к снижению интенсивности спектральных линий. В частности, при распылении растворов твердотельных образцов существенное влияние на интенсивность аналитических линий оказывает концентрация кислоты, используемой для вскрытия проб (особенно серной). Чем больше ее концентрация, тем больше вязкость раствора.

Аналитическое пламя выгодно отличается от других источников света низкой интенсивностью излучения сплошного спектра. Кроме того, как уже говорилось выше, в этом источнике возбуждаются лишь резонансные спектральные линии щелочных и щелочноземельных элементов, то есть атомный спектр, излучаемый пламенем, принципиально ограничен по числу спектральных линий. Благодаря этому система для атомно-эмиссионного спектрального анализа с пламенем в качестве источника света, которая получила название **пламенного фотометра**, имеет более простую схему по сравнению с универсальной схемой системы для АЭСА (см. рис. 10.7а). Вместо спектрального прибора здесь используются сменные светофильтры, каждый из которых выделяет определенную область спектра, в которой расположена аналитическая линия определяемого элемента.

Наряду с использованием аналитического пламени для АЭСА, оно широко и эффективно применяется в качестве атомизатора жидких проб в ААСА. Пламенные атомизаторы, имея те же термодинамические характеристики, зависящие от состава горючей смеси, и структурные особенности плазменного факела, а также системы для распыления анализируемых образцов, аналогичные пламенам для АЭСА, отличаются от них конструкцией горелки. Если в АЭСА применяются цилиндрические горелки, то в ААСА горелки имеют вытянутую по направлению пучка света форму для увеличения толщины поглощающего слоя. Такие горелки получили название «многощелевые горелки». Поскольку в ААСА функциональное предназначение атомизаторов ограничено переводением аналита в состояние атомного пара и не включает возбуждение атомов пробы, требующее высокой температуры плазмы, то ААСА с пламенной атомизацией позволяет определять практически все элементы, независимо от величины энергии возбуждения их резонансных линий.

10.3.2. ДУГОВОЙ (ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ) РАЗРЯД

Вторым источником возбуждения по времени широкого внедрения в практику атомного спектрального анализа явился дуговой электрический разряд. Электрической дугой называется вид газового разряда между двумя электродами, который характеризуется большим разрядным током и малым падением напряжения в плазме, образующейся между электродами. В аналитической практике наиболее часто используются две разновидности этого разряда в воздушной атмосфере — дуга постоянного тока и дуга переменного тока, в которых в качестве электродов применяются специальным образом заточенные угольные стержни. Менее широкое распространение получил дуговой разряд постоянного тока в потоке аргона, отличающийся от угольной дуги в воздухе более высокими значениями разрядного тока (до 100 А), который получил название «дуговой плазмотрон». Несмотря на появление новых, более эффективных источников возбуждения, дуговые источники по-прежнему сохраняют определенную «экологическую нишу» в АЭСА.

Дуга постоянного тока. Основной и наиболее эффективной областью применения дуговых источников света является атомно-эмиссионный спектральный

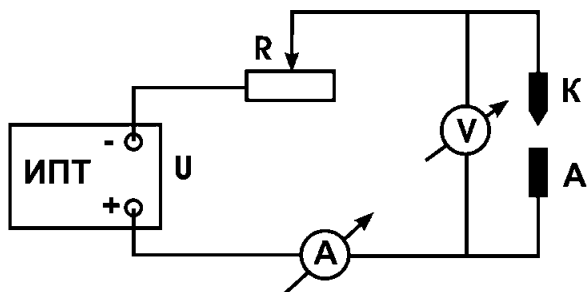


Рис. 10.10

Электрическая схема дуги постоянного тока

анализ тугоплавких неэлектропроводных порошковых проб, хотя они также могут быть использованы и для анализа жидкостей, и для анализа монокристаллических (тугоплавких) материалов.

Дуга постоянного тока с угольными электродами до сих пор достаточно широко применяется для качественного и количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа самых разно-

образных объектов. В этом источнике света возбуждаются эмиссионные спектры почти всех элементов, за исключением инертных газов и галогенов.

Принципиальная схема возбуждения дугового разряда постоянного тока приведена на рисунке 10.10.

При кратковременном замыкании электродов в электрической цепи возникает ток. При этом практически мгновенно происходит сильный разогрев торцов электродов. При последующем размыкании электродов между ними образуется дуговая плазма. Особенностью дугового разряда является яркое катодное пятно, образующееся на торце отрицательного электрода, на которое опирается плазменный столб. Температура электрода в зоне этого пятна значительно выше температуры остальной части поверхности торца катода и поддерживается благодаря бомбардировке катода положительными ионами из плазмы в месте ее контакта с катодом. Существование катодного пятна необходимо для поддержания дугового разряда, так как именно из этой зоны катода происходит термоэлектронная эмиссия, в результате которой в плазму поступают электроны. За счет термоэмиссии электронов и обеспечивается характерная для дуги большая величина силы тока при сравнительно небольшом падении напряжения на межэлектродном промежутке. Падение напряжения на дуговом промежутке зависит, прежде всего, от потенциала ионизации атомов и молекул, находящихся в дуговой плазме. Чем ниже потенциал ионизации, тем меньшее напряжение необходимо для поддержания дугового разряда при одной и той же силе тока. В таблице 10.1 приведены ионизационные потенциалы E_i некоторых элементов и соответствующие

напряжения V на электродах дуги при напряжении источника питания 220 В, силе тока 10 А и расстоянии между электродами 3,5 мм.

Температура плазмы дугового разряда также зависит от потенциала ионизации газа, заполняющего межэлектродный промежуток. При горении дуги в парах углерода температура плазмы имеет максимальное значение и составляет более 7000 К, а при горении в парах калия — всего 3500 К. Из приведенной на рисунке 10.11 зависимости следует, что температура плазмы дугового разряда и, следовательно, интенсивность

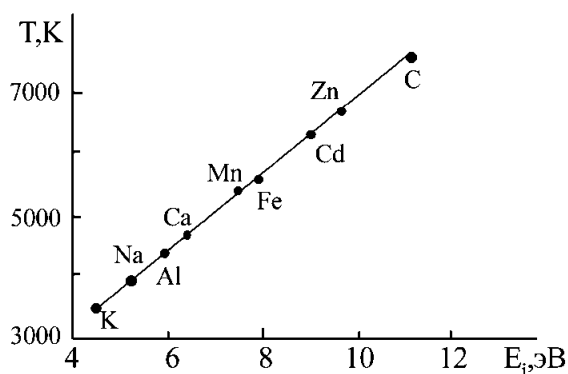


Рис. 10.11

Зависимость температуры плазмы дуги от потенциала ионизации элемента, определяющего газовый состав межэлектродного промежутка

спектральных линий, согласно выражению (10.13), определяются матричным составом анализируемой пробы.

Таким образом, при анализе проб различного состава даже при одной и той же концентрации определяемых элементов интенсивности их спектральных линий при анализе разных проб будут различными. Поэтому часто для стабилизации температуры дуговой плазмы при анализе образцов с сильно различающимся матричным составом производят разбавление пробы смесью, стабилизирующей температуру плазмы, например, хлористого натрия с угольным порошком (1:1). В результате температура плазмы будет определяться эффективным потенциалом ионизации такой смеси, а не основой анализируемых проб.

Величина силы тока не влияет на температуру плазмы дугового разряда. С ее увеличением практически прямо пропорционально увеличивается и сечение плазменного столба дугового разряда. В результате плотность тока, протекающего через плазму, остается постоянной, а с ней остается неизменной и температура плазмы. Более существенным является влияние силы тока на температуру электродов, а следовательно, и на процесс испарения пробы.

На рисунке 10.12 приведены зависимости температуры торца анода от величины силы тока дугового разряда в различных газовых средах при расстоянии между угольными электродами 4 мм. Видно, что зависимость имеет прямо пропорциональный характер, а наибольшей температуры угольные электроды (в частности, анод) достигают при дуговом разряде в воздухе. Высокая температура угольных электродов ($\sim 2000^\circ\text{C}$) обеспечивает эффективное и быстрое испарение тугоплавких порошковых проб, которые помещаются в цилиндрический канал на торце электрода.

На рисунке 10.13 изображены профили нескольких видов верхних и нижних электродов, которые вытачиваются из специально производимых для спектрального анализа угольных стержней диаметром 6 мм. В торцевую полость нижнего электрода помещается порошковая проба массой от 20 до 60 мг в зависимости от требуемой чувствительности. Использование дуги постоянного тока для анализа мелкодисперсных порошковых проб позволяет определять примеси многих элементов с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4} \% \text{ масс.}$

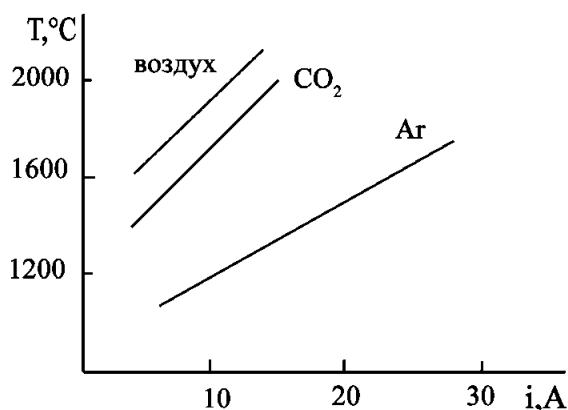


Рис. 10.12

Зависимость температуры угольного электрода (анода) от силы тока дуги в различных газах

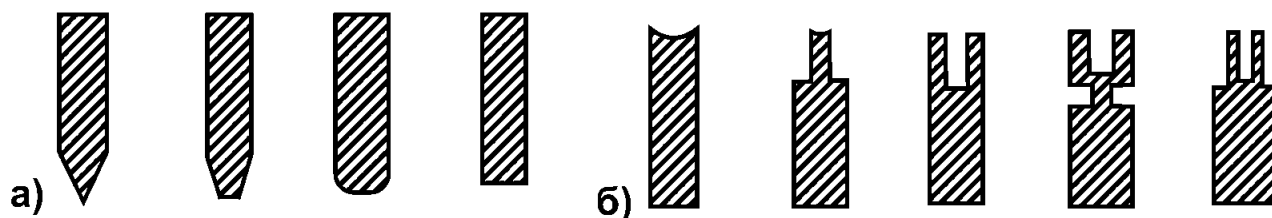


Рис. 10.13

Формы верхних (а) и нижних (б) угольных электродов для дугового разряда

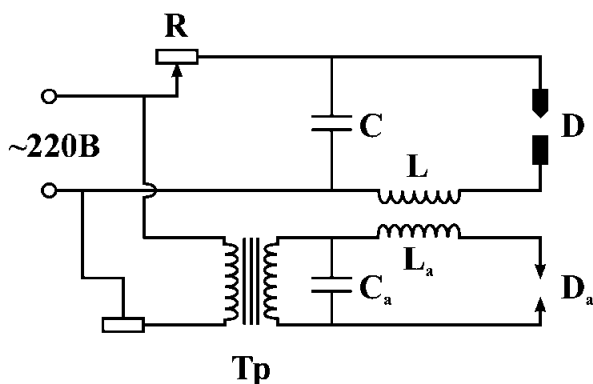


Рис. 10.14

Схема генератора дуги переменного тока
(схема Свентицкого)

Активированная дуга переменного тока. В источниках света этого типа в качестве источника питания используется сетевое напряжение 220 В с частотой 50 Гц. В этом случае для поджига и поддержания горения дуги необходим специальный генератор, поскольку при непосредственном подключении к сети с указанными параметрами при контакте и последующем разведении электродов дуговой разряд между ними не зажжется. Связано это с тем, что напряжение 220 В, достигаемое в максимуме переменного напряжения, недостаточно для

электрического пробоя межэлектродного промежутка. Поэтому дуговой разряд переменного тока не может самостоятельно гореть и требует принудительного пробоя (активации) межэлектродного промежутка (причем через каждые 0,01 с при частоте 50 Гц). С учетом сказанного для поджига и поддержания дугового разряда переменного тока необходимы специальные дополнительные системы.

На рисунке 10.14 изображена принципиальная схема генератора для возбуждения дуги переменного тока. Он состоит из двух параллельно подключенных к сетевому напряжению контуров: контура дуги (C, L, D) и контура активизатора (C_a, L_a, D_a), которые связаны между собой индуктивной связью $L_a - L$. Принцип работы генератора дуги переменного тока заключается в следующем. При увеличении напряжения, подаваемого на контур дуги через сопротивление R , заряжается конденсатор C . В рабочем промежутке D при этом разряд не возникает. В это же время происходит зарядка конденсатора C_a через повышающий трансформатор Tr до более высокого напряжения, чем на конденсаторе C . В тот момент, когда напряжение на конденсаторе C_a достигает величины, достаточной для пробоя разрядного промежутка D_a (≈ 15 кВ), происходит пробой, и конденсатор C_a начинает разряжаться в контуре активизатора. Величины емкости конденсатора C_a и индуктивности L_a подобраны такими, чтобы разряд конденсатора в контуре активизатора происходил в виде высокочастотных колебаний. Эти колебания электрического тока и напряжения (с амплитудой ≈ 15 кВ) передаются в контур дуги через индуктивную связь $L_a - L$, в результате чего в контуре дуги индуцируются высоковольтные колебания напряжения, которые и производят пробой дугового промежутка D . После пробоя в контуре дуги происходит разрядка конденсатора C через индуктивность L и дуговой промежуток D . В этот промежуток времени и происходит, собственно, дуговой разряд в аналитическом промежутке D — так, как если бы вместо конденсатора C к нему был подключен источник постоянного тока. Однако в отличие от дуги постоянного тока, по мере разрядки конденсатора и, следовательно, по мере уменьшения напряжения питания к концу полупериода переменного тока напряжение на промежутке D тоже уменьшается до критической величины, при которой дуговой разряд гаснет. Затем происходит изменение полярности питающего напряжения, и процесс повторяется с той лишь разницей, что электроды дуги меняют свою полярность: электрод, который был анодом, станет катодом, а электрод, который был катодом, станет анодом. Стабильность работы генератора в значительной степени определяется стабильностью момен-

та пробоя разрядника активизатора по отношению к началу текущего полупериода сетевого переменного напряжения.

Дугу переменного тока, также как и дугу постоянного тока, используют, главным образом, для качественного и количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб. Стабильность возбуждения спектра в этом источнике света, а следовательно, и воспроизводимость результатов анализа лучше, чем в дуге постоянного тока. По характеру разряда и спектру излучения дуга переменного тока занимает промежуточное положение между дугой постоянного тока и высоковольтной искрой (см. раздел 10.3.3). Температура плазмы дуги переменного тока несколько выше, чем таковая в дуге постоянного тока, поэто-

му в ее излучении присутствуют спектральные линии не только атомов, но и ионов элементов, входящих в состав анализируемой пробы. В то же время из-за прерывистости горения дуги переменного тока температура электродов несколько ниже, чем в дуге постоянного тока, в связи с чем испарение и электродов, и пробы происходит менее интенсивно.

Дуговой плазмотрон. Еще одним вариантом дуговых источников света, применяемых в спектральном анализе, являются плазмотроны — источники света, в которых имеет место электрический разряд в струе газа (обычно в аргоне) с образованием устойчивого плазменного факела. В зависимости от вида электрического питания, факельные плазмотроны делятся на два типа: дуговой плазмотрон постоянного тока, речь о котором пойдет в данном разделе, и высокочастотный плазмотрон, который получил название источника света с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-источника), которому будет посвящен специальный раздел. Среди конструкций плазмотронов первого типа в спектроаналитической практике наибольшее распространение получил двухструйный дуговой плазмотрон, схема которого приведена на рисунке 10.15.

Как видно из рисунка, формирование плазменного факела разряда происходит в результате слияния двух струй аргона. Последние исходят из катодного и анодного блоков, расположенных под определенным углом друг к другу. В образующийся плазменный факел, температура которого в зоне слияния двух потоков аргона составляет ~10000 К, снизу вдувается анализируемая проба. Это может быть либо аэрозоль жидкого образца, либо взвесь мелкодисперсного порошка. Для анализа порошковых проб используются двухструйные плазмотроны высокой мощности (до 15 кВт) с силой разрядного тока 100 А и более. В таких плазмотронах длина плазменного факела может достигать 15 см, что способствует повышению эффективности процессов испарения и атомизации частиц порошковых проб за счет увеличения длины пролета и времени пребывания их в плазме. Кроме того, следует

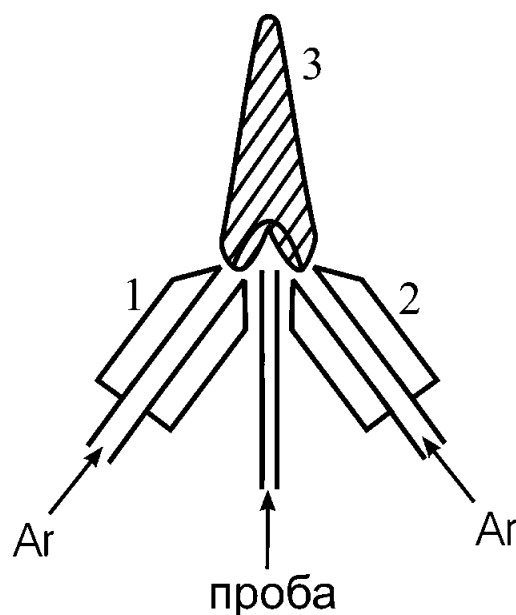


Рис. 10.15

*Двухструйный дуговой плазмотрон
постоянного тока:*

1 — анод, 2 — катод, 3 — факел разряда.

отметить, что в месте слияния плазменных струй, линейная скорость которых достигает 30 м/с при объемной скорости около 5 л/мин, создается область пониженного давления. Поэтому эффективность введения пробы, то есть коэффициент ее использования, в двухструйном плазмотроне весьма высока.

Благодаря высокой температуре плазмы в сочетании с большой протяженностью плазменного факела мощного двухструйного дугового плазмотрона, этот источник света обеспечивает высокоэффективное испарение и атомизацию порошковых образцов, включая образцы тугоплавких материалов. В результате при прямом анализе достигаются пределы обнаружения для многих элементов на уровне $n \cdot 10^{-6}\%$ мас., а диапазон определяемых содержаний по одной и той же аналитической линии составляет не менее трех порядков величины при относительно небольшой случайной погрешности.

10.3.3. ВЫСОКОВОЛЬТНЫЙ ИСКРОВОЙ РАЗРЯД

Этот тип разряда характеризуется более высокой температурой плазмы и особыми условиями перевода анализируемого образца из твердого в газообразное состояние, получившими название электроискровой эрозии. Схема генератора для возбуждения высоковольтной конденсированной искры приведена на рисунке 10.16.

Для электрического пробоя аналитического межэлектродного промежутка F подается переменное напряжение с амплитудным значением 15–20 кВ. На первой стадии искрового разряда, которая длится 10^{-8} – 10^{-7} с, между электродами формируется плазменный канал, поперечное сечение которого составляет 0,03–0,1 мм². Температура плазмы пробойного канала достигает 50000 К благодаря очень высокой плотности тока (до 10^5 А/см²). В момент пробоя из электрода, который в этот момент является катодом и подвергается кратковременной, но очень мощной бомбардировке положительными ионами из плазмы пробойного канала, происходит выброс вещества в виде плазменного факела, содержащего не только атомы, молекулы, ионы, но и микрочастицы металла, из которого изготовлен катод. Этот процесс получил название «электроискровая эрозия металлов». Поскольку распространение плазменного факела в межэлектродный промежуток происходит не мгновенно, то излучение искры в стадии пробоя состоит, главным образом, из спектральных линий и молекулярных полос атмосферных газов. Вторая стадия искрового разряда носит колебательный характер и длится приблизительно 10^{-4} с. В этот отрезок времени происходит от 5 до 50 затухающих колебаний разрядного тока в контуре L, C, F (см. рис. 10.16). Разряд в колебательной стадии происхо-

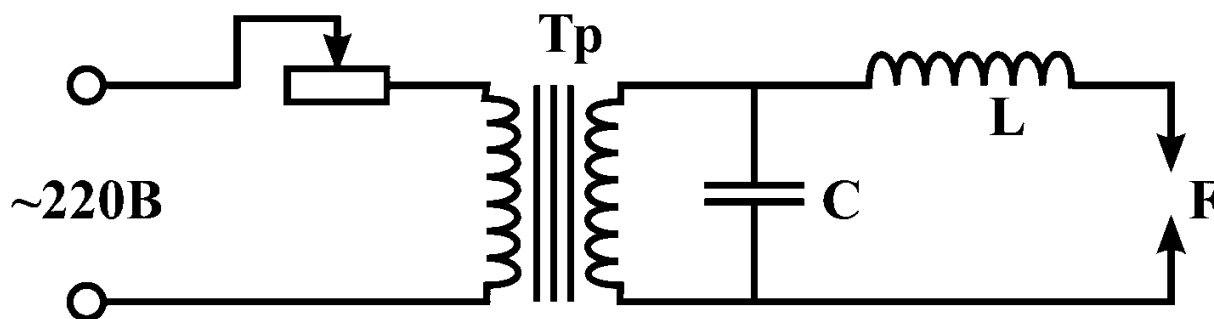


Рис. 10.16

Схема генератора высоковольтной конденсированной искры

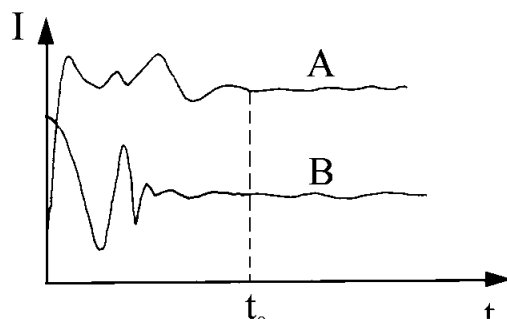


Рис. 10.17

Кривые обыскривания

дит по трассе пробойного канала и представляет собой высокочастотный разряд на аналитическом промежутке. Во время протекания этой стадии разряда расширяющийся факел, образовавшийся в результате электроискровой эрозии, заполняет межэлектродный промежуток. При этом температура собственно факельной плазмы относительно невысока и составляет около 2000–3000 К. Поэтому аналитически важный процесс возбуждения и излучения спектральных линий элементов пробы происходит в зоне пересечения факела с пробойным каналом, температура плазмы которого в колебательной стадии составляет около 12000 К. Эта температура и характеризует условия возбуждения спектра в высоковольтной искре. Под воздействием электроискровой эрозии на поверхности металлических электродов происходят физико-химические процессы, в результате которых химический и фазовый состав поверхностного слоя электродов существенно изменяется в первые секунды (или десятки секунд) горения искрового разряда. В это время изменяются и интенсивности спектральных линий элементов, входящих в состав анализируемого образца. Интервал времени, в течение которого происходит изменение и стабилизация интенсивностей спектральных линий, называется временем обыскривания, а зависимости, представленные на рисунке 10.17, — кривыми обыскривания анализируемого образца.

Регистрация спектра анализируемого образца, как правило, производится по истечении времени t_0 , когда интенсивности спектральных линий перестают изменяться во времени. Значительное влияние на вид кривых обыскривания и, в конеч-

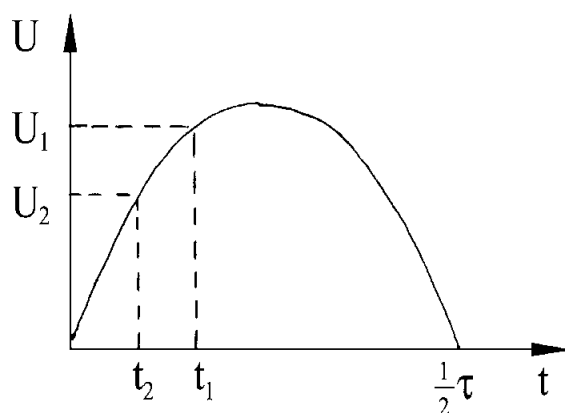


Рис. 10.18

Взаимосвязь между напряжением U и моментом пробоя t искрового промежутка (τ — период переменного напряжения питания)

ном счете, на воспроизводимость результатов анализа оказывают качество и идентичность обработки электродов-проб и электродов-стандартных образцов перед возбуждением их спектров, так как от формы и состояния поверхности электродов зависит величина мощности, которая вводится в плазму искрового разряда. Они же определяют напряжение пробоя в каждый полупериод переменного напряжения. Например, если в процессе горения искрового разряда шероховатость поверхности электродов существенно увеличится в результате электроискровой эрозии, то напряжение пробоя (при том же расстоянии между электродами) уменьшится с U_1 до U_2 (см. рис. 10.18).

При этом соответствующим образом изменится и момент пробоя межэлектродного промежутка: с t_1 до t_2 . В результате этого электрическая энергия $W = CU^2/2$, накопленная к моменту пробоя t_2 на конденсаторе C и отдаваемая им в плазму разряда, будет меньше, чем накопленная к моменту t_1 . А это означает, что в процессе горения искрового разряда самопроизвольно будет изменяться (в данном случае уменьшаться) температура плазмы и, следовательно, будут изменяться условия возбуждения спектра анализируемого образца. Рассмотренный выше искровой разряд получил название «неуправляемая, или нестабилизированная, искра». Для стабилизации энергии, вводимой в искровой разряд, независимо от состояния поверхности электродов аналитического промежутка F применяют различные устройства, с помощью которых можно строго задавать либо напряжение, при котором будет происходить пробой промежутка F , либо момент пробоя в каждый полупериод переменного напряжения питания.

Высоковольтный искровой разряд в качестве источника света в АЭСА наиболее часто применяется для атомно-эмиссионного спектрального анализа монолитных металлических образцов (стали, сплавы, чугуны).

10.3.4. ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД ПОСТОЯННОГО ТОКА

Тлеющий разряд создается в герметизированной разрядной трубке между анодом и катодом при пониженном давлении (0,1–10 торр) заполняющего трубку газа, в качестве которого в атомном спектральном анализе обычно используется аргон или неон. Необходимая для горения разряда разность потенциалов между электродами составляет от нескольких сотен вольт до нескольких киловольт, а сила тока — от единиц до нескольких сотен миллиампер.

На рисунке 10.19 изображены характерные области тлеющего разряда и соответствующее им распределение электрического потенциала по длине разрядной трубки от катода до анода. Непосредственно у поверхности катода расположено темное прикатодное пространство (ТПП), в котором не происходит возбуждения атомных частиц и, как следствие, отсутствует излучение света. Толщина этого несветящегося слоя разряда определяется длиной свободного пробега электронов, эмитированных катодом, и составляет ~0,1 мм. Напряженность электрического поля в области ТПП достаточно велика, так как до 80% разности потенциалов между анодом и катодом приходится именно на эту область тлеющего разряда. Далее в направлении к аноду находится область отрицательного тлеющего свечения (ОТС), где получившие в ТПП значительную скорость электроны весьма эффективно производят ионизацию и возбуждение атомов и молекул газа, заполняющего разрядную трубку. Толщина этой области разряда составляет несколько миллиметров, на протяжении которых происходит очень незначительное измене-

ние потенциала плазмы. В следующем слое, который носит название темного фарадеева пространства, также как и в ТПП, отсутствует свечение газа. Далее следует положительный столб тлеющего разряда, который простирается практически до анода и при соответствующем межэлектродном расстоянии может иметь длину более метра. В непосредственной близости к аноду расположен прианодный светящийся слой, обусловленный повышенной концентрацией электронов, в связи с чем у поверхности анода имеет место небольшой скачок потенциалов. При уменьшении расстояния между анодом и катодом длина положительного столба тоже будет уменьшаться вплоть

до его исчезновения, когда расстояние между анодом и катодом будет вмещать лишь ТПП, ОТС и фарадеево пространство. При дальнейшем уменьшении межэлектродного расстояния тлеющий разряд погаснет. Таким образом, тлеющий разряд существует до тех пор, пока существует область отрицательного тлеющего свечения, которая является его неотъемлемой частью. В большинстве источников света с тлеющим разрядом, применяемых для атомного спектрального анализа, положительный столб отсутствует. Поэтому возбуждение и излучение спектра в них происходит в области отрицательного тлеющего свечения, плазма которого термодинамически неравновесна из-за присутствия в ней высокоэнергетичных электронов. Если газовая температура плазмы ОТС (то есть температура атомов, ионов и молекул) составляет обычно 400–800 К, то температура электронов в плазме ОТС достигает 8000–10000 К. Наличие электронов, имеющих столь высокую кинетическую энергию, обусловлено эмиссией электронов из катода при бомбардировке его поверхности положительными ионами. Эти электроны попадают в ТПП и, благодаря высокой напряженности электрического поля в нем, разгоняются до весьма значительной скорости, приобретая кинетическую энергию, соответствующую указанной выше электронной температуре.

Важной особенностью тлеющего разряда является процесс катодного распыления, происходящий при бомбардировке поверхности катода положительными ионами инертного газа, вылетающими из плазмы ОТС в сторону катода (рис. 10.20).

Эти ионы попадают в область ТПП, разгоняются в его электрическом поле до энергий ~100 эВ и бомбардируют поверхность катода. При соударении с поверхностью импульс движения каждого бомбардирующего иона передается поверхностному слою материала катода, в результате чего возникают так называемые каскадные (ветвящиеся) соударения, происходящие по узлам кристаллической решетки. В некоторых ветвях этих столкновений возникают импульсы отдачи, которые выходят во внешний атомный слой. Если величина такого импульса движения, приходящего к одному из поверхностных атомов, достаточна для его отрыва от решетки, то он покидает поверхность катода и попадает вначале в ТПП, а затем — в плазму ОТС. Эффективность рассмотренного процесса определяется ко-

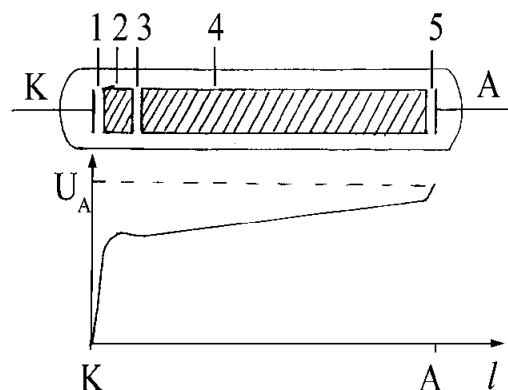


Рис. 10.19

Основные зоны тлеющего разряда и распределение потенциала плазмы между катодом и анодом:

1 — темное прикатодное пространство (ТПП); 2 — отрицательное тлеющее свечение (ОТС); 3 — темное фарадеево пространство; 4 — положительный столб; 5 — прианодный слой.

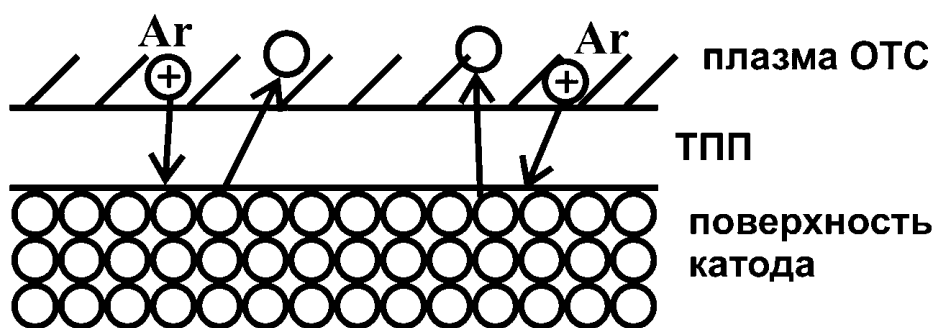


Рис. 10.20

Схема процесса катодного распыления

эффицентом катодного распыления, который может достигать 0,1 атом/ион. Таким образом, для возбуждения спектра какого-либо электропроводного материала в тлеющем разряде постоянного тока необходимо, чтобы катод разрядной трубки был изготовлен из этого материала. К настоящему времени разработан целый ряд источников возбуждения различных конструкций, в которых реализуется тлеющий разряд постоянного тока. К их числу относятся: лампа Грима, высокочастотная шариковая лампа и, наконец, лапа с полым катодом. Сведения о двух первых источниках можно найти в специальных изданиях, посвященных атомному спектральному анализу, а третий источник заслуживает особого внимания как постоянный элемент конструкций ААС-анализаторов.

Лампа с полым катодом (ЛПК). В конструкции этого источника света с тлеющим разрядом реализуется вариант, когда катод разрядной трубки имеет форму полуоткрытого полого цилиндра (рис. 10.21).

Отрицательное тлеющее свечение находится внутри цилиндрической полости. Кольцевой анод располагается на расстоянии около 1 см от открытого торца полости катода. Излучение наблюдается через кварцевое окно на торце разрядной трубки напротив катодной полости. Наиболее широкое применение этот тип тлеющего разряда получил в атомно-абсорбционном спектральном анализе как источник света, излучающий (наряду с множеством других спектральных линий) аналитическую линию определяемого элемента, по поглощению которой определяется концентрация последнего.

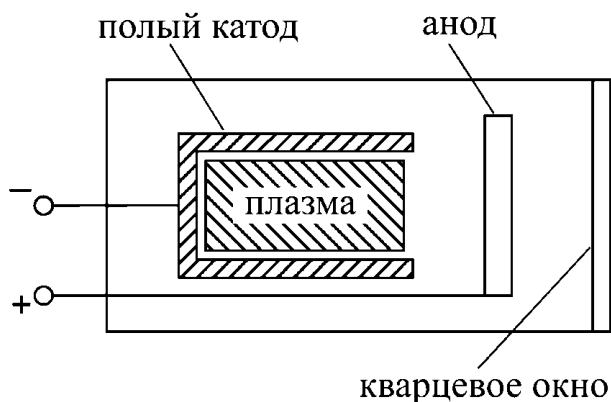


Рис. 10.21

Разрядная трубка с полым катодом

Для того, чтобы интенсивность излучения аналитической линии была наибольшей, полый катод изготавливают из того металла, который подлежит определению в анализируемой пробе. Тлеющий разряд в полым катодом отличается от разряда в источнике света с плоским катодом более мощным возбуждением спектральных линий, что обусловлено явлением, которое носит название «эффект полого катода».

Высокочастотная шариковая лампа. Последний из широкораспро-

страненных источников света с тлеющим разрядом — высокочастотная шариковая лампа. В этом источнике, представляющем собой кварцевую газоразрядную трубку сферической формы, горит безэлектродный высокочастотный тлеющий разряд. Этот источник света получил название «высокочастотная безэлектродная шариковая лампа» и представляет собой герметичную тонкостенную кварцевую сферу диаметром не более 2 см, заполненную аргоном. При изготовлении шариковой лампы внутренний объем сферы вакуумируется и туда помещается несколько десятков микрограммов того элемента, для атомно-абсорбционного определения которого предназначена изготавливаемая лампа. Затем производится заполнение лампы аргоном до давления в несколько торр, после чего лампа отпаивается от вакуумной системы. Соответствующий элемент вводится внутрь сферической полости либо в виде монолитной частицы, либо путем его вакуумного напыления на внутреннюю поверхность сферы. Электрическое питание осуществляется высокочастотным генератором с рабочей частотой порядка 10^8 Гц через выходной индуктор в виде двухвитковой спирали. В этом разряде также имеет место явление распыления, но не материала катода, а внутренней поверхности сферы (то есть кварца) и того компонента, который находится на этой поверхности (то есть введенного в лампу металла). Так же как и в лампах с полым катодом, эффективность распыления и возбуждения спектра в шариковых лампах можно изменять, изменяя величину высокочастотного разрядного тока, протекающего через нее.

Безэлектродные шариковые лампы применяются для возбуждения спектра тех элементов, для которых изготовление ламп с полым катодом, обладающих достаточной для атомно-абсорбционного анализа интенсивностью спектра, либо невозможно, либо весьма затруднительно. К числу таких элементов относятся калий, натрий, цезий, мышьяк, сурьма, селен, теллур, ртуть. Однако эти лампы могут успешно применяться и для атомно-абсорбционного определения таких легколетучих элементов, как таллий, цинк, кадмий, индий, висмут, свинец, олово и др., практически не уступая по своим спектральным характеристикам лампам с полым катодом для этих элементов.

10.3.5. ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННАЯ ПЛАЗМА

Плазмотрон, представляющий собой высокочастотный, индуктивно-связанный разряд в потоке аргона при атмосферном давлении, получил название «индуктивно-связанная плазма», или сокращенно ИСП (от англ. *Inductively Coupled Plasma* — *ICP*). Важной особенностью ИСП является отсутствие электродов, соприкасающихся с плазмой разряда. Благодаря этому исключается возможность попадания в плазму атомов материала электродов и появление в регистрируемом спектре их спектральных линий. Несмотря на то, что ИСП является открытым источником света, атомизация пробы, возбуждение атомов и излучение ими спектральных линий происходит в аргоновой плазме без контакта с воздушной атмосферой.

Схема горелки ИСП-источника света, состоящая из трех спаянных концентрических кварцевых трубок, изображена на рисунке 10.22.

Наружная трубка 1 с внутренним диаметром 18 мм верхней частью находится внутри выходного, в данном случае трехвиткового, индуктора 4 высокочастотного генератора. Наиболее распространенными и, по-видимому, оптимальными для

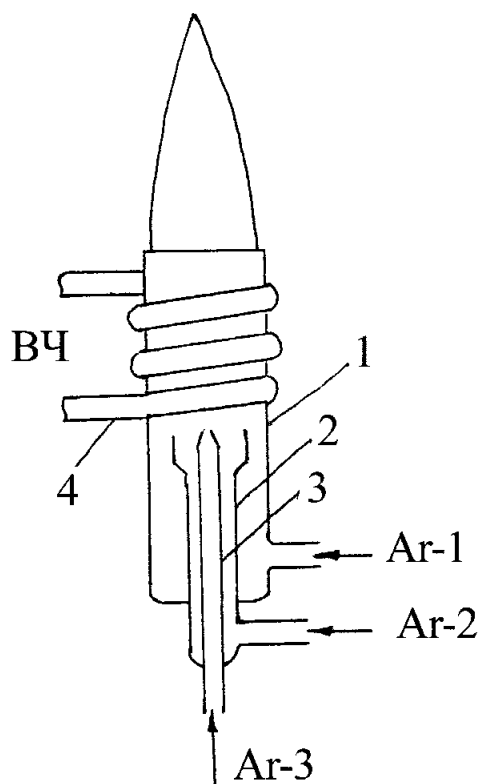


Рис. 10.22
Горелка ИСП-источника света (горелка Фассела)

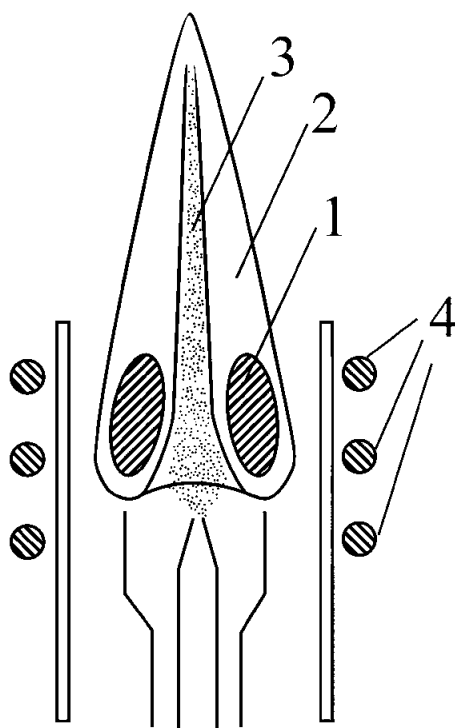


Рис. 10.23
Основные зоны факела ИСП-источника света:
1 — плазменный тороид; 2 — «горячий» кольцевой конус; 3 — «холодный» осевой канал; 4 — вилки индуктора.

спектроаналитических целей являются генераторы ВЧ-электрического поля с частотой 27 или 41 МГц, обладающие выходной мощностью 1–3 кВт. Плазмообразующий поток аргона поступает в среднюю трубку 2 и, попадая в зону индуктора, образует собственно факел разряда, выходящий из горелки наружу. По внутренней трубке 3 другим потоком аргона подается аэрозоль анализируемой жидкой пробы. Для создания аэрозоля применяются распылители, аналогичные тем, которые используются в пламенном источнике света. Во внешнюю трубку 1 со скоростью 15–20 л/мин подается охлаждающий поток аргона. Его расход существенно превышает расход рабочего (1–2 л/мин) и пробоподающего (0,5–1 л/мин) потоков. Он необходим для охлаждения внешней трубки горелки, являясь теплоразделительным буфером между плазмой и внутренней поверхностью этой трубки.

Характерной особенностью ИСП является пространственная температурная неоднородность плазменного факела, выражающаяся в немонотонном распределении температуры как по радиусу, так и по его высоте (рис. 10.23).

Наибольшей температурой, ~10 000 К, обладает плазменный тороид 1, находящийся в зоне индуктора, где собственно происходит образование плазмы и передача ей электромагнитной энергии от ВЧ-генератора. За счет потока аргона плазма тороида выдувается из горелки вверх и образует над ней плазменный конус 2, температура которого по мере удаления вверх от индуктора уменьшается. Противоположная картина изменения температуры наблюдается в осевой области плазменного факела, куда через внутреннюю трубку продувается поток аргона с аэрозолем пробы. Здесь температура плазмы по направлению вверх

увеличивается от ~2000 К внутри индуктора до ~6000 К на высоте 15–20 мм над верхним витком индуктора. В качестве аналитической зоны излучения ИСП используется область плазмы, расположенная на расстоянии от 5 до 25 мм над верхним торцом горелки. Таким образом, приосевая область плазменного факела, куда поступает проба и где происходит ее атомизация, возбуждение и излучение спектра, окружена плазмой, имеющей более высокую температуру.

Рассмотренная особенность распределения температуры по объему плазменного факела ИСП в совокупности с достаточно высокой температурой плазмы в аналитической области в значительной степени обуславливает весьма низкие пределы обнаружения элементов ($\sim 10^{-6}$ г/л) и широкий диапазон определяемых содержаний (4–5 порядков величины). При этом используется единый для одной аналитической линии градуировочный график.

Специфической особенностью ИСП-источника является тот факт, что для его стабильной работы требуется весьма большой расход аргона: стандартный 40-литровый баллон высокочистого аргона с начальным давлением 100 атмосфер опустошается приблизительно за 8 часов непрерывной работы ИСП-источника. Однако именно благодаря такому большому расходу аргона анализируемая проба, вводимая в плазму, не оказывает заметного влияния на термодинамические параметры последней: они определяются только рабочим газом, то есть аргоном. В связи с этим в ИСП в существенно меньшей степени по сравнению, например, с дугой или искрой проявляются, а иногда и вовсе отсутствуют, матричные и межэлементные влияния на интенсивность аналитических линий определяемых элементов.

ИСП является высокостабильным источником света. Градуировочные графики, как правило, остаются неизменными в течение всего рабочего дня.

Важнейшим достоинством АЭСА с ИСП является высокая скорость выполнения анализов в сочетании с их многоэлементностью. Как правило, выполнение анализа одной пробы на 30–40 элементов на ИСП-спектрометре с компьютерным управлением производится за 1–2 минуты, включая время промывки распылительного устройства дистиллированной водой. При этом вся процедура выполнения анализа может быть автоматизирована настолько, что в течение нескольких часов прибор без вмешательства оператора будет производить измерения концентраций элементов в пробах в соответствии с заданной ему программой.

ИСП-источник предназначен для атомно-эмиссионного спектрального анализа жидких проб. Для анализа металлов, сплавов, геологических проб, объектов окружающей среды, пищевых продуктов, органических веществ и биологических объектов требуется предварительная подготовка пробы, обеспечивающая ее перевод в жидкое состояние, которое позволяло бы вводить пробу в факел ИСП с помощью распылительного устройства.

В настоящее время для предварительной пробоподготовки самых разнообразных объектов к анализу в ИСП успешно используются технологии автоклавного и микроволнового разложения (см. т. 3). Однако существуют и специальные способы введения в ИСП твердотельных проб. Например, анализ монолитных электропроводных проб можно производить после предварительного электроискрового пробоотбора в специальной камере при включении анализируемого образца в качестве одного из электродов и транспортирования образующегося аэрозоля в осевую зону горелки потоком аргона.

10.3.6. ЛАЗЕРЫ И КОМБИНИРОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ СВЕТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) зародилась в начале 1960-х годов. Уже первые эксперименты с лазерами показали, что импульсное лазерное излучение может формировать плазму малых размеров в воздухе. Использование излучения этой плазмы для АЭС казалось чрезвычайно привлекательным и перспективным.

Однако в период с 1960 по 1980 г. аналитические возможности лазерной плазмы были настолько ограниченными по сравнению с возможностью плазмы классического разряда, что ее применение ограничилось лишь экстрагированием вещества исследуемого объекта с последующим возбуждением его атомного спектра в каком-либо источнике света с классической газоразрядной плазмой.

В самостоятельный современный аналитический метод ЛАЭС превратилась в конце XX — начале XXI столетия.

В зарубежной литературе для обозначения ЛАЭС используется следующая аббревиатура: *LIBS* — *laser induced breakdown spectroscopy*; *LIPS* — *laser induced plasm spectroscopy*; *LAOES* — *laser ablation optical emission spectroscopy*.

В целом лазер является уникальным источником света, и по характеристикам своего излучения (мощность, направленность, пространственная и временная когерентность, возможность плавной перестройки частоты генерации и др.) существенно отличается от всех рассмотренных выше источников. Принцип действия лазера основан на явлении усиления потока света определенной длины волны за счет индуцированной этим потоком света эмиссии излучения активным веществом.

Необходимыми элементами лазера, или оптического квантового генератора, являются (рис. 10.24):

- › система оптической накачки, с помощью которой производится активизация рабочего вещества;
- › рабочее вещество, которое после накачки становится оптически активной средой;
- › оптический резонатор, представляющий собой два параллельно расположенных друг напротив друга зеркала, одно из которых — полупрозрачное. Расстояние между зеркалами резонатора устанавливается равным целому числу длин волн генерируемого лазером излучения.

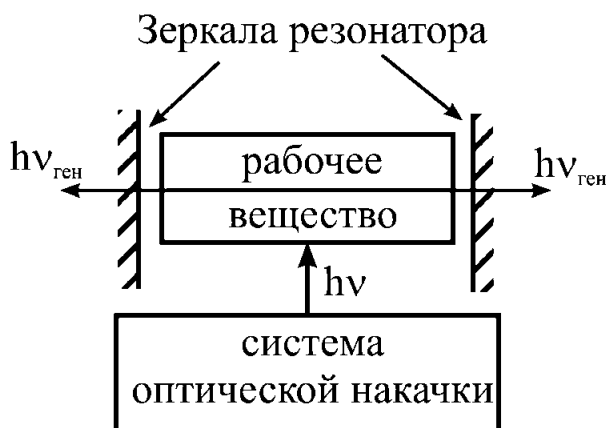


Рис. 10.24

Схема оптического квантового генератора — лазера

Интенсивность индуцированной эмиссии излучения с частотой ν_{ki} , как известно (см. 10.1.2), равна произведению объемной плотности внешнего излучения $\rho(\nu_{ki})$ на вероятность индуцированного эмиссионного перехода B_{ki} и на концентрацию частиц N_k , находящихся в соответствующем (k -м) возбужденном состоянии.

В зависимости от природы рабочего вещества лазеры классифицируют на газовые, жидкостные, твердотельные и полупроводниковые.

Механизм возникновения лазерного излучения можно рассмотреть на при-

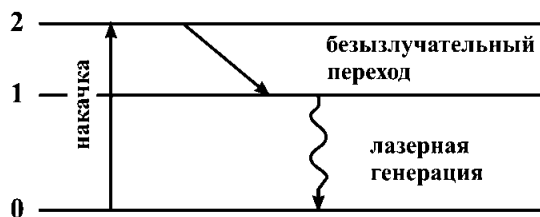


Рис. 10.25

Трехуровневая схема накачки рубинового лазера

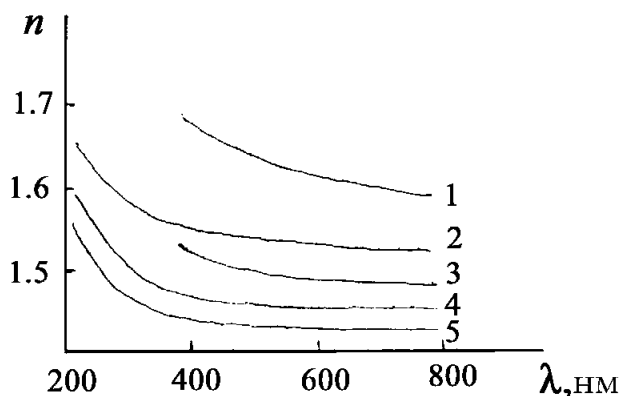


Рис. 10.26

Дисперсионные кривые для некоторых оптических материалов:

1 — стекло ТФ-1; 2 — кварц кристаллический; 3 — стекло К-8; 4 — кварц плавный; 5 — флюорит.

мере твердотельного лазера, в котором рабочим веществом является монокристалл рубина, представляющий собой монокристалл Al_2O_3 с примесью $\sim 0,05\%$ ионов хрома Cr^{3+} . Эти ионы, собственно, и становятся оптически активными при воздействии на них вспышки мощной импульсной лампы, используемой в качестве системы накачки. Излучение этой лампы переводит ионы хрома из основного состояния 0 в возбужденное состояние 2, как показано на рисунке 10.25.

Из состояния 2, время жизни которого мало и составляет $\sim 10^{-7}$ с, происходит либо спонтанный переход с излучением фотона обратно в состояние 0, либо безызлучательный переход на уровень 1 с передачей энергии кристаллической решетке рубина. В последнем случае ион Cr^{3+} оказывается в энергетическом состоянии 1, с которого спонтанный излучательный переход $1 \rightarrow 0$ запрещен правилами отбора (см. 10.1.1). Возбужденные энергетические состояния, с которых правилами отбора запрещены спонтанные переходы, называются метастабильными и отличаются большим временем жизни. В данном случае (для Cr^{3+}) время жизни метастабильного состояния 1 составляет $\sim 10^{-3}$ с. Благодаря этому, во время вспышки импульсной лампы концентрация ионов хрома в возбужденном состоянии 1, которое заселяется по схеме переходов $0 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, оказывается существенно больше той, которая должна быть по закону Больцмана в условиях термодинамического равновесия. Находясь в таком состоянии, которое называется инверсной заселенностью, ионы хрома и представляют собой оптически активную среду, способную усиливать, а не поглощать проходящее через нее излучение с частотой $\nu_{10} = E_{10}/h$ за счет индуцированной эмиссии излучения такой же частоты.

Таким образом, проходящие через монокристалл оптически активированного рубина лучи света с частотой ν_{10} будут усиливаться (то есть будут увеличиваться их интенсивности). При этом, чем длиннее путь луча в монокристалле, тем большее усиление интенсивности он получит. Поскольку изготавливать очень длинные монокристаллы рубина весьма сложно, изготавливают сравнительно небольшие цилиндрические монокристаллы длиной до нескольких десятков сантиметров со строго параллельными друг другу плоскими полированными торцами, которые покрывают тонким металлическим слоем.

В результате эти торцы становятся полупрозрачными зеркалами оптического резонатора (см. рис. 10.26), который выделяет из всех возможных направлений

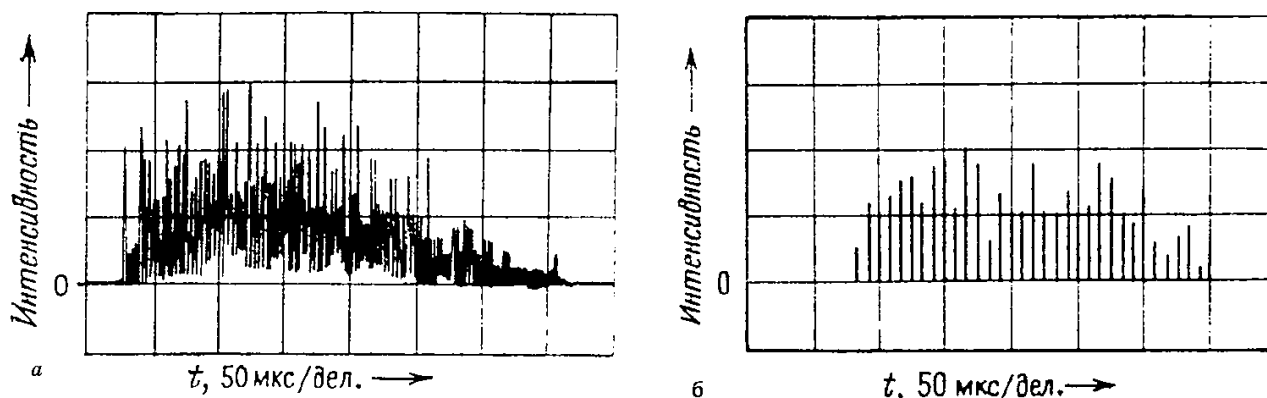


Рис. 10.27

Выходная мощность излучения твердотельного лазера:
в режиме свободной модуляции (а); в режиме модулированной добротности (б) (масштаб по оси ординат уменьшен в 10 раз по сравнению с рис. 10.27а).

одно, перпендикулярное поверхности зеркал. Только в этом направлении лучи света с длиной волны $\lambda_{10} = c/v_{10}$, многократно отражаясь от зеркал резонатора, при многократном прохождении (туда и обратно) монокристалла рубина испытывают максимально возможное усиление и выходят наружу через полупрозрачные зеркала в виде практически параллельных пучков света, которые собственно и являются генерируемыми лазерными лучами. Если одно из зеркал резонатора сделать непрозрачным, то лазер будет генерировать один луч. Лучи света, которые падают не перпендикулярно на поверхности зеркал, имеют значительно меньшее число проходов через монокристалл и, следовательно, испытывают значительно меньшее усиление интенсивности, и выходят из резонатора под различными углами к направлению генерации.

В рассмотренной схеме работы рубинового лазера за время одной световой вспышки импульсной лампы ($\sim 10^{-3}$ с) происходит многократное насыщение (за счет схемы переходов $0 \rightarrow 2 \rightarrow 1$) и опустошение (за счет индуцированного перехода $1 \rightarrow 0$) уровня 1. В результате реализуется так называемый пиковый режим генерации лазерного излучения, когда за одну вспышку импульсной лампы лазер излучает до тысячи импульсов света с длиной волны 694,3 нм (см. рис. 10.27а).

Наиболее важной для аналитической практики является такая характеристика работы лазера, как режим генерации излучения. В этом плане они подразделяются на лазеры с непрерывной генерацией и лазеры с импульсной генерацией излучения. Каждый из этих режимов имеет оптимальную область применения в аналитике. При этом импульсный режим реализуется в двух вариантах, имеющих также свои области оптимального применения в аналитике. Последнее обусловлено тем, что обычно импульсный режим генерации обусловлен импульсным режимом возбуждения, но может быть связан с условиями генерации. Это означает, что если не приняты специальные меры, то в режиме импульсного возбуждения реализуется так называемый режим свободной генерации, при котором процесс генерации развивается так, как сказано выше. Особый практический интерес представляет режим, реализуемый в условиях модуляции добротности резонатора (оптический резонатор, как и любой другой, характеризуется своей добротностью). В этих условиях получают режим, называемый режимом модуляции добротности, обеспечивающий возможность формирования гигантских импульсов. В этих условиях длительность импульса варьируется в пределах от 20 до 50 нс, энергия — от долей до сотен джоулей.

Модуляция добротности резонатора осуществляется следующим образом. Перед импульсом возбуждения лазера закрывается полупрозрачное зеркало резонатора специальным оптическим затвором, нарушая тем самым положительную обратную связь. В этих условиях генерация невозможна, и поэтому включение импульса накачки приводит к монотонному нарастанию инверсии в активной среде лазера. Открыв затвор в конце импульса возбуждения, то есть включая механизм обратной связи, создают условия быстрого развития генерации, которая реализуется в виде короткого мощного (гигантского) импульса. Длительность таких импульсов и их энергия зависят от скорости открытия затвора и свойств активной среды.

Модуляция осуществляется различными способами. Это, например, метод вращающегося зеркала или призмы, устанавливаемых перед выходным зеркалом, ячейка Керра или Поккельса, акусто-оптический модулятор, метод насыщающегося красителя.

На рисунке 10.27а показана временная развертка импульса лазера, работающего в режиме свободной генерации. Аналогичная развертка импульса лазера, работающего в режиме модуляции добротности резонатора, показана на рисунке 10.27б. Как видно, во втором случае наблюдается эквидистантность распределения микроимпульсов во временной шкале.

В целом наибольшую мощность светового потока, от 10^4 до 10^9 Вт, дают импульсные лазеры. Лазеры с непрерывной генерацией имеют мощность излучения от 10^{-3} до 10^3 Вт. Излучаемый большинством лазеров (за исключением полупроводниковых) световой пучок имеет весьма малый угол расхождения (около 1 угловой минуты). В атомно-эмиссионном спектральном анализе лазеры используются для испарения, атомизации (при необходимости — и для одновременного возбуждения спектра анализируемых твердых образцов).

В настоящее время импульсные лазеры широко применяются для точечного микроанализа химического состава поверхностей самых разнообразных материалов.

При падении мощного лазерного излучения на анализируемую поверхность в результате ее сильного локального разогрева образуется плазменный факел, содержащий испаренное вещество. Температура плазмы факела зависит, прежде всего, от мощности светового пучка, от его длительности и от отражающей способности анализируемой поверхности.

В результате выброса факела на поверхности пробы образуется кратер, размеры которого (5–200 мкм в диаметре и 1–10 мкм глубиной) также зависят от параметров лазерного излучения. Если температура плазмы факела достаточно высока, то излучение атомов и ионов пробы, находящихся в этом факеле, может непосредственно использоваться для регистрации спектра и измерения интенсивностей спектральных линий. Такой источник света, получивший название «лазерная искра», отличается тем, что в нем отсутствуют электроды. Если же температура плазмы факела невысока, то лазерное излучение используется лишь для испарения пробы с одновременным перенесением ее конденсата, например, на торец подставного угольного электрода, который помещается у поверхности пробы в месте образования факела. После чего электрод с конденсатом пробы устанавливается в штатив дугового или искрового разряда, где производится возбуждение его спектра.

Жидкостные лазеры с перестраиваемой длиной волны генерируемого излучения применяются в атомно-флуоресцентном спектральном анализе. В этом случае

высокомонохроматичное лазерное излучение используется для перевода атомов определяемого элемента в строго определенное возбужденное состояние, то есть реализуется процесс селективного возбуждения. Благодаря большой мощности лазерного излучения заселенность возбужденного состояния атомов может достигать своего насыщения, в результате чего интенсивность флуоресценции достигает максимального значения и перестает зависеть от мощности возбуждающего лазерного излучения. Этот метод получил название лазерного атомно-флуоресцентного спектрального анализа.

10.4. СПЕЦИФИКА РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

10.4.1. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Применение атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа веществ и материалов основано на зависимости интенсивности I спектральных линий элемента от концентрации атомов этого элемента N в плазме источника света. Эта зависимость, которая носит название «кривая роста», приведена на рисунке 10.28.

При малых концентрациях атомов (участок 1) имеет место прямо пропорциональная зависимость. При увеличении концентрации атомов в источнике света возрастает оптическая плотность плазмы для данной спектральной линии, в результате чего начинает проявляться самопоглощение этой спектральной линии, которое и ведет к замедлению роста ее интенсивности (участок 2). При дальнейшем увеличении N самопоглощение спектральной линии становится настолько сильным, что рост интенсивности прекращается вовсе (участок 3). При этом кривая роста для каждой спектральной линии индивидуальна.

Наряду с процессами, протекающими в плазме газового разряда в источнике света, важными в отношении функциональной связи между содержанием элемента в анализируемой пробе и интенсивностью его аналитической линии являются процессы поступления атомов определяемого элемента из пробы в зону разряда и ухода из нее. С учетом конкуренции этих процессов в 1930-х годах Б. Ломакин и Г. Шайбе предложили эмпирически установленное уравнение связи между концентрацией элемента C в анализируемой пробе и интенсивностью спектральной

аналитической линии I , излучаемой его атомами в том или ином источнике излучения:

$$I = aC^b.$$

Это уравнение включает два эмпирических коэффициента a и b и позволяет достаточно хорошо описывать всю совокупность процессов, происходящих в любом источнике света, без их детализации при условии удовлетворительной воспроизводимости этих процессов в пространстве и во времени. Приведенное

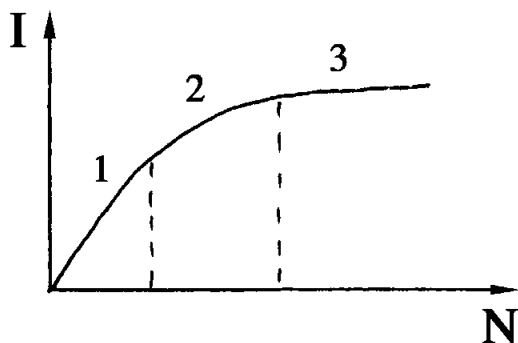


Рис. 10.28

Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации атомов в плазме источника света

соотношение носит название **формулы Ломакина — Шайбе**. Его принято считать основополагающим для атомно-эмиссионного спектрального анализа. При этом параметр a трактуется как коэффициент, характеризующий условия возбуждения в источнике света, а $a \cdot b = f(C)$ есть убывающая функция концентрации C . Диапазон изменения b — от $b \approx 1$ при очень малых C до $b \approx 0$ при очень больших C (в этих условиях I перестает зависеть от C и спектральный анализ становится невозможным).

Первой из решаемых АЭСА задач является качественный анализ — определение элементного состава пробы с ориентировочной оценкой концентраций.

Можно выделить три типа задач такого рода:

- › общий качественный анализ, позволяющий определить элементный состав пробы;
- › частный качественный анализ, с помощью которого устанавливается присутствие или отсутствие в данной пробе одного или нескольких априори предполагаемых в ее составе элементов;
- › качественный анализ следов элементов, позволяющий обнаружить наличие в малых концентрациях ($< 10^{-2}$ % масс.) загрязняющих или примесных элементов в пробе анализируемого материала.

При отсутствии альтернативы для выполнения качественного спектрального анализа обычно используется спектрограф с фотографической регистрацией спектра и дуговой разряд в качестве источника света. В силу того, что спектр излучения дугового разряда достаточно хорошо изучен, опытный спектроаналитик с помощью специальных таблиц спектральных линий и планшетов атласа спектра железа может установить наличие или отсутствие того или иного элемента по наиболее интенсивным линиям в сфотографированном спектре. В том случае, когда спектр зарегистрирован с помощью фотодиодной линейки, процедура нахождения характеристических линий элементов существенно упрощается, а при наличии соответствующего программного обеспечения — производится в автоматическом режиме.

В отличие от качественного анализа, количественный АЭСА предполагает измерение интенсивностей спектральных линий тем или иным способом, в зависимости от рассмотренных в приложении методов регистрации аналитического сигнала. Независимо от применяемых способов регистрации спектров излучения, для проведения количественного анализа требуются стандартные образцы химического состава для построения градуировочных зависимостей интенсивностей спектральных линий от концентрации для всех определяемых элементов.

Для исключения влияния на результаты анализа неконтролируемых вариаций температуры плазмы в качестве аналитического сигнала в АЭСА используется отношение интенсивностей аналитической линии $I_{\text{ан}}$ определяемого элемента к интенсивности спектральной линии элемента сравнения $I_{\text{ср}}$, которое в соответствии с (10.13) равно:

$$\frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{ср}}} = \frac{N_{\text{ан}} A_{\text{ан}} h \nu_{\text{ан}} \left(\frac{g_k}{g_i} \right)_0 e^{-E_{\text{ан}}/k_B T}}{N_{\text{ср}} A_{\text{ср}} h \nu_{\text{ср}} \left(\frac{g_k}{g_i} \right)_{\text{ср}} e^{-E_{\text{ср}}/k_B T}}. \quad (10.20)$$

Из (10.20) следует, что отношение интенсивностей сравниваемых линий в принципе не должно зависеть от температуры плазмы в том случае, если энергии возбуждения линии сравнения $E_{\text{ср}}$ и аналитической линии $E_{\text{ан}}$ будут близки. Это

является **основным требованием**, предъявляемым при выборе линии сравнения. **Второе требование** — линия сравнения должна принадлежать элементу, потенциал ионизации атомов которого $(E_{\text{ион}})_{\text{ср}}$ близок потенциалу ионизации атомов определяемого элемента $(E_{\text{ион}})_{\text{ан}}$. **Третье требование** — физико-химические свойства соединений элемента сравнения должны быть близки физико-химическим свойствам соединений определяемого элемента в пробе. Например, соединения обоих элементов должны быть либо легко-, либо труднолетучими. **Четвертое требование** предъявляется к длине волны линии сравнения — она не должна сильно отличаться от длины волны аналитической линии. Это требование связано с тем, что все детекторы, применяемые в атомном спектральном анализе, имеют разную чувствительность в разных спектральных диапазонах. При измерении отношения интенсивностей аналитической линии и линии сравнения необходимо, чтобы чувствительности их детектирования были равны. И, наконец, **пятое требование** — концентрация элемента сравнения во всех образцах, используемых для градуировки, должна быть одной и той же и по возможности близкой к концентрации аналита.

Если линия сравнения удовлетворяет всем перечисленным выше требованиям, то выражение (10.20) можно записать в виде:

$$\frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{ср}}} = \frac{a_{\text{ан}} N_{\text{ан}}}{a_{\text{ср}} N_{\text{ср}}}, \quad (10.21)$$

где $a_{\text{ан}}$ и $a_{\text{ср}}$ — коэффициенты, зависящие от атомных констант определяемого элемента и элемента сравнения, соответственно.

На основании выражения (10.21), полагая, что соотношение между концентрацией элемента в плазме и его концентрацией в пробе (в соответствии с трактовкой формулы Ломакина — Шайбе) имеет вид $N \sim C^b$, можно записать:

$$\frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{ср}}} = \frac{a_{\text{ан}} C_{\text{ан}}^b}{a_{\text{ср}} C_{\text{ср}}^b}. \quad (10.22)$$

Показатели степени у концентраций в числителе и знаменателе правой части равенства (10.22) равны одной и той же величине b при выполнении третьего требования, предъявляемого к элементу сравнения. Исходя из равенства $a_{\text{ан}}/a_{\text{ср}} C_{\text{ср}}^b = \alpha$ и учитывая, что α — величина постоянная, после логарифмирования уравнения (10.22) приходим к математическому выражению для градуировочной зависимости в АЭСА:

$$\lg \frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{ср}}} = b \lg C_{\text{ан}} + \lg \alpha. \quad (10.23)$$

В целом атомно-эмиссионный спектральный метод широко применяется для определения содержаний элементов в самых разнообразных природных и антропогенных материалах. Он позволяет анализировать твердые, жидкие и газообразные объекты с целью определения практически всех химических элементов, начиная со щелочных металлов и кончая инертными газами. Возможность одновременного и параллельного определения многих элементов, а также достаточно низкие пределы обнаружения элементов в сочетании с относительной простотой его выполнения и относительно низкой себестоимостью в пересчете на одно элементопределение при выполнении массовых многоэлементных анализов ставят АЭСА в разряд наиболее необходимых для любой аналитической лаборатории, решающей подобные задачи.

10.4.2. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Многообразие схем, условий генерации излучения, а также широкий диапазон значений энергетических и динамических характеристик лазерного излучения позволяет при решении задач элементного анализа использовать лазерное излучение. При этом лазер может быть использован и в качестве источника света с линейчатым спектром в атомно-эмиссионном методе, и в качестве высокоэффективного атомизатора с образованием среды, селективно поглощающей зондирующее излучение для формирования либо сигнала абсорбции, либо сигнала флуоресценции, а также в качестве источника зондирующего излучения в аналитических исследованиях сплошных сред.

При этом использование лазеров в любом из перечисленных вариантов атомного спектрального анализа обладает своей спецификой, обуславливающей формирование новых возможностей в аналитическом исследовании объектов, веществ и материалов.

10.4.2.1. Оптический пробой в газе. Лазерная искра

Во всех случаях начальным процессом, формирующим эмиссионный спектральный аналитический сигнал, является оптический пробой в газе, сопровождающийся образованием лазерной искры. Лазерная искра — это явление оптического пробоя в газе, возникающее в фокальной плоскости линзы, фокусирующей лазерный луч, при плотности мощности не менее 10^{11} Вт/см². Плазма лазерной искры характеризуется высокой температурой ($T \approx 2,5 \cdot 10^5$ К) и плотностью электронов ($n_e \approx 7 \cdot 10^{19}$ см⁻³).

На размеры искры оказывает влияние как состав окружающего газа, так и его давление.

Мощность излучения, необходимая для пробоя, легко достигается с помощью твердотельных лазеров, излучающих импульсы длительностью ~ 10 нс.

Факторы, обеспечивающие оптический пробой. К пробую в газах приводит наличие в окружающем воздухе, а следовательно, и в фокальной плоскости лазерного луча некоторой концентрации свободных электронов. Такие электроны появляются, во-первых, под воздействием космических лучей или естественной радиоактивности. Во-вторых, такие электроны могут появляться под воздействием первых фотонов самого лазерного импульса, высвобождаясь из пылинок, отрицательных ионов (например O_2^-) паров органических веществ. И, в-третьих, — это многофотонная ионизация атомов и молекул атмосферных компонентов.

Особую роль здесь играют многофотонные процессы. Дело в том, что они необходимы для прямой ионизации, например, частиц N_2 и O_2 , при их определении, поскольку их потенциалы ионизации намного превышают энергии обычно используемых фотонов.

Порог пробоя. Как правило, точно установить порог пробоя газа трудно, поскольку он зависит от многих параметров эксперимента, как то: характеристики среды и лазерного импульса.

К настоящему времени проведено большое количество измерений порогов пробоя в различных средах при различных режимах работы лазера.

После пробоя в газе излучающая плазма расширяется по всем направлениям от точки, в которой был осуществлен пробой.

Разработка непрерывного CO_2 -лазера высокой мощности в 1969–1970-х годах сделала возможным формирование непрерывной лазерно-индуцированной плазмы, получившей название «непрерывный оптический разряд». Плазма получена в различных газах при давлениях от 1 до 200 атм с использованием излучения с $\lambda = 10,6$ мкм CO_2 -лазера мощностью ≈ 25 Вт.

Затухание искры. После окончания воздействия импульса (обычно в течение 10 нс) плазма затухает в течение последующих одной или нескольких микросекунд (в зависимости от плотности мощности излучения). В условиях высокого разрежения этот процесс существенно сокращается во времени. Механизм потери энергии включает процессы рекомбинации и излучения.

10.4.2.2. Пробой на поверхности твердой мишени

Зависимость порога пробоя от состояния поверхности твердой мишени. Значение порога пробоя весьма чувствительно к чистоте материала, подготовке его поверхности, ее шероховатости, а также к наличию частиц, удерживаемых на ее поверхности.

Лазерная абляция. При пробое наблюдается выброс вещества мишени на некоторое расстояние от ее поверхности. Оно может быть представлено в виде одиночного или множественного плазменных образований, отделенных от поверхности. Зачастую они частично или полностью экранируют исследуемую поверхность от поглощения падающего излучения. При этом может происходить расплывание или изменение фокусировки луча, а также искажение геометрии лазерного пучка света.

Процесс выброса материала твердой мишени при взаимодействии лазерного излучения с ее поверхностью называют абляцией. Этот процесс широко используется для пробоотбора и пробоподготовки в различных методах анализа веществ и материалов.

Сценарий процесса абляции зависит от многомерной матрицы параметров, включающих свойства материала мишени и характеристики лазерного излучения. Так, например, при плотности энергии лазерного излучения в диапазоне от микроджоулей до миллиджоулей на квадратный сантиметр происходит лишь десорбция атомов или ионов с поверхности без видимых нарушений целостности поверхности мишени.

При более высоких плотностях энергии взаимодействие представляется уже более широким спектром процессов, характер которых может существенно изменяться при переходе от первого импульса к последующим. Это связано с тем, что последующие импульсы лазерного излучения падают уже на расплавленное и конденсированное вещество мишени, состояние поверхности которого может быть отличным по своим физическим характеристикам (например, по отражательной способности).

Кроме того, в условиях высоких плотностей энергии формируется зона поражения поверхности с образованием кратера.

В аналитическом плане важно подчеркнуть, что атомы элементов исходного вещества могут быть испарены селективно. Поэтому осажденный (конденсированный) материал по составу уже не будет соответствовать исходному.

Влияние длительности импульса лазерного излучения на характер поражения поверхности мишени. На характер поражения мишени основное влияние оказывает длительность лазерного импульса.

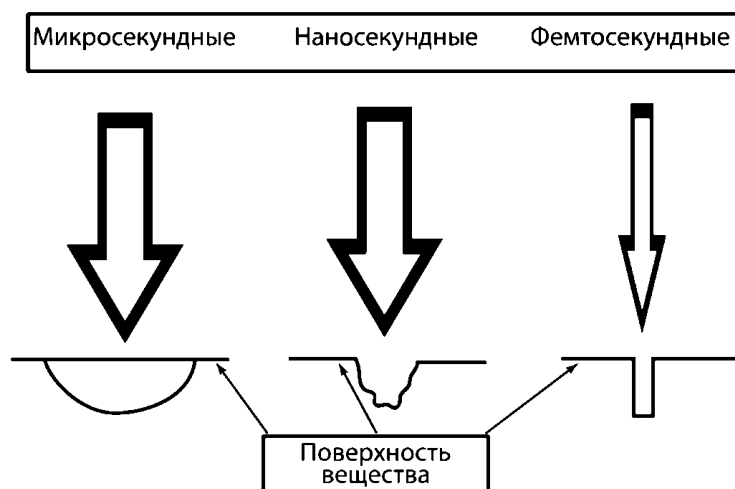


Рис. 10.29

Схема воздействия лазерного излучения различной длительности импульса на твердые поверхности

На рисунке 10.29 показаны результаты взаимодействия поверхности мишени с лазерным излучением различной длительности. Потенциальное преимущество пико- и фемтосекундных импульсов заключается в том, что процессы поглощения и взаимодействия с поверхностью в целом могут быть завершены прежде, чем плазма образуется и сможет поглощать энергию лазерного излучения. Так, при тераваттных мощностях материал поверхности может быть быстро ионизован и выброшен с поверхности уже не термическим путем, а за счет кулоновского взаимодействия (отталкивания). Иными словами, процесс абляции приобретает качественно иной характер.

Скорость абляции. Скорость абляции — это масса вещества мишени, выброшенной за один импульс. Зная плотность мощности лазерного излучения и плотность вещества мишени, можно получить оценку глубины абляции за один импульс. На скорость абляции влияют многие факторы, формирующиеся в эксперименте, а также его параметры. Исследования таких влияний необходимы при разработке аналитических методов с использованием лазерной абляции вещества мишени.

Проблема сохранения состава вещества при его абляции. Из-за различной летучести элементов и их соединений испаренная фаза не обязательно отражает состав вещества мишени.

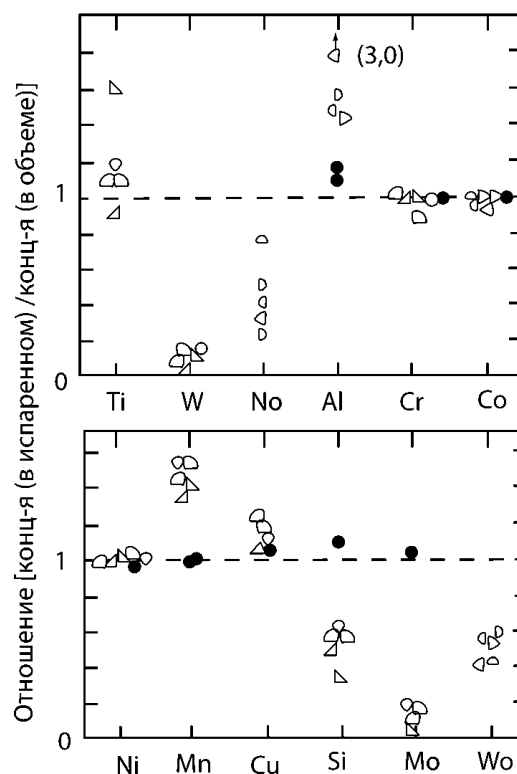


Рис. 10.30

Относительные концентрации элементов в испаренном веществе и в объеме пробы (испарение из образца стали излучением лазера с модулированной добротностью резонатора)

Спектроскопические данные, приведенные на рисунке 10.30, показывают возможность большого отклонения от стехиометрии частиц, выносимых из стали. Имеются два условия, при которых селективность испарения может быть снижена.

Первое — это условие, когда энергия, поступающая в мишень, значительно больше теплоты испарения для любого из компонентов вещества мишени. При этом условии все компоненты будут испарены и вынесены с поверхности, поскольку термические характеристики вещества мишени не играют определяющей роли.

Второе — это условие, когда тот же эффект достигается при десорбции атомов за счет не термических процессов, а таких, как разрыв связей и фотохимия при ультракоротких воздействиях, протекающих быстрее, нежели их релаксации на поверхности и процессы теплопроводности.

Лазерная абляция представляет интерес для развития многих аналитических методов — лазерно-эмиссионной спектроскопии, спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой.

Внешнее проявление зоны поражения и его зависимость от условий эксперимента. Как правило, имеют место два проявления. Первое — формирование зоны поражения с образованием кратера, имеющего форму конуса. Второе — формирование над поверхностью мишени плазменного факела со сложным фракционным составом.

Кратер. Область, в которой произошли необратимые изменения на мишени в результате взаимодействия с ЭМИ лазера, обычно называют зоной поражения. Ее основные характеристики включают массу испаренного (экстрагированного) вещества и геометрические параметры (диаметр, глубина и форма). Взаимодействие лазерного излучения с мишенью сопровождается необратимыми изменениями, последние обычно характеризуют эффективностью взаимодействия, под которой понимают значение того или иного параметра зоны поражения в зависимости от рассматриваемой задачи.

Вид зоны и степень ее поражения могут быть чрезвычайно разнообразны и зависят от множества факторов. Так, поражение мишени может сформироваться в виде кратера, имеющего, в частности, конусообразную форму. Его параметрами, как указывалось выше, являются диаметр — d , глубина — h и масса — m .

Факторы, влияющие на эффективность взаимодействия лазерного излучения с мишенью в указанном выше смысле, включают характеристики излучения и, прежде всего, плотность мощности на поверхности мишени, а также состояние ее поверхности.

Эффективность поражения для металлов и диэлектриков различна при воздействии излучения одной и той же длины волны. Эффективная деструкция металлов происходит под действием излучения видимого диапазона длин волн. Для диэлектриков, обладающих высоким пропусканием в видимой области и низким поглощением в длинноволновой области (стекла, некоторые полимеры), требуется длинноволновое излучение.

В большой степени указанные характеристики зависят от параметров фокусирующей системы, определяющей плотность фокального пятна, которая, в свою очередь, формируется расходимостью лазерного пучка и фокусным расстоянием линзы. Иллюстрация последней зависимости дается на рисунке 10.31.

При этом заметим, что диаметр кратера по величине не совпадает с диаметром фокального пятна. Первый значительно больше второго, так как существенная

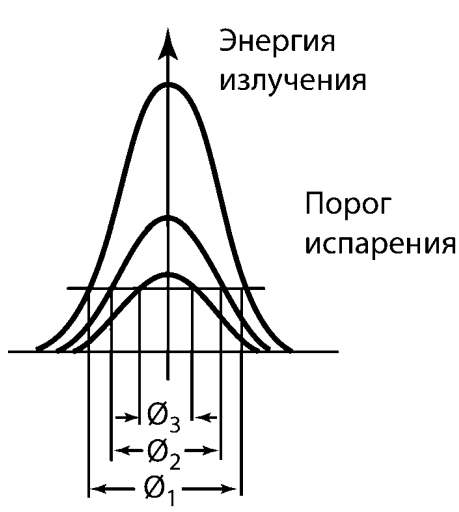
Фактор	Примеры	
1. Фокусное расстояние f объектива	Образец: Cu	Энергия: 0,2 Дж
	f , мм	ϕ , мкм
	8	65
	15	81
2. Угол расходимости и лазерного пучка $F = \pi f^2 \text{tg}^2 \alpha$ и	Образец: Pb	ϕ , мкм
	С селекцией мод	114
	Без селекции мод	342
3. Энергия излучаемого импульса	Образец: Co	ϕ , мкм
	1,40	80
	0,48	64
	0,24	48
	0,13	25

Рис. 10.31

Факторы, влияющие на величину диаметра кратера, образующегося в твердом образце под действием лазерного излучения

доля энергии, поглощаемой в области фокального пятна, отводится в примыкающую к фокусу область за счет теплопроводности. Следовательно, испарение вещества может происходить с большей площади, чем площадь фокального пятна.

Кроме того, следует заметить, что размеры и форма кратера зависят от геометрии потока падающего излучения. Лазерный пучок высокой плотности мощности, сфокусированный длиннофокусной линзой, способен проникнуть глубже в уже глубокий кратер, нежели пучок, сформированный короткофокусной линзой. В последнем случае значительная часть излучения будет падать на образец в пределах большой угловой апертуры и может, следовательно, экранироваться стенками кратера.

Во всех случаях на параметры и форму кратера оказывает сильное влияние режим работы лазера и, прежде всего, энергия лазерного импульса.

Испарение происходит существенно эффективнее и организованнее, если увеличить мощность, выделяемую в пичке.

Обращаясь к диэлектрикам, обладающим высоким пропусканием в видимой области и низким поглощением в ИК-области спектра (например, стекло и некоторые полимеры), заметим, что их лучше всего испарять с помощью длинноволнового излучения лазеров. Так, при испарении стекла замена рубинового лазера на лазер на неодимовом стекле приводит к повышению эффективности испарения. В твердых хрупких веществах, например, в стекле, под действием излучения образуются трещины. Растрескивания иногда удается избежать путем фокусировки излучения не на поверхности образца, а немного выше.

Воздействие одиночного с высокой плотностью мощности («гигантского») импульса приводит к различным результатам в зависимости от его плотности мощности. При очень высоких ее значениях на поверхности мишени образуется сравнительно мелкий кратер, окруженный небольшой областью расплавленного вещества. Диаметр кратера может быть довольно большим, причем его нельзя уменьшить до размеров, получающихся при других режимах работы лазера. С другой стороны, чтобы еще больше уменьшить глубину кратера, нужно снизить энергию в пичке (можно до 1 мДж) или дефокусировать излучение. Количество испаряемого вещества зависит от плотности мощности падающего излучения и может быть достаточно большим.

Определенную роль в формировании параметров кратера играет и давление воздуха над поверхностью мишени при воздействии на нее лазерного излучения.

При использовании сфокусированного непрерывного лазерного излучения испаряемая удельная масса пробы зависит от мощности излучения и различна для разных материалов (см. табл. 10.1).

Лазерный факел. Испарение вещества с поверхности образца и выброс вещества из кратера формируют яркий факел. Такие характеристики факела, как химический и физический состав, концентрация электронов и динамика разлета облака, различны как во времени, так и в пространстве и определяются главным образом режимом генерации излучения лазера, а также некоторыми внешними факторами.

Различный уровень плотности мощности падающего на мишень лазерного излучения различным образом формирует процессы в факеле выброса. Поэтому характеристики самого факела также могут быть различными. В связи с этим це-

Таблица 10.1

Удельная масса пробы, испаряемая сфокусированным сканирующим излучением лазера непрерывного действия с единицы длины таблеток, прессованных из порошков различных минералов

Минерал	$\Delta m / \Delta l$, мг/мм, при мощности облучения		
	60 Вт	90 Вт	120 Вт
Родонит	4	9	17
Халькопирит	4	7	10
Пирит	4	5	6
Мрамор	3	4	5
Моноцит	2	3	3
Диопсид	0,5	1	2

лесообразно рассмотреть два типа факелов, возможности применения которых в аналитике весьма специфичны.

Первый реализуется при $W_s \leq 10^8$ Вт/см² (режим свободной генерации). Скорость вылета паров в этих условиях составляет сотни метров в секунду. Их доля в выбросе невелика. В основном в нем присутствуют расплавленные капли и раскаленные твердые частицы. При этом в случае металлической пробы пары распространяются преимущественно вдоль оси кратера, а вещество в конденсированной фазе — вдоль образующих его стенок. Для диэлектрических материалов весь выброс может распространяться вдоль оси кратера.

Второй — при $W_s \geq 10^9$ Вт/см² (модулированная добротность). Скорость вылета паров составляет ~10 км/с, в результате чего образуется ударный фронт и светящаяся плазма с двумя яркими зонами свечения — у поверхности мишени и в зоне первой ударной волны. Общая масса испаренного вещества, диаметр и глубина кратера в этом случае меньше. Кроме того, при коротких импульсах (менее 10^{-8} с) фронт распространения атомов может существенно опережать фронт распространения неатомизированной фазы. Это позволяет эффективно использовать пространственно-временную селекцию излучения. Поэтому переход к режимам с модулированной добротностью более выгоден для пространственно-временной дифференциации излучения лазерного факела в целом.

При длительном лазерном облучении (непрерывном) практически в любом месте факела в любой момент его развития ($\sim 10^{-3}$ с) присутствуют одновременно и аэрозольная фаза, и атомарная (соотношение 100:1), что не позволяет эффективно использовать пространственно-временную селекцию излучения в факеле.

Таким образом, желательно, чтобы пар образовывался при достаточно высокой температуре, независимо от температуры плавления образца. Поэтому необходимо работать при повышенной мощности в импульсном режиме.

Характеристики лазерного факела зависят от давления окружающей газовой среды, ее химического состава, а также состава вещества мишени. Наименее подходящая — воздушная атмосфера при нормальном давлении. Совокупность физико-химических процессов в этих условиях приводит к снижению степени атомизации экстрагированного вещества пробы, увеличению интенсивности сплошного фона, сильному уширению и реабсорбции спектральных линий. При пониженных давлениях (~1 гПа) линии значительно уже, интенсивность фона снижается, увеличивается наклон градуировочного графика. Кроме того, полезна замена воздушной атмосферы на инертную.

10.4.2.3. Особенности и возможности применения фемтосекундных импульсов в формировании аналитического сигнала в лазерно-эмиссионной спектроскопии

Эмиссионная спектроскопия с лазерно-индуцированной плазмой в качестве источника аналитической информации характеризуется принципиальной дистанционностью измерений. Это представляет большой интерес при решении многих как фундаментальных, так и прикладных задач аналитической спектроскопии. Безусловно, уровень этого интереса во многом определяется масштабностью дистанционности той или иной реализации ЛАЭС.

Техника дистанционных спектральных измерений, основанная на использовании лазерного излучения, проходящего до мишени через воздушную и иную среду,

развивается уже довольно длительное время. Методику таких измерений называют ЛИДАР (*LIDAR — light detection and ranging*). Такие измерения проводят методами спектроскопии упруго рассеянного света, спектроскопии комбинационного рассеяния света, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, которые позволяют проводить определение частиц и молекул на расстояниях до 1 км и более.

Аналитические измерения с помощью ЛАЭС были ограничены расстояниями в несколько десятков метров до исследуемого объекта. Измерения проводятся с использованием, как правило, наносекундных лазеров. Энергия в одном импульсе такого лазера, длительность 5–10 нс, варьирует от нескольких миллиджоулей до 500 мДж. При этом в большинстве случаев работают на длине волны Nd:АИГ-лазера 1064 нм. Мощность такого импульса находится в диапазоне от 0,3 до 50 МВт, что соответствует плотности мощности на поверхности мишени 3,8–6,4 ГВт/см² для пятна диаметром 0,1 мм. Для ЛАЭС наносекундные лазеры предпочтительны, поскольку они технологически хорошо отработаны, являются прочными и надежными в эксплуатации и, кроме того, существуют компактные модели, легко интегрируемые в экспериментальные системы. Тем не менее, как для дальнейшего развития ЛАЭС в направлении масштабирования дистанционности, так и в плане расширения приложений изучались возможности применения импульсов длительностью порядка 10^{-12} и 10^{-14} с соответственно. Мощность излучения таких лазеров находится в диапазоне от сотен мегаватт до десятков тераватт.

Фемтосекундное лазерное излучение генерируется в широком спектральном диапазоне с неравномерным распределением длин волн вдоль временной огибающей импульса. Вид этого распределения меняется со временем, а характер изменения зависит от того, в каких условиях распространяется импульс. Само явление изменения частоты излучения со временем называется чирпом, а импульс — чирпированным. Параметрами чирпа можно управлять, и тем самым использовать его для настройки определенных свойств импульса, обеспечивающих оптимальные параметры взаимодействия импульса с поверхностью мишени.

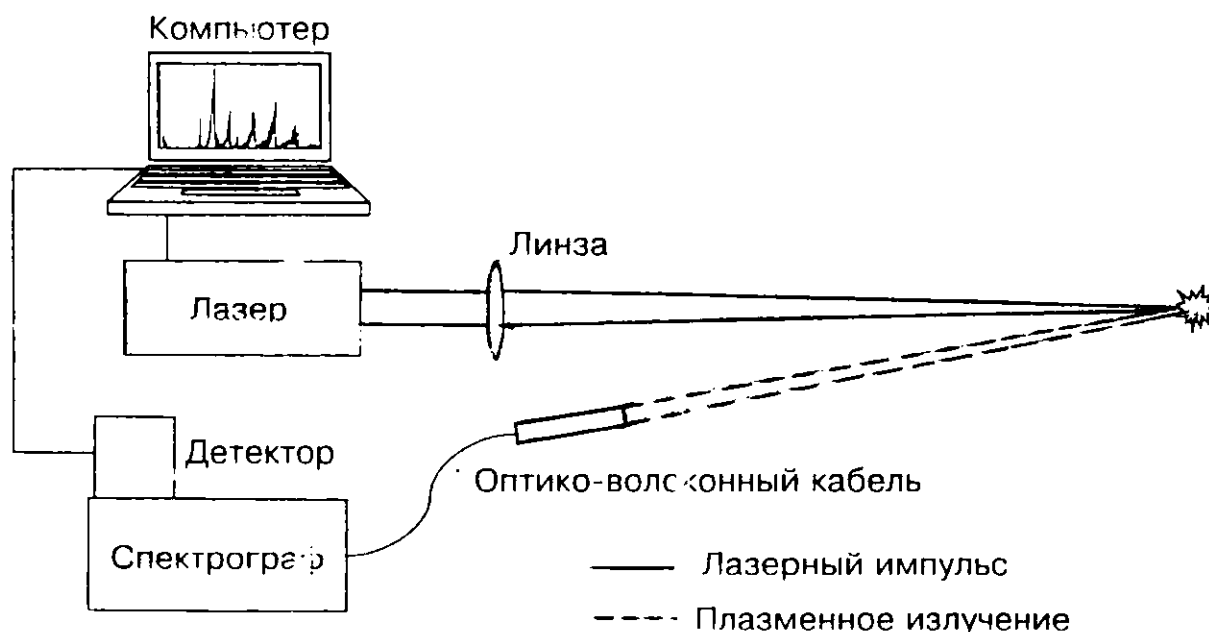


Рис. 10.32

Схема системы для анализа методом ЛАЭС

Дистанционное взаимодействие с применением фемтосекундного лазерного импульса, сфокусированного на мишень, проводилось с аппаратурой, схема которой представлена на рисунке 10.32.

Фемтосекундное излучение (795 нм, 10 Гц, энергия в импульсе 350 мДж, длительность импульса 75 фс) направляли на твердый объект, удаленный на расстояние 25 м.

Основной результат исследований состоит в том, что пикосекундные и фемтосекундные импульсы могут применяться для обеспечения эффективного дистанционного взаимодействия до расстояний 25 м, то есть в целом использование фемтосекундных лазеров в классическом варианте исследований не привело к существенному увеличению дистанционности измерений.

Решение такой задачи возможно на основе использования создаваемой фемтосекундным излучением высокой плотности мощности ($\sim 10^{15}$ Вт/см²) атмосферной филаментации. Это явление основано на эффекте Керра, в котором показатель преломления среды изменяется под действием приложенного электрического поля. Когда излучение пучка с гауссовским профилем проходит через прозрачную среду, изменение показателя преломления в центральной части пучка будет больше, чем по краям, в соответствии с распределением интенсивности поперек профиля пучка. Для воздуха $n_e = 3 \cdot 10^{-19}$ см²/Вт, и получающееся изменение n образует собирающую линзу, фокусирующую лазерное излучение. Такое фокусирование приводит к ионизации частиц в прозрачной среде и образованию плазмы, которая дефокусирует пучок. Когда мощность импульса превысит некоторую критическую мощность, то установится динамическое равновесие между двумя процессами, приводящими к самоорганизации распространяющегося лазерного луча в окрестности его оптической оси. Для воздуха критическая мощность составляет несколько гигаватт. Благодаря этому на расстояниях, больших, чем при использовании обычной фокусировки излучения, образуются филаменты — нити «белого» цвета, то есть имеющие непрерывный спектр. В филаменты направляется до 20% энергии лазерного излучения. Типичная длина филаментов ~ 200 м. Наблюдались филаменты длиной до 2 км. Диаметр филаментов составляет $\sim 0,1$ мм. Плотность мощности излучения внутри филамента порядка $4 \cdot 10^{13}$ Вт/см². При плотности мощности в 10–100 раз выше критического значения образуются множественные филаменты, распространяющиеся вдоль направления луча. Внутри филамента формируются частоты, отличные от частоты лазерного излучения, что приводит к образованию излучения с непрерывным спектром. Значительная часть этого излучения испускается вперед и назад по направлению распространения луча, способствуя значительному увеличению дистанционности эффективного взаимодействия луча с мишенью.

В течение последних лет были продемонстрированы и оценены возможности полевых вариантов фемтосекундных технологий на проекте «Терамобиль» — результата совместной работы французских и немецких исследователей.

Терамобиль — это лаборатория внутри стандартного грузового контейнера, который можно перевозить к разным местам анализа в полевых условиях. В состав лаборатории входит транспортируемая фемтосекундная лазерная система мощностью несколько тераватт и система регистрации и контроля, позволяющая проводить оценку эффективности всей системы для различных аналитических приложений.

Были продемонстрированы возможности дистанционного ЛАЭС-анализа, использующего филаменты, формирующиеся при прохождении фемтосекундного

импульса через атмосферу. Выходное излучение системы «Терамобиль»: длительность импульса 80 фс, энергия в импульсе 250 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц. Излучение коллимировали в пучок диаметром 3 см и направляли на металлические мишени (медь и сталь), расположенные на расстояниях от 20 до 90 м. Покидающий лазерную систему импульс был отрицательно чирпирован (длительность импульса 800 фс) для того, чтобы образование филаментов началось на расстоянии 7–8 м до мишени. В этих условиях филаменты образовывались на поверхности мишени.

Излучение филаментов, испускаемое обратно к направлению лазерного луча, собирали с помощью телескопа (диаметр главного зеркала 20 см), а регистрацию проводили с помощью спектрометра с ПЗС-матрицей и усилителем яркости.

Были изучены эмиссионные спектры в диапазоне 500–550 нм и обнаружены линии Cu(I) и Fe(I), соответствующие испарению мишени, находящейся на расстоянии 90 м от лазера. В исследуемом диапазоне расстояний эмиссионный сигнал от поверхности мишени не зависел от расстояния. Это означает, что условия возбуждения плазмы на поверхности мишени с помощью филаментов не изменяются с увеличением расстояния в указанном выше диапазоне.

Оценки показали, что на использованной системе можно реализовать ЛАЭС-анализ на расстоянии 150 м до мишени (отношение сигнал/шум ~1).

Ожидаемое улучшение эффективности системы регистрации приблизительно в 100 раз должно позволить проводить аналитические измерения на расстояниях до 1 км, сравнимых с длиной филамента.

Применение указанной системы для исследования образцов алюминия показало возможность уверенных измерений на расстояниях до 180 м от лазера.

10.4.2.4. Формирование аналитического спектра

Схема и основные узлы измерительной спектроаналитической системы. Общая схема и основные узлы системы для спектрометрии методом ЛАЭС представлены на рисунке 10.32. Часть излучения плазмы собирается и направляется в спектральный аппарат. Детектор регистрирует аналитический сигнал, а компьютер выводит на экран дисплея результат элементного анализа исследуемого объекта. В качестве источника света выступает лазерная искра в случае, если исследуемым объектом является газ, жидкость, или лазерный факел в случае, когда исследуемым объектом является твердое тело. В последнем случае формирование факела инициируется лазерной искрой. Если воздействие осуществляется на поверхность твердой мишени в условиях пониженных давлений окружающей ее атмосферы, то плазма свободно распространяется от поверхности мишени в пространство. В газах и жидкостях плазма формирует ударную волну, которая переносит энергию в окружающую среду. Частота повторения импульсов при использовании лазерного излучения в аналитических целях составляет 10 Гц и более.

Поскольку в лазерно-индуцированной плазме доля электронов по отношению к числу других частиц (атомов и ионов) — не более 10%, то плазму такого источника можно считать слабоионизованной.

Варианты формирования первичных (собственных) и комбинированных аналитических спектров в лазерно-индуцированной плазме. Практическое распространение получили четыре варианта:

1. Использование первичных спектров поглощения и испускания паровой фазы лазерно-индуцированной плазмы.
2. Использование вторичных спектров, формируемых в условиях дополнительного неселективного энергетического воздействия на плазму факела.
3. Использование вторичных спектров, формируемых в условиях дополнительного селективного энергетического воздействия на плазму факела.
4. Спектры, получаемые при разделении процессов лазерной абляции и спектроскопических измерений в пространстве и во времени — независимые спектры.

Собственные спектры

Спектры поглощения. Исследования показали, что в атомных спектрах испускания лазерного факела наблюдаются эффекты самопоглощения и самообращения линий. Это свидетельствует о наличии заметной концентрации нейтральных атомов в плазме факела, находящихся в нормальном состоянии. Следовательно, возможно атомно-абсорбционное измерение концентрации поглощающих атомов. Поскольку обычно используется импульсный режим генерации, то процессы в лазерно-индуцированной плазме носят нестационарный характер. Поэтому аналитический сигнал имеет форму пика со своей полушириной и площадью под кривой, зависящей от концентрации поглощающих атомов. Это позволяет построить градуировочный график спектроаналитической системы. Типовые варианты лазерных схем атомно-абсорбционной аналитической системы показаны на рисунке 10.33.

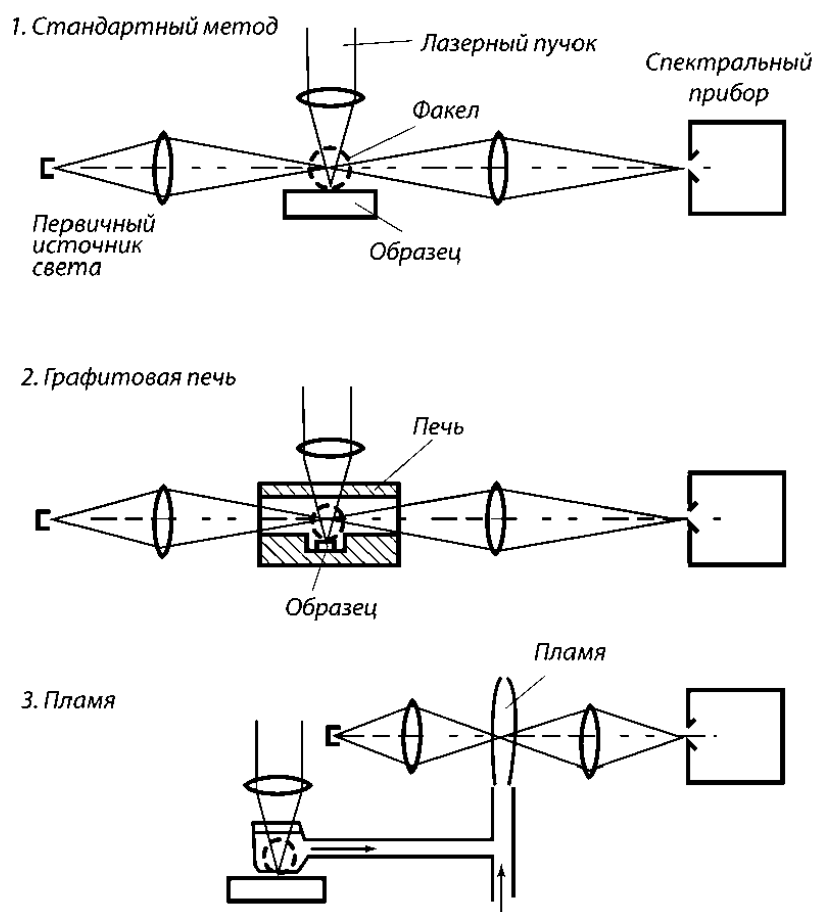


Рис. 10.33

Основные варианты метода атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией образца лазерным излучением

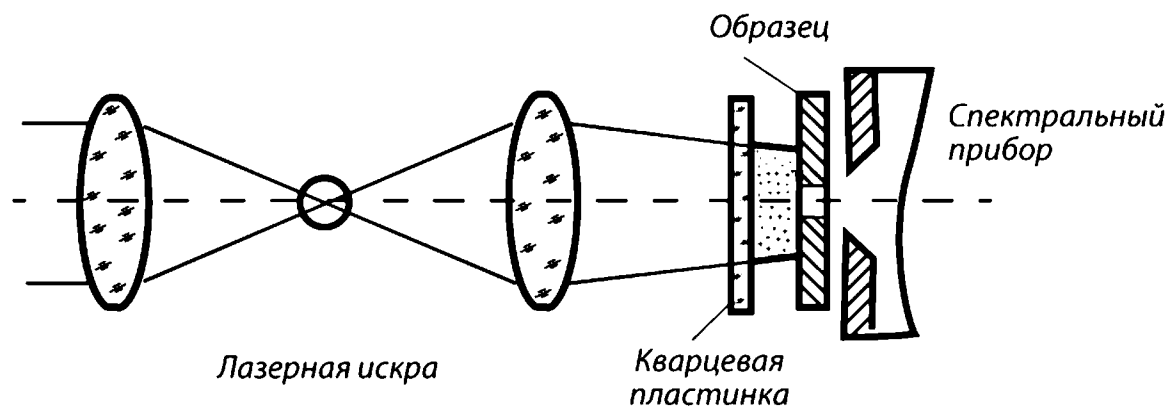


Рис. 10.34

Схема установки для ААС с лазерной искрой

Такие системы позволяют определять элементы, не образующие устойчивых окислов, с пределами обнаружения на уровне 10^{-4} % масс. в условиях воздушной атмосферы. Такие же элементы, как Al, Mg, Si и т. п., которые легко и быстро окисляются и к тому же образуют тугоплавкие окислы, необходимо определять в атмосфере инертного газа (как правило, используется аргон).

Нашла применение и аналитическая система, в которой лазер и источник зондирующего излучения расположены по одной оси, как это показано на рисунке 10.34.

В этой системе лазер, работающий в режиме модулированной добротности, возбуждает лазерную искру в воздухе. Искра, являясь фактически первичным зондирующим источником света, формирует интенсивный сплошной спектр. Оставшаяся часть энергии лазерного импульса проходит через кварцевую ограничительную пластинку и падает на пластинку-подложку с узкой щелью, на которую предварительно нанесен материал исследуемого объекта. Подложка размещена непосредственно перед щелью входной спектральной аппаратуры. При этом щель подложки параллельна щели входной спектрометру. В результате испарения материала с подложки в пространстве между пластинками формируется облако атомного пара материала исследуемого объекта, просвечиваемое излучением искры с непрерывным спектром. В результате формируется поглощение в сплошном спектре излучения искры, имеющее линейчатую структуру, на фокальной плоскости спектрального аппарата.

Здесь следует заметить, что применение источника зондирующего излучения с линейчатым спектром позволяет проводить анализ лишь на один элемент, или же на несколько элементов при наличии нескольких источников света с соответствующими спектрами. Применение источника зондирующего излучения со сплошным спектром в принципе позволяет проводить многоэлементный анализ.

Спектры испускания. Лазерно-индуцированная плазма достаточно нагрета для того, чтобы излучать свет в видимой области спектра. Характеристики спектра в большой степени зависят от условий эксперимента.

Изменение спектров испускания во времени показано на рисунке 10.35.

Как показано на рисунке, сразу после формирования плазмы наблюдается сплошной спектр, а несколько позже — и спектр ионов. Сплошной спектр представляет собой «белый свет» плазмы, содержащий минимальную спектроскопическую информацию. Ионы образуются в процессах ионизации нейтральных атомов. По мере затухания плазмы появляются спектры, образу-

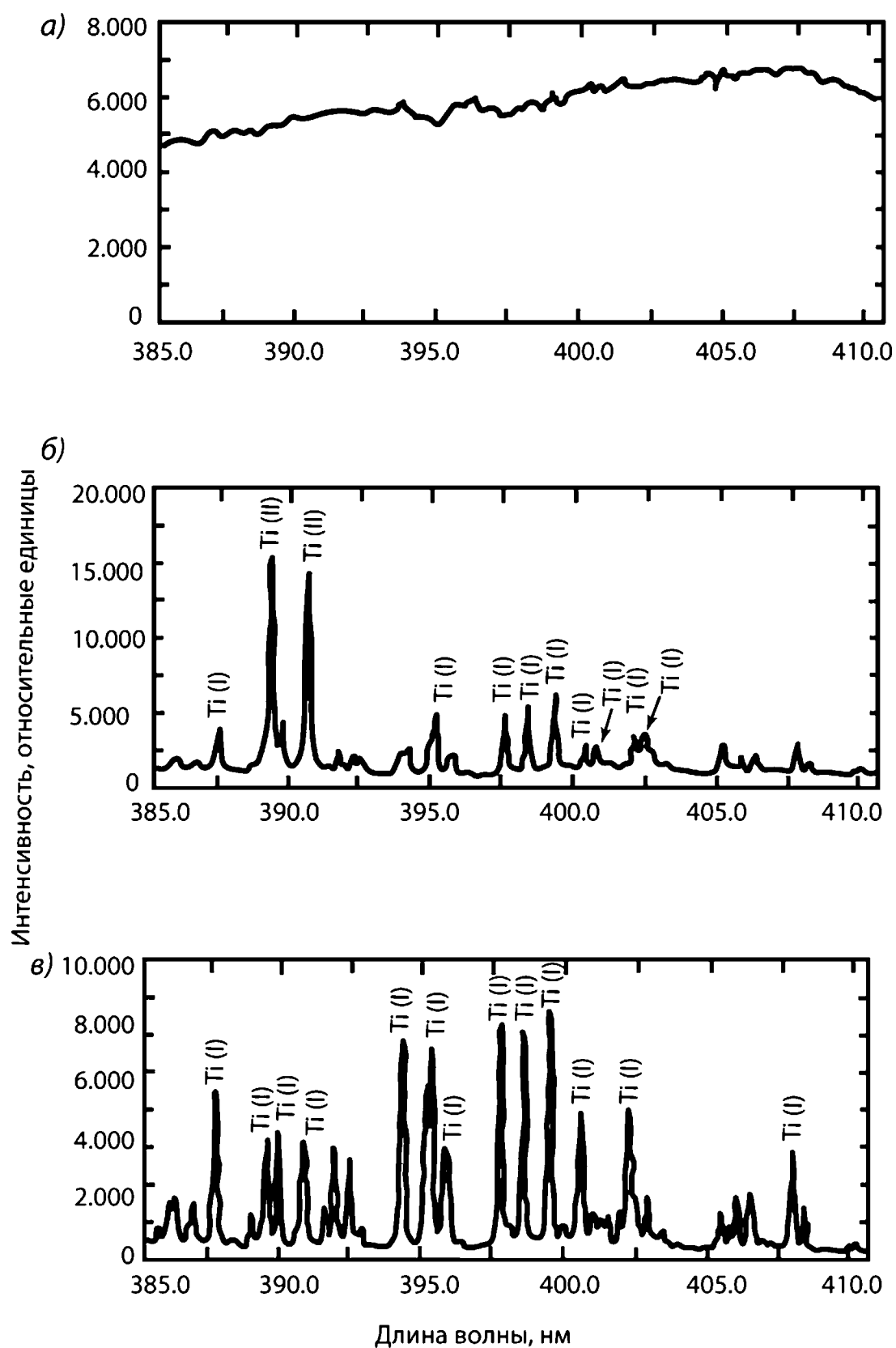


Рис. 10.37

Эмиссионные спектры лазерно-индуцированной плазмы в разные временные интервалы с момента ее формирования:

а) 0–0,5 мкс; б) 0,5–5 мкс; в) 10–110 мкс.

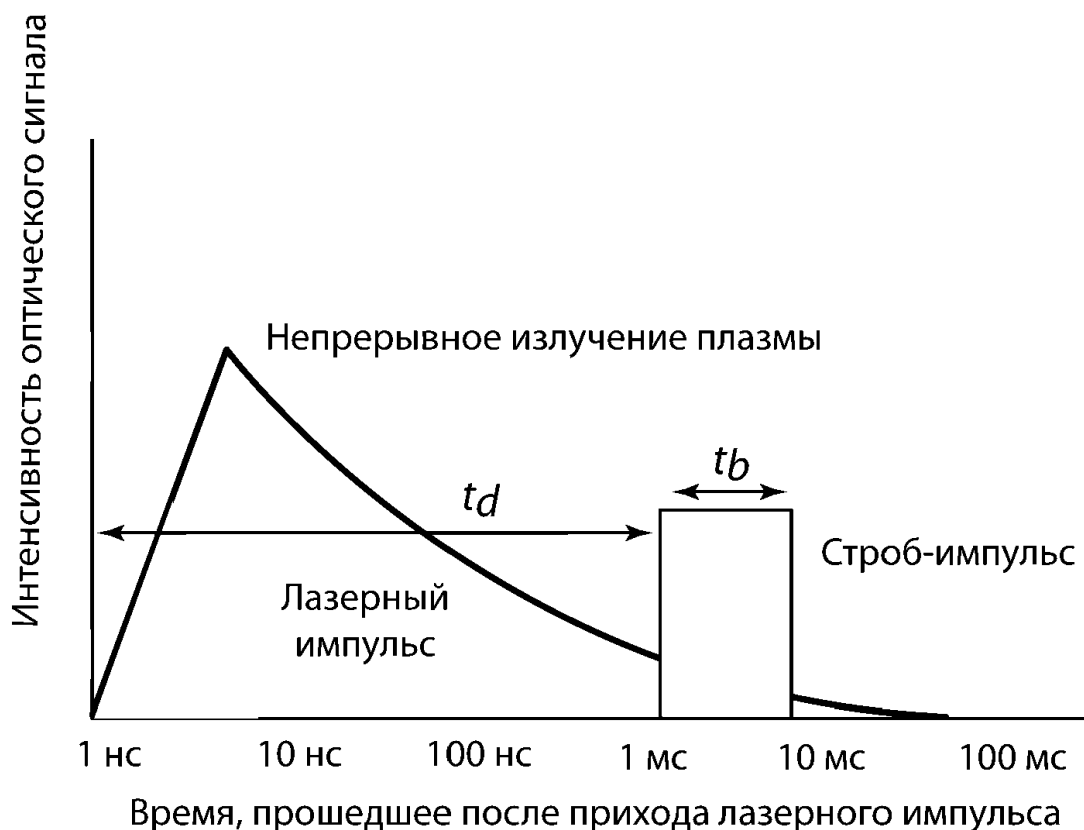


Рис. 10.36

*Зависимость интенсивности оптического сигнала
лазерно-индуцированной плазмы от времени*

щихся в результате рекомбинации ионов. Интенсивность сплошного спектра (фона) со временем снижается из-за рекомбинации свободных электронов с ионами. На рисунке 10.36 схематически представлено развитие во времени лазерно-индуцируемой плазмы, инициируемой одиночным лазерным импульсом (t_d — задержка во времени открытия строба, t_b — длительность строба).

Как видно, на протяжении всего времени существования плазмы наблюдается непрерывный спектр. Связан он, в первую очередь, с тормозным (свободно-свободные переходы электронов) и рекомбинационным (свободно-связанные переходы электронов) процессами. Интенсивность этого сплошного спектра (фона) спадает быстрее, чем интенсивность спектральных линий. Такой вывод подтверждается графиками зависимости интенсивности фона $I_{\text{ф}}$ и лазерно-индуцированной флуоресценции $I_{\text{фл}}$ от времени задержки t между испаряющим импульсом и импульсом возбуждающего флуоресценцию лазера, приведенными на рисунке 10.37.

Видно, что сигнал флуоресценции достигает максимальной интенсивности через 5 мкс после импульса испаряющего лазера. В это время собственный эмиссионный фон лазерной искры значительно снижен. В этом эксперименте диаметр пучка излучения зондирующего лазера (лазер на красителе) составил 1 мм, а его ось проходила на высоте 0,50 мм от поверхности мишени.

Временная развертка спектра излучения плазмы в ЛАЭС позволяет выделить область времени, в которой преобладают полезные сигналы. Для этого используется необходимая задержка открытия «окна» (строба) регистрации относительно

начала лазерного импульса. Пояснение этому приведено на рисунке 10.36, где величина t_d представляет время задержки от начала лазерного импульса до открытия «окна» длительностью t_b — времени, в течение которого регистрируется сигнал. Шкала времени, показанная на этом рисунке, соответствует плазме, индуцированной на воздухе при давлении $P = 1$ атм лазерным импульсом Nd:АИГ-лазера с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса от 5 до 10 нс.

Двух- и многоимпульсная ЛАЭС. Исследование возможностей использования двойных или множественных импульсов ЛАЭС показало, что в этом случае можно

получить значительное увеличение интенсивности аналитического спектра. На рисунке 10.38 показана схема использования двух импульсов с определенным временем задержки между ними. На рисунке Δt — разница во времени прихода двух импульсов на мишень; t_d — задержка от начала второго импульса до открытия строга, в течение t_b которого происходит сбор сигнала.

Применение множественных импульсов обеспечивает более высокую эффективность абляции материала мишени, нежели использование одиночного импульса с энергией, равной сумме энергий индивидуальных импульсов. Применение та-

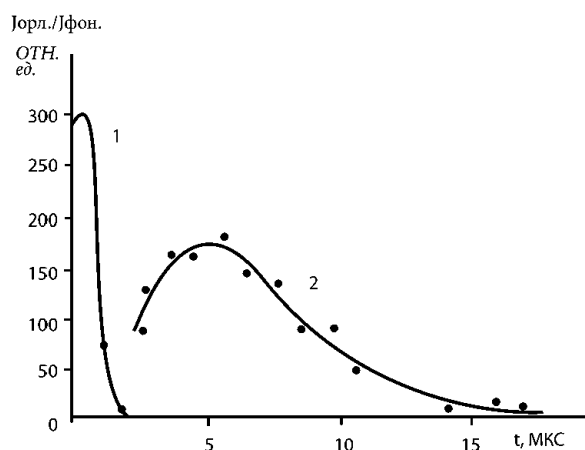


Рис. 10.37

Зависимость интенсивности фона лазерно-индуцированной плазмы (1) и интенсивности флуоресценции атомов железа (2) от времени задержки t между испаряющим и зондирующим импульсами

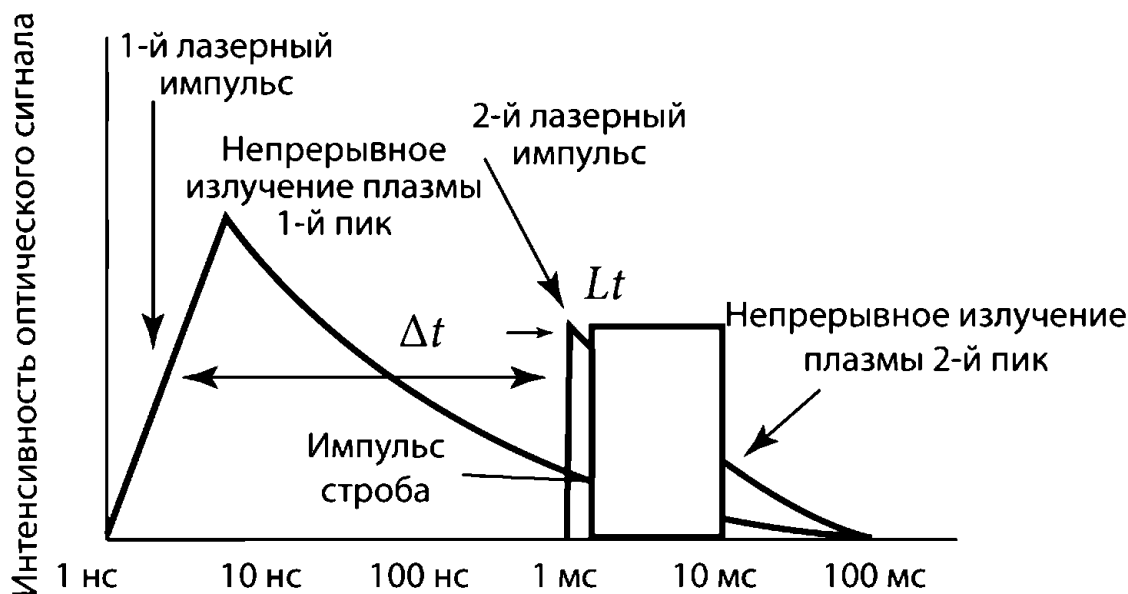


Рис. 10.38

Временная диаграмма излучения лазерно-индуцированной плазмы при использовании двух лазерных импульсов:

Δt — время задержки второго импульса относительно первого; t_d — время задержки открытия строга; t_0 — длительность строга.

кого подхода позволило достичь ПрО на уровне 10 мкг/г для таких элементов, как фосфор, сера и углерод при их определении в сталях. Множественные импульсы в режиме модуляции добротности были получены на Nd:АИГ-лазере. При этом интервалы между импульсами менялись от 2 до 100 мкс.

Ограничения и возможности использования первичных спектров. Факторы, ограничивающие возможности прямого аналитического применения лазерного факела, включают следующие:

- › низкая во многих случаях интенсивность аналитического спектра;
- › неселективные помехи;
- › химические реакции в плазме факела;
- › уширение линий атомов определяемых элементов.

Снизить негативное влияние этих факторов возможно, во-первых, оптимизацией внешних условий формирования плазмы, во-вторых, на основе селекции эмиссионных сигналов плазмы.

Оптимизация внешних условий формирования факела. Состав газовой атмосферы, окружающей исследуемый объект, влияет как на процессы образования факела, так и на процессы возбуждения атомов его паровой фазы. Она влияет на размеры кратера, количества материала объекта, испаряемого под действием лазерного излучения, а также на спектры испускания. Эксперименты показали, что при неизменных прочих условиях ($W \approx 1-8$ мДж) наибольшая интенсивность спектральных линий достигается в атмосфере аргона при нормальном давлении. Замена воздуха на аргон в целом практически всегда приводит к улучшению результатов анализа.

Давление в атмосфере факела. Наилучшее значение отношения I_{λ}/I_{ϕ} получается при низких давлениях. Однако при этом снижается общая интенсивность спектра. Сам факел по мере снижения давления увеличивается в размерах, а облако паров в нем становится более размазанным и равномерным по всему объему факела. При этом, если при атмосферном давлении I_{\max} линий наблюдается на поверхности мишени, то при пониженных давлениях горб интенсивности можно сформировать двояким образом. Первый — при фокусировке излучения на некотором расстоянии над поверхностью мишени. Второй — при фокусировке под поверхностью мишени.

Изменение этих параметров может изменить интенсивность линий до порядка величины.

Селекция сигналов факела. Пространственная селекция. Вследствие высокой температуры и давления в непосредственной близости от зоны воздействия лазерного луча на поверхность мишени формируется непрерывный интенсивный фон. Поэтому не рекомендуется использовать в аналитических целях область факела, расположенную ближе, чем 1 мм от поверхности мишени. Так, в режиме одиночного гигантского импульса это на порядок величины повышает отношение I_{λ}/I_{ϕ} .

Временная селекция. Эксперимент показывает, что непрерывный спектральный фон затухает быстрее, чем излучение спектральных линий с низкими потенциалами возбуждения. Поэтому, если исключить этот период времени из регистрации (несколько микросекунд), можно повысить чувствительность анализа без ухудшения точностных характеристик его результатов.

На рисунке 10.39 приведены временные зависимости сигналов, относящихся к спектральной линии и фону. Наилучшие результаты обеспечивает совместное применение временной и пространственной селекции сигналов. Последнее на практи-

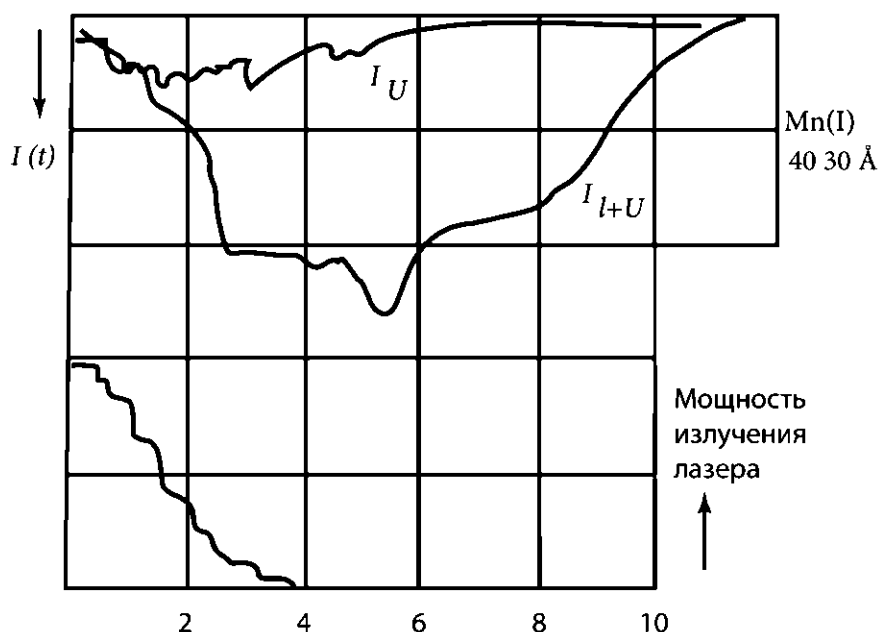


Рис. 10.39

Временное разрешение интенсивностей $I(t)$ спектральной линии и фона

ке обеспечивается диафрагмированием изображения облака факела, а первое достигается путем фотоэлектрической регистрации с соответствующим стробированием сигнала.

Комбинированные спектры на основе использования дополнительного энергетического (селективного и неселективного) воздействия на лазерно-индуцированную плазму. При использовании лазерного излучения низкой плотности мощности формируется хороший кратер. Это обеспечивает хорошее пространственное разрешение воздействия лазерного излучения на поверхность твердой мишени. Однако при этом наблюдается низкая интенсивность эмиссионного спектра. В соответствии с этим встает задача увеличения интенсивности спектра без увеличения плотности мощности лазерного излучения. Это можно осуществить путем независимого введения дополнительной энергии в факел с целью:

- а) более эффективной атомизации экстрагируемого материала мишени;
- б) более эффективного возбуждения аналитических частиц.

В этих условиях характеристики спектра во многом будут определяться возможностями источника дополнительной энергии. Основные типы используемых источников дополнительной энергии включают: электрические разряды, графитовые печи, пламя и лазеры.

Искровой разряд. Традиционным и общедоступным средством дополнительного энергетического воздействия (ДЭВ) является искровой разряд (рис. 10.40).

В этом случае два точечных электрода, изготовленных из графита высокой чистоты, замыкаются на батарею заряженных конденсаторов через соответствующие нагрузки (R и L). Энергия, накопленная конденсатором, может достигать нескольких джоулей. При этом напряжение на нем ниже, чем напряжение электрического пробоя в зазоре между электродами. Разряд происходит при попадании заряженных частиц из облака факела в зазор между электродами. Таким образом, искровой разряд синхронизуется с воздействием лазерного излучения

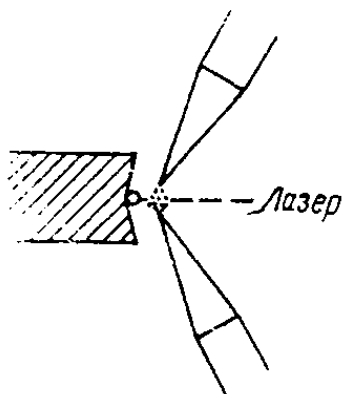


Рис. 10.40

Схема лазерной системы для испарения пробы и возбуждения атомов поперечным искровым разрядом

и продолжается столько времени, сколько облако паров находится в зазоре между электродами. Для оптимизации условий получения результатов необходимо тщательно подбирать зазор между электродами и расстояния от концов электродов до поверхности мишени. На рисунке 10.41 представлены типичные контуры спектральных линий, возбуждаемых в лазерном факеле, и влияние на них искрового разряда.

При оптимальных условиях отношение интенсивности линий к интенсивности фона и, следовательно, чувствительность анализа увеличиваются на несколько порядков величины. При этом общую интенсивность можно поднять на один-два порядка.

Ограничения возможностей такого подхода. Во-первых, это разбавление паров анализируемого вещества и опасность их загрязнения. Дело в том, что вклад в измеряемый аналитический сигнал дает не только облако паров, образующееся от вещества мишени под действием лазерного излучения, но и пары вспомогательных электродов. И это существенно, поскольку энергия искрового разряда обычно выше выходной энергии лазера, а потому от вспомогательных электродов

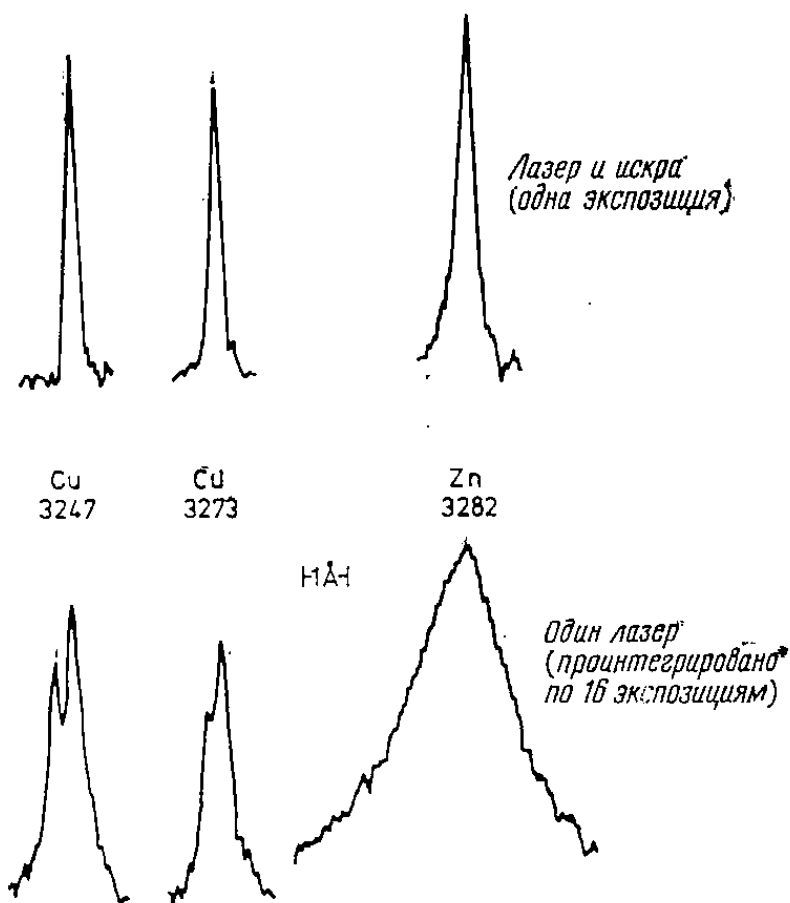


Рис. 10.41

Профили резонансных (Cu 324,7 нм и Cu 327,3 нм) и нерезонансной (Zn 328,2 нм) линий, полученных под действием только лазерного излучения в режиме модуляции добротности (внизу) и под действием лазерного излучения в сочетании с дополнительным искровым разрядом (вверху)

может образоваться больше паров, чем от экстрагированного материала мишени. Во-вторых, известно, что во многих случаях примеси в графите электрода могут быть распределены по электроду неравномерно. Они часто локализованы в микрообъемах. Поэтому при анализе спектров иногда трудно определить, что является источником обнаруженных элементов. В частности, это очень актуально для методик с использованием одной лазерной вспышки.

Высокочастотный безэлектродный разряд. В определенной степени снять ограничения, характерные для использования искрового разряда, позволяет применение высокочастотного безэлектродного разряда (ВБР). В этом случае пары вещества возбуждаются индуктивно-связанным высокочастотным разрядом на частоте 80 МГц. Здесь разряд также может быть инициирован облаком паров. Таким образом можно получить относительно «чистую» плазму, формирующую очень низкий спектральный фон и четкие спектральные линии. Это позволяет заметно улучшить ПрО методик. Этому способствует также использование аргона в качестве носителя разряда.

Дополнительное энергетическое воздействие можно осуществлять и в микроволновом резонаторе на частоте 2,45 ГГц. При этом лазерное воздействие на мишень осуществляется вне резонатора, и потому этот процесс не влияет на разряд.

Графитовая печь и пламя. Эти источники энергии для дополнительного воздействия используются, как правило, в атомно-абсорбционных измерениях. Особенностью этих источников является то, что их применение позволяет не только повысить эффективность процессов атомизации, но и значительно улучшить геометрическую конфигурацию поглощающего свет объема. При этом изменение давления газа, равно как и фокусировки, могут изменять интенсивность линий до порядка величины.

Комбинированные спектры на основе дополнительного селективного воздействия на паровую фазу лазерно-индуцированной плазмы. Дальнейшее развитие метода в значительной мере связывается с применением лазерного испарения образца исследуемого объекта импульсами высокой плотности мощности в вакууме и последующего селективного с высокой спектральной плотностью мощности энергетического воздействия на паровую фазу с целью высокоэффективного детектирования атомов в рекомбинирующей плазме лазерного факела.

Так, при облучении твердой мишени импульсом излучения лазера в режиме модулированной добротности (длительность импульса 10 нс) с плотностью мощности на поверхности мишени 10^9 Вт/см² значительная часть энергии импульса поглощается в плотной плазме, образующейся у поверхности мишени, и расходуется на дополнительный нагрев выброшенного материала, что в сочетании с расширением плазмы в вакууме обеспечивает более высокую степень атомизации.

Отсутствие атмосферного воздуха приводит к снижению влияния состава матрицы на результаты спектроскопических измерений. Это связано с уменьшением числа столкновений атомов определяемого элемента с атомами элементов основы.

И, наконец, использование для детектирования атомов определяемого элемента в паровой фазе такого эффективного, как в плане селективности, так и по спектральной плотности мощности, варианта энергетического воздействия, как возбуждение лазерной флуоресценции, позволяет снизить ПрО, по сравнению с эмиссионным или абсорбционным детектированием, на несколько порядков величины (см. табл. 10.2). Это обусловлено более эффективным использованием паровой фазы, что обеспечивается высокой селективностью возбуждающего излучения

и высокой спектральной плотностью мощности на частоте резонансного перехода. Тем самым существенно улучшаются ПрО методик и расширяются диапазоны определяемых концентраций.

Независимые спектры, формируемые при разделении процессов лазерной абляции и спектроскопических измерений. Реализацию разделения процессов абляции и спектроскопических измерений во времени осуществляют с использованием различных источников света. Так, например, можно напылять из облака факела пары материала мишени на один из электродов дуги или искры. Затем между электродов возбуждают разряд и проводят спектроскопические измерения.

При использовании в качестве источника света ВЧ- или СВЧ-разрядов лазерная абляция осуществляется непосредственно в ВЧ-источник света или в СВЧ-резонатор с последующим возбуждением экстрагированных паров. И в том, и в другом случае ПрО находится на уровне 10^{-4} % масс.

Общим ограничением возможностей таких подходов является невозможность независимой оптимизации условий абляции и возбуждения паров в силу неполной развязки процессов абляции и спектроскопических измерений.

Полная развязка условий осуществления этих процессов реализуется в случае, когда проводится лазерное напыление материала мишени на электроды, которые затем переносят на стандартный эмиссионный или абсорбционный спектрометр. В этом случае ПрО находится при решении различных задач в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-4} % масс.

Наибольшее распространение такой подход получил в варианте сочетания лазерного испарения с последующим возбуждением спектра в источнике света с индуктивно-связанной плазмой (ИСП). Положительные моменты такого варианта:

1. Осуществляется непосредственная, непрерывная транспортировка экстрагированного материала из зоны поражения по линии связи в динамическом режиме в потоке газа носителя разряда.

2. Выносятся не только пары, но и конденсированная фаза, которая полностью испаряется в источнике света с ИСП.

3. Формируется временной пик эмиссии, параметры которого зависят от длины линии связи и скорости потока газа-носителя.

10.4.3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

10.4.3.1. История и перспективы

Впервые линии поглощения атомов были обнаружены при изучении спектра солнца в начале XIX в. Но сама идея аналитического использования атомных спектров поглощения нашла практическое воплощение в середине XX века, то есть практически через 100 лет после появления АЭСА. В 1957–1959 гг. австралийский ученый Алан Уолш предложил простой и практически легко осуществимый количественный метод определения элементов в растворах с использованием в качестве атомизатора воздушно-ацетиленового пламени. Однако, несмотря на весьма широкое распространение этого варианта атомной абсорбции, довольно быстро были обнаружены и его достаточно многочисленные недостатки, а именно: низкая эффективность транспортировки пробы (в виде аэрозолей) в атомизатор, малое время нахождения атомов в объеме, через который проходит аналитическое излучение,

относительно большой объем пробы, необходимый для анализа, и фактическая невозможность определения элементов в твердых и порошковых пробах.

Большая часть этих недостатков отсутствует в графитовом атомизаторе, называемом графитовой кюветой или графитовой печью, предложенном Львовым. С помощью этой печи были достигнуты значительно более низкие по сравнению с пламенной атомизацией пределы обнаружения.

За более чем полвека ААСА как метод элементного анализа уверенно вошел в аналитическую практику и стал рутинным методом. В последнее время его начали теснить другие методы элементного анализа, в первую очередь методы АЭСА с индуктивно связанной плазмой в качестве источника излучения (АЭС ИСП) и масс-спектрометрии с ИСП в качестве источника ионов (ИСП МС). В отличие от традиционной атомно-абсорбционной спектрометрии, эти методы многоэлементны, а ИСП МС отличается еще и более низкими пределами обнаружения. Однако появление перестраиваемых полупроводниковых лазеров, высокоинтенсивных источников сплошного спектра (например, мощных ксеноновых ламп) совместно с новыми спектрометрами высокого разрешения позволило сделать атомно-абсорбционный анализ многоэлементным, а внедрение в аналитическую практику высокоселективных методов анализа, в первую очередь различных вариантов зеемановской спектрометрии, — перейти к прямому и одновременно высокочувствительному анализу проб сложного состава, которые зачастую недоступны для других методов элементного анализа. Прогрессу способствовали и новые методы пробоподготовки, такие как перевод аналитов в форму гидридов, метод холодного пара для ртути, электростатическое концентрирование аэрозолей непосредственно в графитовой кювете и т. п.

Использование высокоинтенсивных ВЧ-ламп существенно снизило пределы обнаружения ряда элементов до рекордно низких значений. Все это в сочетании с автоматизацией аналитического процесса существенно расширило круг анализируемых объектов для ААСА. Многие объекты сложного состава теперь можно сразу вводить в атомизатор, все остальное сделает сам прибор. Появление серийных специализированных ртутных анализаторов на основе зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии с прямым эффектом позволило существенно упростить традиционную схему анализа воздуха, природного газа, продуктов питания, нефти при решении одной из важных экоаналитических задач определения ртути в перечисленных объектах. Удалось исключить из ранее применяемых методик плохо контролируемую стадию накопления ртути на сорбенте при сохранении на высоком уровне всех аналитических характеристик, что существенно повысило эффективность анализа.

10.4.3.2. Основные принципы

Атомно-абсорбционный анализ — метод аналитической химии, основанный на поглощении электромагнитного излучения свободными нейтральными атомами определяемого элемента.

Свободные атомы элементов, как известно, обладают способностью селективно поглощать излучение. Согласно квантовой теории, при поглощении света электроны в атомах совершают вынужденные переходы с более низких уровней энергии E_0 на более высокие с энергией E_i . Частоты линий поглощения ν_{0i} или длины волн линий поглощения λ_{0i} определяются условием частот Бора:

$$h\nu_{0i} = hc/\lambda_{0i} = (E_i - E_0), \quad (10.24)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света. Следовательно, спектры поглощения атомов имеют вид набора узких линий с резким максимумом.

Ширина линий составляет 0,001 нм и менее. Степень поглощения света на частоте ν_{0i} определяется коэффициентом поглощения

$$k = \sigma_\nu N_0, \quad (10.25)$$

здесь N_0 — концентрация атомов, находящихся на нулевом уровне и способных поглощать свет с частотой ν_{0i} ; σ_ν — сечение поглощения, в котором учитываются свойства атома, его данной спектральной линии и физических условий поглощения света:

$$\sigma_\nu \sim A_{0i}/\Delta\nu_{0i}, \quad (10.26)$$

где A_{0i} — вероятность перехода электрона с уровня 0 на уровень i ; $\Delta\nu_{0i}$ — ширина спектральной линии, обусловленная уширением энергетических уровней.

Число переходов в единицу времени с нулевого уровня с энергией E_0 и общее количество поглощенной энергии на частоте ν_{0i} зависит от заселенности нулевого уровня. При термодинамическом равновесии в среде концентрация атомов в поглощающем слое на возбужденном энергетическом уровне i определяется законом Больцмана:

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (10.27)$$

где k — постоянная Больцмана, T — равновесная температура.

Отметим, что заселенность даже первого возбужденного уровня E_i незначительна по сравнению с заселенностью основного невозбужденного уровня. Поэтому поглощательные переходы при температуре менее 3500 К наблюдаются практически только с основного уровня, и наиболее сильное поглощение происходит на частотах, соответствующих этим переходам. Эти переходы с основного уровня E_0 называют резонансными переходами, независимо от энергетического положения верхнего уровня. Из изложенного ясно, что спектры поглощения атомов в рассмотренном диапазоне температур относительно просты, поскольку состоят практически только из резонансных линий.

В практике атомно-абсорбционного анализа в качестве аналитического сигнала используется величина A , которая называется «абсорбционность» (absorbance):

$$A = \log \frac{I_0}{I_{tr}} = k_A l C. \quad (10.28)$$

Из уравнений (10.25) и (10.28) следует, что АА-методы должны обладать чувствительностью, превосходящей чувствительность АЭСА, так как в случае ААСА аналитический сигнал пропорционален числу атомов в атомном паре, находящихся в основном состоянии, а в случае АЭСА — в возбужденном. Независимо от конструкций атомизаторов, первых всегда больше, чем вторых. Соответственно, рассматриваемый метод обладает весьма низкими пределами обнаружения. Для пламенной атомизации пределы определения большинства элементов находятся в диапазоне 1–30 мкг/л, а для электротермической атомизации — 0,002–0,3 мкг/л. Для ряда элементов (Cd, Zn, Se, As, Hg и др.) пределы обнаружения являются наиболее низкими среди серийно выпускаемых элементных анализа-

торов (по сравнению даже с такими эффективными и чувствительными, как АЭС ИСП и ИСП МС).

По производительности и скорости выполнения анализов больших партий однотипных проб атомно-абсорбционный анализ в пламенном варианте, как правило, превосходит такие классические химические методы, как титриметрические, спектрофотометрические, электрохимические. Метод позволяет определять свыше 50 элементов при относительно низких пределах обнаружения. Лишь элементы, образующие в пламени термостойкие соединения или соединения, молекулы которых имеют высокие энергии диссоциации (Nb, Zr, редкоземельные элементы и др.), а также ряд труднолетучих элементов (Ta, W, Re) не могут быть определены с достаточным для практических целей пределом обнаружения. Приблизительно те же ограничения накладываются на атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией. В этом случае удастся определять многие тугоплавкие и все редкоземельные элементы.

Отметим, что одним из наиболее существенных недостатков современного атомно-абсорбционного анализа является необходимость последовательного определения отдельных элементов. Тем не менее, как уже отмечалось выше, в последнее время появились многоэлементные спектрометры.

Чувствительность конкретного анализатора характеризуется характеристической концентрацией элемента $C_{\text{хар}}$ в пламенном варианте метода и характеристической массой $m_{\text{хар}}$ — в электротермическом варианте. Данные величины находят, исходя из условия, что они обеспечивают 1% поглощения излучения, то есть значение $A = 0,0044$:

$$\lg I_0/I = \lg 100/99 = \lg 1,010101 = 0,0044.$$

Используя значения $C_{\text{хар}}$ и $m_{\text{хар}}$, легко сравнивать разные приборы между собой по чувствительности и проверять правильность настройки и работы атомно-абсорбционного спектрофотометра. Обычно эти значения (разные для разных элементов) являются паспортными характеристиками приборов. В программном обеспечении современных спектрофотометров заложена процедура проверки характеристической концентрации или характеристической массы.

10.4.3.3. Общие принципы коррекции аналитических сигналов в ААС

При прохождении излучения через аналитический объем в общем случае его интенсивность изменяется за счет поглощения определяемыми атомами (селективное поглощение), а также за счет рассеяния на твердых частицах и неселективного поглощения различными молекулами, радикалами, также в некоторых случаях — примесными атомами (неселективное поглощение). В этом случае выражение для интенсивности прошедшего излучения имеет вид:

$$I_{\text{тр}} = I_0 \exp(-\sigma l C - k_b l), \quad (10.29)$$

где k_b — коэффициент неселективного поглощения.

Селективные или, что в данном случае одно и то же, дифференциальные методы ААС позволяют устранить влияние неселективного поглощения. Для этого формируются 2 луча — аналитический и опорный, причем интенсивность аналитического луча уменьшается как за счет поглощения определяемыми атомами, так и за счет неселективного поглощения, в то время как интенсивность опорного луча

уменьшается только за счет неселективного поглощения. Тогда интенсивности прошедшего через аналитический объем аналитического (I_a) и опорного (I_r) луча будут соответственно подчиняться следующим зависимостям:

$$I_a = I_0 \exp(-\sigma l C - k_b l); \quad (10.30)$$

$$I_r = I_0 \exp(-k_b l). \quad (10.31)$$

Тогда, в соответствии с выражениями (10.30) и (10.31), получаем выражение для аналитического сигнала S , который будет зависеть от концентрации определяемых атомов C и оставаться независимым от величины неселективного поглощения k_b и начальной интенсивности источника излучения I_0 :

$$S = \ln(I_r/I_a) = \sigma l C. \quad (10.32)$$

Как видно из (10.30)–(10.32), для устранения влияния неселективного поглощения основное требование к аналитическому и опорному лучу — чтобы величина неселективного поглощения для них была идентична, то есть лучи должны быть гомологичны.

Коррекция с дейтериевой лампой

В качестве одного из вариантов коррекции аналитического сигнала в 1954 г. был предложен дифференциальный метод атомно-абсорбционного анализа с дополнительным источником излучения со сплошным спектром (дейтериевой лампой). Впоследствии этот метод получил широкое применение в аналитической практике. В нем в качестве аналитического используется резонансное излучение линейчатого источника, а в качестве опорного — часть излучения сплошного спектра дейтериевой лампы, выделенного в спектральной окрестности резонансной линии определяемого элемента. Поскольку ширина регистрируемого спектрального диапазона много больше ширины атомной линии поглощения, то поглощение излучения дейтериевой лампы определяемыми атомами пренебрежимо мало, в то время как величина неселективного поглощения приблизительно одинакова для излучения как дейтериевой, так и резонансной лампы. Этот метод позволяет устранить влияние неселективной помехи только для широкополосного неселективного поглощения. Если же его спектр представлен молекулярными полосами или линиями поглощения посторонних атомов, то может возникнуть серьезная ошибка, резко ухудшающая правильность анализа.

Зеемановская спектрометрия

В 1972 г. была продемонстрирована возможность применения в дифференциальном ААС-анализе прямого эффекта Зеемана (в магнитное поле помещен источник резонансного излучения), а в 1975 г. — обратного эффекта Зеемана (атомизатор помещен в магнитное поле). В настоящее время зеемановская спектроскопия занимает доминирующее положение среди дифференциальных методов ААС-анализа.

Явление воздействия магнитного поля на атомный спектр испускания было открыто голландским физиком Питером Зееманом в 1896 г. За это открытие он в 1902 г. получил Нобелевскую премию, а явлению было присвоено его имя — «эффект Зеемана». Долгое время эффект Зеемана использовался только в различных физических исследованиях как метод спектроскопии сверхвысокого разрешения,

и только в 1970-е годы он нашел применение в аналитической спектроскопии, а именно в дифференциальном атомно-абсорбционном анализе.

Иллюстрацией применения эффекта Зеемана в ААС может служить зеемановская модуляционная поляризационная спектроскопия, предложенная автором настоящего раздела. Она реализована в двух вариантах.

Зеемановская модуляционная поляризационная спектроскопия с обратным эффектом. Блок-схема анализатора, в котором реализован вариант зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии (ЗМПС) с обратным эффектом Зеемана, представлена на рисунке 10.42. Пространственное расположение оптических элементов анализатора:

- › излучение распространяется вдоль оси, которая перпендикулярна направлению силовых линий магнитного поля магнита 8;
- › длинная ось оптоакустического модулятора 4 параллельна направлению силовых линий магнитного поля магнита 8;
- › оси поляризатора 3 и фазовой пластинки $\lambda/4$ (6) повернуты в плоскости, перпендикулярной оптической оси, на угол 45° ;
- › пластинка 5 повернута в плоскости, перпендикулярной оптической оси, на угол 45° и наклонена к оптической оси на угол около 60° .

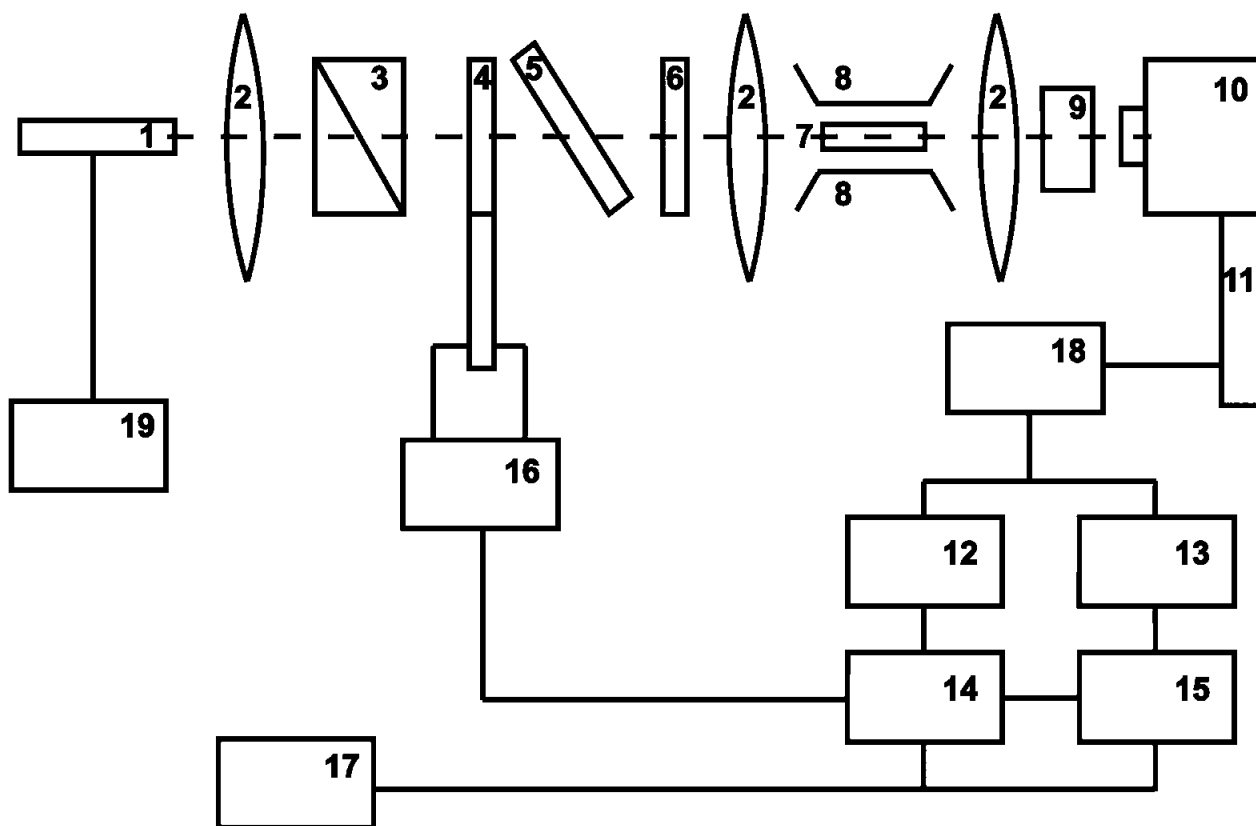


Рис. 10.42

Блок-схема анализатора, основанного на использовании зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии (ЗМПС) с обратным эффектом Зеемана.

1 — источник излучения, 2 — линза, 3 — поляризатор, 4 — оптоакустический модулятор, 5 — наклонная пластинка, 6 — фазовая пластинка $\lambda/4$, 7 — атомизатор, 8 — полюсники магнита, 9 — компенсатор, 10 — монохроматор, 11 — ФЭУ, 12, 13 — резонансные усилители на частоту 50 и 100 кГц соответственно, 14, 15 — синхронные детекторы на частоту 50 и 100 кГц соответственно, 16 — генератор оптоакустического модулятора, 17 — компьютер, 18 — предусилитель.

Процесс формирования аналитического сигнала в ЗМПС с обратным эффектом Зеемана происходит по следующей схеме. На выходе оптической системы с частотой 50 кГц (частота работы оптоакустического модулятора) модулируется поляризация излучения — по очереди выделяются две ортогональные поляризации, одна из которых, как упоминалось выше, поглощается определяемыми атомами, а вторая — нет. Тем самым формируется селективный сигнал S_1 , пропорциональный концентрации определяемых атомов и интенсивности излучения. В то же время неселективное поглощение для обеих поляризаций одинаково. Использование наклонной пластинки позволяет на частоте 100 кГц сформировать сигнал S_2 , пропорциональный интенсивности излучения. Для устранения влияния неселективного ослабления и дрейфов источника излучения регистрируется отношение сигналов S_1 и S_2 :

$$S = S_1/S_2. \quad (10.33)$$

Окончательное выражение для аналитического сигнала S_a , в котором учтена зависимость от времени и частично линеаризована зависимость от концентрации определяемых атомов N при больших оптических плотностях ($Q_\pi Nl = 0,5-5$, где l — толщина поглощающего слоя), будет иметь вид:

$$S_a = -\frac{b}{2} \int S_a(t) dt = -\frac{b}{2} \int \ln \frac{b-S(t)}{b+S(t)} dt, \quad (10.34)$$

где $b = 2p_1 p_2 J_1(A) / (p_2^2 - p_1^2) J_2(A)$ — нормировочная постоянная.

Чувствительность метода ЗМПС в первую очередь зависит от дифференциального сечения поглощения. В отличие от зеемановской спектроскопии с модуляцией магнитного поля, где зависимость дифференциального сечения от индукции магнитного поля в импульсе носит пороговый характер, то есть поле должно быть больше определенного порогового значения, в ЗМПС эта зависимость для большинства элементов (точнее, для элементов с аномальным типом зеемановского расщепления) носит экстремальный характер. При малых магнитных полях происходит поглощение резонансного излучения как π -, так и σ -компонентами абсорбционной линии определяемого элемента, и в этом случае дифференциальное сечение поглощения мало. При увеличении индукции магнитного поля для элементов с аномальным типом зеемановского расщепления (таких элементов — большинство) происходит смещение как σ -, так и π -компонентов относительно спектрального положения линии испускания, но σ -компоненты смещаются быстрее, и поэтому дифференциальное сечение увеличивается. При достаточно больших полях и σ -, и π -компоненты сильно смещены относительно положения линии испускания, и поэтому дифференциальное сечение опять уменьшается.

Зеемановская модуляционная поляризационная спектроскопия с прямым эффектом. Несмотря на то, что развитие зеемановской спектроскопии как аналитического метода начиналось с появления методов анализа на принципах использования прямого эффекта Зеемана, в настоящее время эти методы в аналитической практике практически не применяются. Однако для некоторых элементов, например для ртути, методы с прямым эффектом Зеемана могут составить конкуренцию методам с обратным эффектом. Это обусловлено, во-первых, простотой реализации ЗМПС с прямым эффектом Зеемана:

- › хорошо изучен разряд низкого давления в парах ртути и разработаны различные конструкции ртутных ламп, разряд в которых устойчиво горит в магнитном поле;

- › узел источника света в магнитном поле конструктивно значительно проще узла атомизатора, помещенного в магнитное поле.

Во-вторых, в силу физико-химических свойств ртути:

- › ртуть долгое время может находиться в воздухе в атомарном состоянии;
- › все соединения ртути диссоциируют при температурах не более 600°C;
- › появляется возможность пространственно разделить зону атомизации и аналитический объем и использовать протяженные аналитические кюветы, в частности, многоходовые кюветы, длина которых может достигать десятков метров, что значительно повышает чувствительность анализа. Длина поглощающего слоя в спектрометрах с обратным эффектом Зеемана ограничена зоной однородности магнитного поля, и ее величина составляет всего несколько сантиметров.

Известны различные способы реализации ЗМПС с прямым эффектом Зеемана — использование постоянного или импульсного магнитного поля, использование различной взаимной ориентации направления регистрации излучения и вектора магнитной индукции — параллельной (продольная геометрия) или перпендикулярной (поперечная геометрия). Наиболее эффективным является вариант с продольной геометрией. Его схема предполагает размещение источника излучения с четным изотопом ртути (^{196}Hg , ^{198}Hg или ^{204}Hg) в постоянном магнитном поле. При этом регистрация излучения осуществляется вдоль силовых магнитных линий. В этом случае регистрируются два равных по интенсивности σ^+ - и σ^- -компонента, циркулярно поляризованных по и против часовой стрелки, соответственно. При определенной величине магнитного поля один, σ^+ -компонент, попадает в область максимального поглощения и выполняет роль аналитической линии, а другой, σ^- -компонент, выходит из-под контура линии поглощения и выполняет роль линии сравнения. Разделение σ^\pm -компонентов во времени происходит с помощью поляризационного модулятора. В отсутствие поглощающих атомов интенсивности σ^+ - и σ^- -компонентов равны, и переменный сигнал на частоте модуляции отсутствует. При появлении атомов ртути в аналитической кювете интенсивность σ^+ -компонента уменьшается за счет поглощения аналитическими атомами, в то время как интенсивность σ^- -компонента остается без изменения. В результате на частоте модуляции возникает переменный сигнал, величина которого пропорциональна концентрации атомов ртути в аналитической кювете. Зеемановское смещение σ^\pm -компонентов (порядка $0,3 \text{ см}^{-1}$) значительно меньше ширины молекулярных полос и спектров рассеивания, поэтому величина неселективного поглощения для них одинакова. Следовательно, появление неселективной помехи не приводит ни к появлению переменного сигнала в отсутствие атомов ртути, ни к изменению отношения интенсивностей σ^\pm -компонентов при наличии поглощающих атомов. Для аналитического сигнала справедливо выражение (10.34).

Градуировка подобного анализатора осуществляется с помощью набора кювет различной толщины с насыщенными парами ртути. Конструкция кювет проста: между двумя кварцевыми окнами, разделенными сепаратором известной толщины, помещается капля металлической ртути, и затем окна устанавливаются в корпус кюветы. Для обеспечения герметичности окна с внешней стороны проклеиваются по периметру. Поскольку зависимость давления насыщенных паров ртути от температуры хорошо известна, то оптическая плотность поглощающих атомов для каждой кюветы при данной температуре легко определяется.

10.4.3.4. Использование высокоинтенсивных источников сплошного спектра и спектрометров высокого разрешения со скрещенной дисперсией

Появление серийных спектрометров, разрешение которых сравнимо с шириной атомной линии поглощения (спектрометры со скрещенной дисперсией и диодной матрицей в качестве детектора), и высокоинтенсивных (в первую очередь ксеноновых) ламп сплошного спектра позволило подойти к созданию атомно-абсорбционных анализаторов, в которых сочетаются такие трудно совместимые качества, как многоэлементность, высокие селективность и чувствительность. Измеряя интенсивность в центре линии поглощения и на ее крыльях, можно определить истинную величину атомного поглощения с учетом спектральной зависимости для неселективного поглощения.

Отметим, что спектральная интенсивность современных источников сплошного спектра зачастую превышает спектральную интенсивность ламп с полыми катодами. В результате пределы обнаружения для данной системы, как правило, не хуже пределов для линейчатых источников. Исключением в данном случае являются зеемановские атомно-абсорбционные спектрометры, в которых используются новые высокоинтенсивные ВЧ-лампы — для них пределы обнаружения заметно ниже, чем соответствующие пределы для спектрометров с источником сплошного спектра.

10.4.3.5. Источники излучения для атомно-абсорбционного анализа

В качестве источников излучения в атомно-абсорбционном анализе используются лампы с полым катодом, ВЧ-лампы, а для многоэлементных анализаторов — ксеноновые лампы сплошного спектра. Наиболее высокой интенсивностью отличаются ВЧ-лампы, однако круг элементов, для которых они существуют, ограничен легкоплавкими и легколетучими — Pb, As, Se, Te, Zn, Cd, Hg, Sn, Ga, Sb, Bi, Na, K.

Полупроводниковые, в первую очередь диодные, лазеры кроме относительно высокой интенсивности излучения обладают таким важным свойством, как возможность перестройки и модуляции длины волны генерации. Это позволяет создать на их основе селективные атомно-абсорбционные системы. Возможности атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием диодных лазеров продемонстрированы при определении Al, Ba, Ca, Cr, Cs, Cu, Gd, Hg, I, In, K, La, Li, Mn, Pb, Rb, Sm, U, Y, Zr и др. в графитовой печи, Cr в пламени. С использованием диодных лазеров налажен полупромышленный выпуск одноэлементных (Cd, Pb) атомно-абсорбционных анализаторов для экологического мониторинга. На основе диодных лазеров развиваются селективные детекторы для газовой и жидкостной хроматографии, позволяющие определять содержание H, O, S, благородных газов и галогенов, что недоступно для традиционной атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием ламп с полым катодом или высокочастотных ламп. Возможности определения изотопного состава показаны для Ba, Li, Rb, Pb и U.

10.4.3.6. Пламенные атомизаторы

В атомно-абсорбционной спектрометрии пламя служит высокотемпературной ячейкой для атомизации элементов пробы и является пока наиболее удобным, ста-

бильным и экономичным способом получения атомных паров. Источником энергии для атомизации определяемых элементов в пламени являются экзотермические реакции окисления (горения) газообразных и жидких топлив (углеводороды, водород, некоторые органические растворители), протекающие в их смесях с окислительными газами: воздух и динитрооксид (закись азота, N_2O). Обычно применяются такие «высокотемпературные» горючие смеси газов, как кислород — ацетилен, оксид азота (I) — ацетилен. В ряде случаев для атомизации проб достаточны и низкотемпературные пламена, например воздух — пропан.

Анализируемое вещество, как правило, вводят в пламя непрерывно и равномерно в виде аэрозоля его раствора. В результате испарения и атомизации поступающего аэрозоля, а также непрерывного удаления паров от предыдущей пробы, в поглощающем слое устанавливается динамически равновесная концентрация атомов.

Атомизация анализируемых растворов в пламени обеспечивает высокую производительность анализа и воспроизводимость результатов. Однако пределы обнаружения для пламенного варианта метода ограничены малой эффективностью использования анализируемого раствора, низкой концентрацией атомных паров, значительно разбавленных нагретыми до высоких температур газами пламени, и малым временем пребывания атомов в зоне, зондируемой световым пучком селективного спектрального источника.

10.4.3.7. Электротермическая атомизация

Наиболее значимым событием в истории развития ААСА явилась разработка Б. В. Львовым графитового атомизатора. С помощью этой печи были достигнуты значительно более низкие пределы обнаружения по сравнению с пламенной атомизацией. В свою очередь при использовании графитового атомизатора возникли и новые проблемы. Одной из основных проблем, возникающих при использовании графитовой печи, является вынос испарившихся соединений металлов без их атомизации. Следствием этого является уменьшение аналитического сигнала. Подобный эффект наблюдается довольно часто, поскольку температуры испарения многих соединений (в первую очередь металлоорганических и галогенидов металлов) ниже температуры пламенной атомизации диссоциации. Кроме того, испарение элементов или их соединений до стабилизации температуры в атомизаторе приводит, даже в случае полной диссоциации, к уменьшению времени удержания атомов в аналитическом объеме анализатора и, как следствие, к уменьшению аналитического сигнала за счет их выноса газовой струей, возникающей при расширении аргона при его нагреве. Поскольку атомизация происходит при постоянном давлении, то при нагреве, в соответствии с выражением: $p = nkT$, где n — концентрация атомов аргона в атомизаторе, k — постоянная Больцмана, T — температура в градусах Кельвина, концентрация n уменьшается во много раз, что приводит к возникновению газовой струи, выносящей атомы из атомизатора.

Предложенная Б. Н. Львовым платформа из пирогرافита позволяет задержать испарение пробы до установления теплового равновесия в газовой фазе. Это дает возможность для ряда элементов увеличить аналитический сигнал (за счет увеличения времени удержания атомов в атомизаторе), улучшить воспроизводимость и, что самое главное, существенно уменьшить матричные эффекты.

Большая воспроизводимость условий формирования аналитического сигнала достигнута за счет оптимизации конструкции атомизатора. Жидкую пробу (раствор или суспензию) вносят в графитовую печь через отверстие в верхней боковой части трубки с помощью микродозатора (ручной или автоматический ввод), печь нагревают в соответствии с заданной температурно-временной программой. Программа нагрева обычно включает в себя стадии сушки, пиролиза, атомизации и очистки. Тем самым обеспечивается решение следующих задач:

- › проведение управляемого термического разложения пробы;
- › удаление максимального количества мешающих матричных компонентов;
- › эффективное переведение определяемого элемента в атомарное состояние;
- › подготовка графитовой печи к следующему циклу атомизации.

Температурно-временные программы задают необходимые скорости подъема температуры, значения температуры термообработки, длительности температурной выдержки, регулирование скорости подачи и вида защитного или активного газа на всех стадиях процесса. Количество стадий программы и их характеристики выбираются аналитиком на этапе разработки методики анализа. Разрабатываемые программы зависят от матричного состава конкретного вида проб и термохимических свойств определяемого элемента. Выбор оптимальной программы нагрева обеспечивает лучшую чувствительность, воспроизводимость и правильность результатов анализа при максимальном снижении влияния сопутствующих компонентов. В конечном итоге использование тщательно разработанной температурно-временной программы нагрева позволяет определять низкие содержания элементов-примесей в сложных матрицах.

Модификаторы. Механизмы их действия

При полном испарении и атомизации соединений определяемого элемента механизм атомизации не влияет существенным образом на правильность и воспроизводимость аналитического измерения. Однако при анализе реальных проб существенное изменение энергий активации сухих остатков растворов, образование карбидов и летучих соединений элементов и ряд других процессов могут привести к возникновению упомянутых выше матричных эффектов. Как правило, величина матричных эффектов зависит от состава пробы и концентрации различных веществ в ней. Для уменьшения и устранения этих эффектов используются два приема (зачастую совместно). Проба, помещенная в печь, до стадии атомизации нагревается до температуры 400–1500°C — осуществляется пиролиз пробы. При этом матрица частично или полностью разрушается, что существенно уменьшает матричные эффекты. Однако многие сравнительно летучие элементы — такие как Cd, Pb, Zn, Bi, Tl и ряд других, — и элементы, образующие летучие металлоорганические соединения или галогениды, могут частично или полностью испаряться в процессе пиролиза. Уменьшение же температуры пиролиза приводит к появлению матричных эффектов. Чтобы удерживать эти элементы на поверхности печи, желательно увеличить энергии их активации. Этого можно добиться добавками к пробе соединений, называемых модификаторами, вводимых в атомизатор перед или вместе с пробой. Некоторые из этих соединений позволяют добиться и более эффективного разрушения матрицы пробы. В настоящее время в качестве модификаторов применяется множество соединений, но наиболее эффективными из них являются две сравнительно небольшие группы. Первая из них (и основная) —

каталитические модификаторы. Это соединения Pd, Pt, Ni и относительно редко используемые соединения Rh, Ru, Os, Ir. Вторая — элементы, образующие высокотемпературные оксиды — Mg, Ca, La и некоторые другие. Применение модификаторов первой группы приводит к образованию интерметаллических соединений, что увеличивает энергию активации определяемых элементов. В этом случае необходимо на 300–400°C увеличивать температуру атомизации пробы — в противном случае аналитический сигнал можно не зарегистрировать вовсе. Если в состав пробы входит большое количество органических соединений, то модификаторы первой группы работают и как катализаторы, переводящие матрицу пробы в оксиды (при достаточном количестве кислорода — в ряде случаев для глубокого окисления пробы во время пиролиза для внутренней продувки печи вместо аргона используют воздух или кислород). При этом из печи выводятся элементы, образующие газообразные оксиды — C, H, S.

Модификаторы второй группы фактически образуют тугоплавкие керамики, запекающие элементы пробы на поверхности печи. Следовательно, и в этом случае увеличивается энергия активации для определяемого элемента и появляется возможность увеличением температуры пиролиза устранить матричные эффекты.

В последнее время как модификаторы стали применяться карбиды тугоплавких элементов ZrC, TaC, WC. Эти модификаторы позволяют получить комбинированный эффект — не только уменьшить матричные влияния, но и существенно увеличить ресурс графитового атомизатора. К этим модификаторам относится появившийся в последнее время термин «постоянные модификаторы», поскольку они сохраняют свои свойства, пока печь не выйдет из строя. Однако по своей эффективности они уступают модификаторам первой группы.

При анализе ряда объектов в качестве модификаторов используются органические соединения — в первую очередь аскорбиновая кислота, Na и NH_4 — соли ЭДТА и лимонная кислота. Основная функция этих модификаторов — уменьшение концентрации свободного кислорода во время атомизации. Этот эффект позволяет увеличить чувствительность определения элементов, образующих очень прочные оксиды.

10.4.3. АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

В качестве источников света в АФСА, как и в ААСА, используются источники линейчатого спектра — лампы с полым катодом и высокочастотные шариковые лампы, спектральные линии излучения которых имеют контур более узкий, чем контур линий поглощения в атомизаторах. При этом для определения разных элементов требуются разные (соответствующие анализам) ЛПК и ВЧ-шариковые лампы.

Более универсальными для возбуждения флуоресценции являются лампы, излучающие сплошной спектр, среди которых наиболее востребованной является ксеноновая лампа сверхвысокого давления. Эта лампа обладает весьма значительной мощностью излучения в широком спектральном диапазоне и поэтому может использоваться для возбуждения атомной флуоресценции большого числа элементов.

Особое место среди источников света, применяемых в АФСА, занимают лазеры с перестраиваемой длиной волны излучения. Они обладают наибольшей эффективностью возбуждения спектра атомной флуоресценции за счет исключительно высокой мощности и монохроматичности своего излучения.

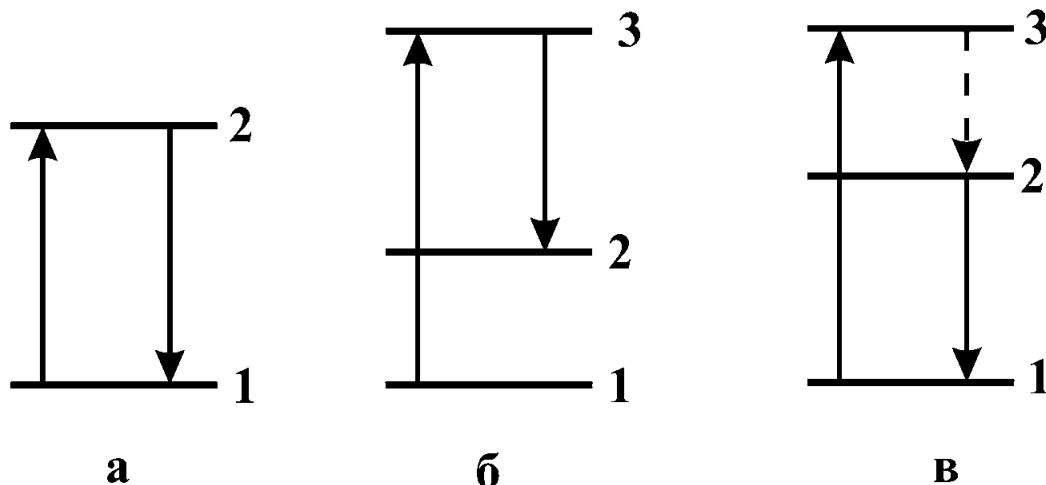


Рис. 10.43

Схемы процессов возбуждения атомов определяемого элемента из основного состояния в возбужденное и последующей атомной флуоресценции

Атомизаторы проб, применяемые в АФСА, подобны тем, которые используются в ААСА, но с необходимыми для наблюдения флуоресценции модификациями. Наиболее распространенным является пламенный атомизатор с цилиндрической горелкой. Из электротермических атомизаторов наиболее подходящим является атомизатор типа графитового тигля, который позволяет производить отбор флуоресцентного излучения в большом телесном угле. Графитовая трубчатая печь тоже применяется в АФСА, однако она не так эффективна, как в ААСА, поскольку конструктивно весьма затруднительно обеспечить большой телесный угол отбора из нее флуоресценции.

Если в ААСА измерение поглощения производится на длине волны спектральной линии опорного излучения, то в АФСА спектральные линии излучения источника света и регистрируемой флуоресценции могут быть различными. На рисунке 10.43 представлены для примера три схемы процессов перехода атомов определяемого элемента из основного состояния в возбужденное и последующей атомной флуоресценции.

Наиболее простая схема флуоресценции показана на рисунке 10.43а. При поглощении фотонов, имеющих энергию $h\nu = E_2 - E_1$, атомы переходят из основного состояния 1 в возбужденное состояние 2. Излучаемые затем в результате спонтанного перехода $2 \rightarrow 1$ фотоны являются собственно флуоресцентным излучением, частота которого равна частоте возбуждающего излучения. Процесс, протекающий по этой схеме, называется **резонансной атомной флуоресценцией**.

В схеме, приведенной на рисунке 10.43б, флуоресценция света происходит на частоте ν_{23} , которая меньше частоты возбуждающего излучения ν_{13} . То же самое соотношение частот имеет место в случае схемы, представленной на рисунке 10.43в. Однако в последнем случае флуоресценции предшествует процесс безызлучательного перехода атома из состояния 3 в состояние 2 (например, в результате столкновения с другими атомами или молекулами). Процессы, протекающие по схемам б и в, носят название **нерезонансной атомной флуоресценции**. Спектр нерезонансной флуоресценции может состоять из нескольких спектральных линий.

Интенсивность атомной флуоресценции тем больше, чем больше интенсивность возбуждающего излучения. Но это справедливо лишь до тех пор, пока флуо-

ресценция происходит только в результате спонтанного перехода атомов из возбужденного в нижерасположенное энергетическое состояние, а индуцированное излучение атомов пренебрежимо мало из-за низкой мощности возбуждающего излучения. Если источник света обладает весьма высокой интенсивностью возбуждающего флуоресценцию излучения, то процесс флуоресценции начинает определяться не спонтанным, а индуцированным излучением. При этом возрастание интенсивности флуоресценции I_{Φ} с увеличением интенсивности возбуждающего излучения I_0 замедляется, а затем и вовсе прекращается (рис. 10.44). Интенсивность флуоресценции достигает своего максимального значения I_{\max} , величина которого прямо пропорциональна концентрации атомов определяемого элемента в газовой фазе в атомизаторе. В условиях насыщения флуоресценции атомный газ становится прозрачным для возбуждающего излучения. Именно этот режим насыщенной флуоресценции и реализуется в лазерном варианте АФСА.

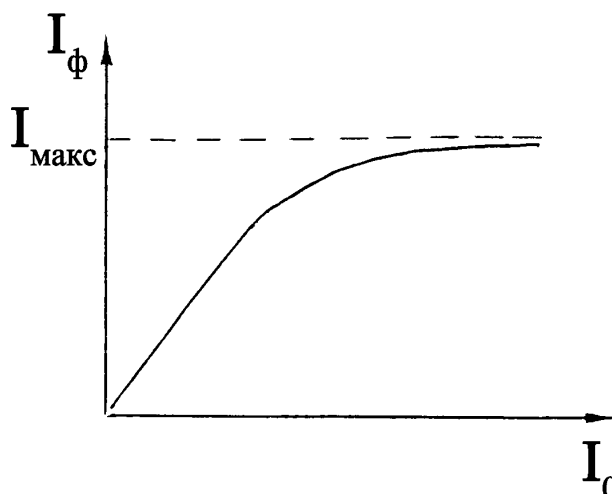


Рис. 10.44

Зависимость интенсивности флуоресценции от интенсивности возбуждающего излучения

Интенсивность флуоресценции достигает своего максимального значения I_{\max} , величина которого прямо пропорциональна концентрации атомов определяемого элемента в газовой фазе в атомизаторе. В условиях насыщения флуоресценции атомный газ становится прозрачным для возбуждающего излучения. Именно этот режим насыщенной флуоресценции и реализуется в лазерном варианте АФСА.

При отборе с помощью собирающей линзы флуоресцентного излучения аналита в монохроматор попадает и неселективно рассеянное в атомизаторе возбуждающее флуоресценцию излучение источника света. Особенно остро эта проблема возникает в случае регистрации резонансной флуоресценции, когда длины волн возбуждающего излучения и флуоресценции совпадают. Поэтому одним из способов решения проблемы, связанной с неселективными помехами в АФСР, является регистрация нерезонансной флуоресценции (см. рис. 10.43б и в). Однако этот способ не всегда может быть реализован из-за особенностей систем энергетических состояний атомов различных элементов.

Наряду с завышением интенсивности флуоресценции за счет неселективного рассеяния, в АФСР существует проблема уменьшения ее интенсивности за счет процессов тушения. Если давление газа в атомизаторе достаточно велико, то за время пребывания в возбужденном состоянии атом до излучения флуоресцентного фотона может испытать одно или несколько столкновений с окружающими его атомами или молекулами. В результате одного из таких столкновений (удар второго рода) может произойти безызлучательный переход возбужденного атома в более низкоэнергетическое состояние. В этом случае регистрируемая интенсивность флуоресценции будет заниженной.

Различные газы обладают различной способностью тушить флуоресценцию и в связи с этим в разной степени ослабляют ее. Наибольшей эффективностью тушения обладают молекулы CO , H_2 , N_2 , а наименьшей — атомы инертных газов. Отсюда следует, что проблема тушения атомной флуоресценции особенно актуальна в случае пламенной атомизации пробы. В таблице 10.2 в качестве примера приведены данные о квантовом выходе атомной флуоресценции для разных пламен, который определяется как число фотонов флуоресценции, приходящихся на один поглощенный фотон возбуждения. Как следует из таблицы, добавка аргона в водородно-

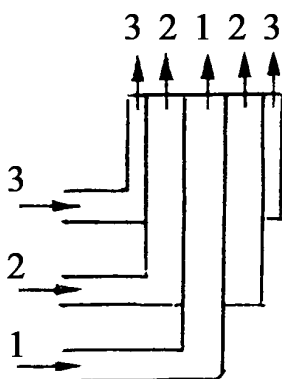


Рис. 10.45

Схема горелки с разделенным пламенем

кислородное пламя существенно повышает квантовый выход флуоресценции, особенно для натрия.

В свете вышесказанного в АФСА применяют специальные конструкции цилиндрических горелок, позволяющие создавать защищенные и разделенные пламена. Разделенным называется пламя, в котором горючая смесь, содержащая аэрозоль анализируемого раствора, вводится во внутреннюю (приосевую) зону пламени через отдельную трубку, а во внешнюю зону вводится горючая смесь без пробы (рис. 10.45). Кроме того, для повышения квантового выхода атомной флуоресценции, а также для изоляции плазмы от атмосферного кислорода и азота по внешней трубке горелки подается защитный поток аргона. Подобные защищенные пламена позволяют снижать пределы обнаружения элементов

методом АФСА более чем на порядок величины по сравнению с использованием обычных пламен, используемых в АЭСА.

Уникальные возможности в плане достижения низких пределов обнаружения АФСА связаны с созданием и применением перестраиваемых лазеров на красителях (ЛК). Эти лазеры позволяют генерировать излучения практически с любой длиной волны в достаточно широком спектральном диапазоне (от 350 до 1000 нм) путем помещения в резонатор (см. раздел 10.4.6) кюветы с раствором органического красителя в этиловом спирте в качестве активного вещества. Оптическая накачка этого раствора обычно осуществляется излучением мощного лазера. Внутри резонатора ЛК устанавливается диспергирующий элемент, который позволяет, наряду с осуществлением тонкой настройки излучения лазера на определенную длину волны, сужать спектральную полосу генерации до 0,1–0,01 нм, то есть практически до ширины спектральных линий, излучаемых атомами в обычных источниках света для спектрального анализа.

Благодаря высокой мощности лазерного возбуждения флуоресценции, ЛАФСА является самым чувствительным из всех методов атомного спектрального анализа, обеспечивая пределы обнаружения для некоторых элементов на уровне 1 нг/л. Для определения элементов, содержание которых в анализируемых пробах находится на указанном уровне, необходимо изолировать экспериментальную установку в специальной чистой комнате с особой системой вентиляции, поскольку загрязнения из лабораторного воздуха могут дать в регистрируемом сигнале помеху, превышающую аналитический сигнал от пробы. Кроме того, приготовление стандартных растворов для построения градуировочных зависимостей требует сверхчистой воды и специальной технологии ее получения и хранения. Из этого следует, что область практического применения ЛАФСА ограничена узким кругом специальных задач. Задач, в которых дополнительные затраты на обеспечение необходимых для проведения анализа условий, адекватных высокой чувствительности метода, оправданы важностью получаемых результатов. Прежде всего, это исследовательский анализ особо чистых веществ искусственного (например, материалы для микроэлектронной промышленности) и природного (например, антарктический лед) происхождения. С учетом ограничений сферы применения АФСА не нашел такого широкого применения в аналитической практике, как АЭСА и ААСА, несмотря на то что некоторые приборостроительные фирмы уже выпускали

серийные установки или приставки к атомно-абсорбционным спектрофотометрам для его реализации. Однако несмотря на то, что метод АФСА пока еще недостаточно популярен в плане решения задач рутинного анализа веществ и материалов, его вариант с лазерным возбуждением флуоресценции имеет большие перспективы как самый чувствительный из всех методов атомного спектрального анализа. Так, например, методика определения свинца в воде с использованием лазерного варианта АФСА характеризуется пределом обнаружения ~ 1 нг/л.

В качестве примера применения метода рассмотрим определение таллия в чистой воде. Использован для этого закрытый вариант ГЭТА. С учетом низкой температуры атомизации пробы ($\leq 1600^\circ\text{C}$) для оптической фильтрации флуоресценции используется интерференционный фильтр перед ФЭУ. Стандартные растворы приготавливаются последовательным разбавлением деионизованной водой головного раствора с концентрацией таллия 1 мг/мл. Чистота воды позволяет приготовить стандартные образцы до концентраций 0,5 пг/мл. Атомизация раствора проводится в атмосфере аргона в три этапа: первый — испарение воды при 100°C в течение 120 с. Второй — просушка при 400°C в течение 90 с. Третий — атомизация сухого остатка при 1400°C в течение 7–15 с. На третьем этапе поступление аргона в камеру прекращается с целью увеличения концентрации атомов таллия в аналитической зоне. Полученный градуировочный график показан на рисунке 10.46.

Видно, что в области концентраций, близких к PrO , отмечается отклонение от линейной зависимости, обусловленное остаточным загрязнением используемой

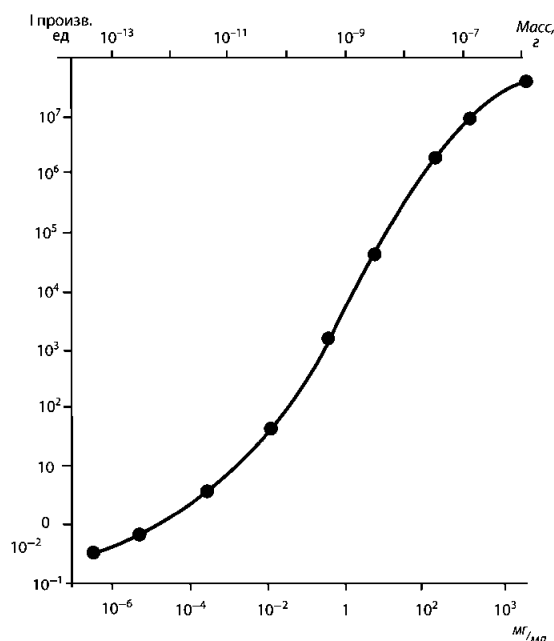


Рис. 10.46

Градуировочный график для определения Tl

Таблица 10.2

Пределы обнаружения (мкг/мл) методик анализа с применением лазеров на красителях

Элемент	PrO	Элемент	PrO	Элемент	PrO
Al	0,005	Cd	0,8	Ni	0,5
Ca	0,005	Hf	100	Os	150
Ce	0,5	Ho	0,1	Pd	0,03
Co	0,2	In	0,002	Pr	1
Cr	0,02	Lu	3	Rh	0,1
Dy	0,3	Mg	0,0003	Ru	0,5
Er	0,5	Ma	0,01	Sc	0,01
Eu	0,02	Mo	0,3	Sm	0,1
Fe	0,3	Nb	1	Sr	0,01
Cu	0,02	Nd	2	Yb	0,01

Профиль распределения свинца в образцах фирнового снега

Расстояние от берега, км	Номер слоя	Содержание Pb, пг/мл	
		МС + Из. разб.	ЛАФС
33	4	6,6	8,4
103	4	7,4	12,5
433	4	2,3	4,0
433	3	2,3	4,0
433	2	2,8	4,6
483	1	6,9	6,1
1274	4	6,3	10,6

воды. Оценка ОПО составляет 0,5 пг/мл, что соответствует абсолютному содержанию таллия в объеме пробы 50 мкл $\sim 2,5 \cdot 10^{-14}$ г, или $7,4 \cdot 10^7$ атомов. Пределы обнаружения, достигнутые методом ЛАФСА, приведены в таблице 10.2 для случая использования графитового атомизатора.

В таблице 10.3 приведены профили распределения свинца в образцах антарктического льда.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы, происходящие в плазме источников света, ведут к возбуждению атомов?
2. Какие явления и процессы в плазме источников света оказывают влияние на ширину и форму контура излучаемых спектральных линий?
3. Изобразите блок-схемы установок для реализации трех методов атомного спектрального анализа и объясните назначение отдельных блоков.
4. В чем заключается различие конструкций пламенных горелок, применяемых в АЭСА и в ААСА?
5. Изобразите конструкцию пневматического распылителя для генерации и ввода жидких проб в пламя. Объясните принцип его действия.
6. Изобразите схемы электрического питания дуги постоянного тока и дуги переменного тока. В чем причина их различия?
7. Чем определяется температура плазмы дугового разряда и температура его угольных электродов?
8. Для анализа каких проб наиболее эффективно применение дуговых источников света, включая дуговой плазмотрон? Каковы при этом метрологические характеристики методик?
9. Назовите основные стадии высоковольтного искрового разряда и процессы, происходящие в межэлектродном промежутке во время этих стадий.
10. К какому типу газового разряда относятся разряд Гримма, разряд с полым катодом и высокочастотный разряд в шариковой лампе? Как происходит атомизация в этих источниках света?
11. Назовите метрологические характеристики АЭСА с ИСП и области его применения.
12. Изобразите принципиальную схему спектрального прибора и объясните назначение его основных элементов.

13. Перечислите основные способы регистрации спектра, применяемые в оптическом атомном спектральном анализе. Укажите достоинства и недостатки каждого из них.
14. Перечислите источники света и атомизаторы, применяемые в атомно-абсорбционном анализе по схеме А. Уолша.
15. Изобразите схемы оптических переходов для резонансной и нерезонансной атомной флуоресценции.
16. Что такое характеристические масса и концентрация?
17. Что такое абсорбционность?
18. Напишите выражение для закона Ламберта — Бэра.
19. Что такое прямой и обратный эффект Зеемана?
20. Какой из рассмотренных методов является многоэлементным?
21. В чем заключаются преимущества диодных лазеров по сравнению с обычными источниками излучения?
22. Каким требованиям должны удовлетворять источники излучения, используемые в атомно-абсорбционном анализе?
23. Проанализируйте различие в аналитических возможностях пламен, используемых в анализе.
24. Какие процессы приводят к атомизации пробы в пламени?
25. Чем обусловлено неселективное поглощение и неселективное рассеяние аналитического излучения?
26. На какие аналитические параметры атомно-абсорбционного анализа и каким образом влияет платформа Львова?
27. Какие стадии включает в себя процедура измерения содержания элементов в атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией?
28. Какие функции выполняют модификаторы?

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВЕЩЕСТВОМ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

11.1. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Все рассмотренные ранее спектральные методы элементного анализа (глава 10) основаны на возбуждении валентных электронов. Для возбуждения электронов внутренних оболочек атомов необходимо излучение более высокой энергии. Такое излучение называется рентгеновским излучением и занимает в спектре электромагнитного излучения область от ультрафиолетового до гамма-излучения. Излучение с длинами волн от 1 до 30 нм принято называть мягким рентгеновским излучением, более коротковолновое, от 10^{-6} до 1 нм, — жестким рентгеновским излучением.

Рентгеновское излучение возникает в результате бомбардировки потоком ускоренных электронов атомов мишени и состоит из двух частей: тормозного и характеристического (рис. 11.1).

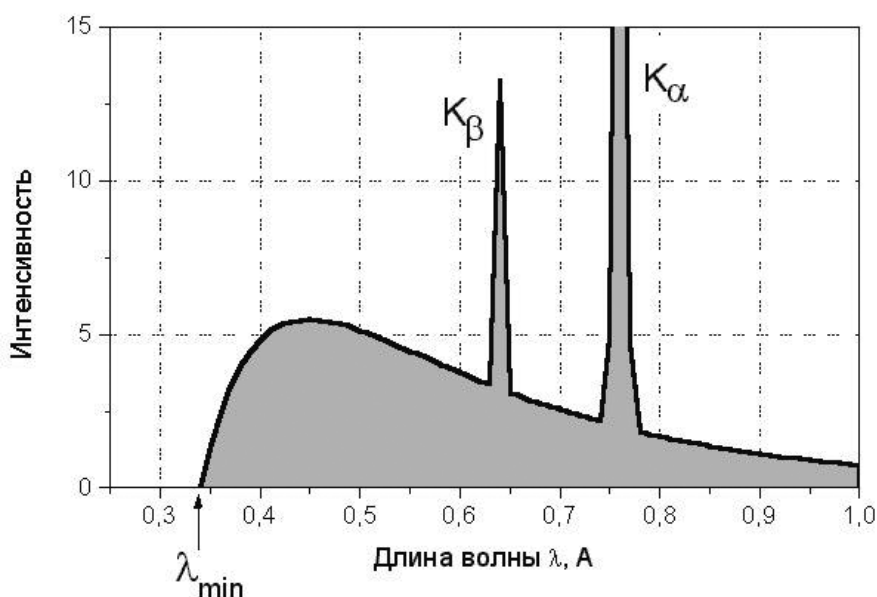


Рис. 11.1

Рентгеновский спектр излучения мишени из молибдена при облучении ее электронами при ускоряющем напряжении 35 кВ

Первая часть, являющаяся основной — тормозное рентгеновское излучение, — является результатом неупругих взаимодействий и обусловлено превращением кинетической энергии тормозящихся электронов в энергию излучения за счет рассеяния электронов в электростатических полях атомов мишени. Тормозное излучение имеет непрерывный спектр с четкой границей со стороны коротких длин волн λ_{\min} . Коротковолновая граница непрерывного спектра совершенно не зависит от материала мишени и определяется только кинетической энергией электронов. Потеря энергии электрона на излучение носит квантовый характер и сопровождается испусканием кванта электромагнитного излучения (фотона) с энергией $h\nu$, которая не может превосходить кинетическую энергию электрона. Длина волны λ_{\min} излучаемого рентгеновского кванта, называемая коротковолновой границей, определяется соотношением

$$\lambda_{\min} = hc/eV = 1,240/V,$$

где c — скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме, e — заряд электрона, V — ускоряющий потенциал для задания кинетической энергии электрону (в киловольтах). На рисунке 11.2 приведено распределение интенсивности в спектре тормозного рентгеновского излучения по длинам волн для различных ускоряющих напряжений.

Коротковолновая граница λ_{\min} соответствует случаю, когда торможение электрона происходит в одном элементарном акте и вся его кинетическая энергия переходит в излучение. Этот процесс значительно менее вероятен по сравнению со случаями постепенного торможения во многих элементарных актах. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Вследствие этого электроны, попавшие в мишень идвигающиеся в материале мишени некоторое время до полного торможения, обладают различными скоростями. Следовательно, электроны с различной кинетической энергией возбуждают рентгеновское излучение с различными длинами волн, превышающими

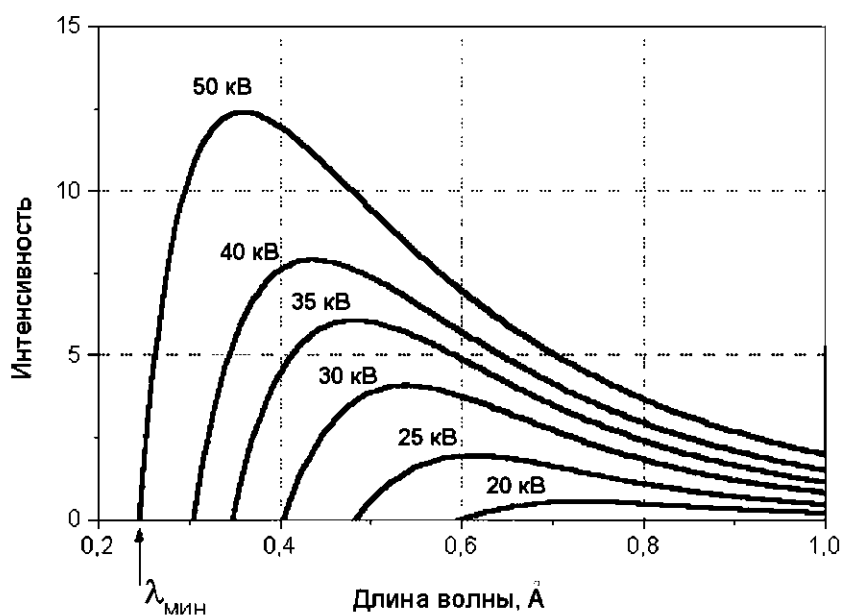


Рис. 11.2

Распределение интенсивности тормозного рентгеновского излучения по длинам волн при облучении мишени из вольфрама электронами под действием различных ускоряющих напряжений

коротковолновую границу. Рассмотренные процессы и определяют распределение интенсивностей в непрерывном спектре тормозного излучения, представленном на рисунке 11.2. Максимум интенсивности излучения непрерывного спектра приходится на область, где длина волны примерно в полтора раза больше, чем коротковолновая граница. В области длинных волн интенсивность излучения постепенно спадает.

При увеличении ускоряющего потенциала кинетическая энергия электронов возрастает и достигает величины, достаточной для полного выбивания электрона из внутренних оболочек атомов мишени, подвергающейся бомбардировке. На освободившееся место переходит электрон с более высокого энергетического уровня и испускается фотон рентгеновского излучения с энергией, равной разности энергий соответствующих уровней атома мишени. Такое излучение называется характеристическим излучением, потому что длина его волны (или энергия) характерна для каждого элемента, так как всякий атом имеет свои собственные характеристические уровни энергии электронов на каждой из орбиталей. Излучение имеет линейчатый спектр, состоящий из закономерно расположенных узких спектральных линий. Теория характеристического рентгеновского излучения была создана Косселем на основе теории атома Бора. Согласно Бору, атом содержит внутренние электронные оболочки (энергетические уровни), количество которых зависит от атомного номера. Они обозначаются буквами K , L , M и т. д. Каждая оболочка содержит определенное число электронов: ближайшая к ядру K -оболочка — 2 электрона, следующая, L — 8, M — 18 и т. д. Если в оболочке содержится меньшее число электронов, то говорят, что она не заполнена или в оболочке имеются электронные вакансии — «дырки». Характеристическое рентгеновское излучение возникает, когда один из внутренних электронов переходит на оболочку с дыркой. Состояние электронов внутренних оболочек практически не зависит от химического состояния атомов, поэтому характеристическое рентгеновское излучение фактически не зависит от химического состояния атомов мишени. Полный спектр рентгеновского излучения мишени из молибдена, подвергнутой бомбардировке электронами, ускоренными при напряжении 35 кВ, приведен на рисунке 11.1.

Наряду с непрерывным спектром, возбуждаются две линии характеристического излучения (K_β и K_α) с длинами волн соответственно $\lambda = 0,063$ и $\lambda = 0,071$ нм. Линия излучения, соответствующая переходам между L - и K -оболочками, обозначается как K_α , соответствующая переходам между M - и K -оболочками называется K_β , и т. д. Для более тяжелых элементов появляются другие серии линий, соответствующие переходам на L -, M - и более высокие уровни.

11.2. СПЕКТР ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Как и все спектры ЭМИ, спектр характеристического рентгеновского излучения — это распределение интенсивности рентгеновского излучения по энергиям или длинам волн. Наблюдаемые в спектре линии характеристического рентгеновского излучения соответствуют разности энергетических уровней внутренних электронных оболочек атома и подчиняются квантовомеханическим правилам отбора. Переход электрона с одной оболочки на другую должен удовлетворять условиям: $\Delta n > 0$, $\Delta l = \pm 1$ и $\Delta j = 0 \pm 1$. Здесь n , l и j — главное, азимутальное и полное квантовые

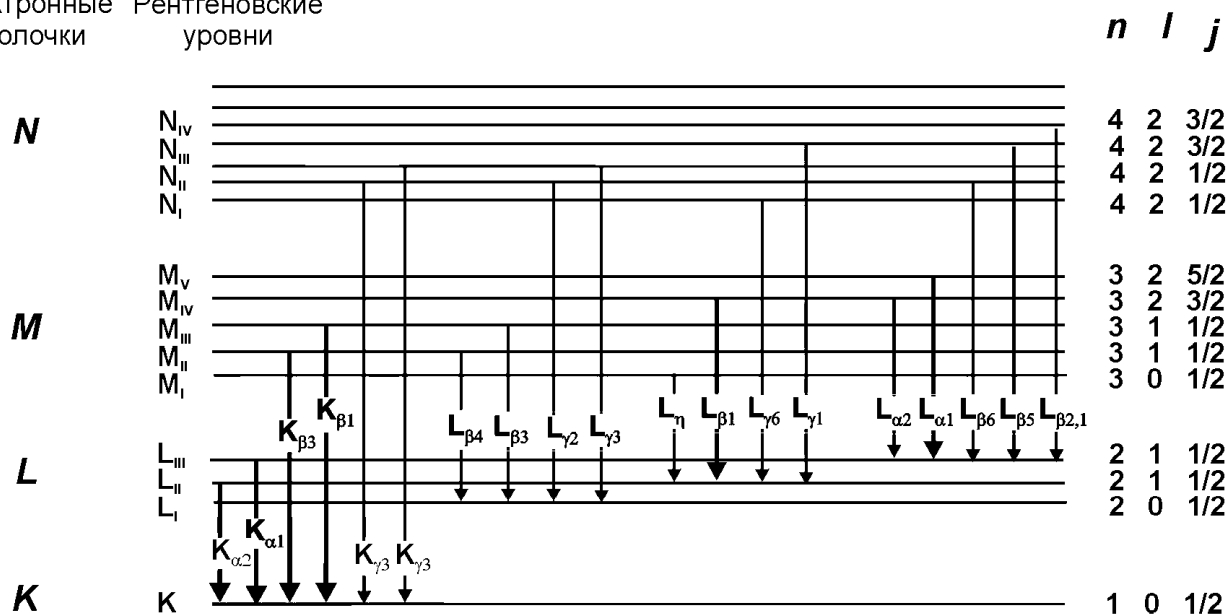


Рис. 11.3

Схема разрешенных электронных переходов
между внутренними энергетическими уровнями атомов меди

числа. На рисунке 11.3 приведена схема основных электронных переходов между внутренними энергетическими уровнями для атома меди, приводящих к появлению характеристического излучения. Там же схематично приведена символика, используемая для обозначения и классификации линий рентгеновского спектра, отвечающих разрешенным переходам. Линии, соответствующие запрещенным переходам, то есть переходам, не удовлетворяющим правилам отбора, имеют пренебрежимо малую интенсивность.

Все характеристические рентгеновские линии, обусловленные электронными переходами на K -оболочку, называются K -линии. В соответствии с правилами отбора, K -вакансии могут быть заполнены электронами с уровнями L_{II} , L_{III} или $M_{II,III}$. Любой такой переход приводит к возникновению квантов рентгеновского излучения с энергией, равной разности энергий связи соответствующих электронов. Так, для переходов $L_{III} \rightarrow K$ в атомах меди энергия рентгеновского излучения будет равна:

$$\Delta E = E_K - E_{L_{III}} = (8,973 - 0,993) \text{ кэВ} = 8,040 \text{ кэВ}.$$

Эта рентгеновская линия обозначается $\text{Cu } K-L_{III}$ или $\text{Cu } K_{\alpha_1}$. Все характеристические рентгеновские линии группируются в серии. Линии K -серии соответствуют переходам, заканчивающимся на K -уровне. Аналогичную природу имеют L -, M - и N -серии. Для каждого элемента самой интенсивной линией является его K_{α_1} -линия. Соотношение интенсивностей линий определяется относительными заселенностями уровней. Чем дальше уровень, с которого переходит электрон, отстоит от ядра, тем меньше интенсивность линии. В таблице 11.1 приведены основные рентгеновские линии, их обозначение и их относительные интенсивности. Приведенные обозначения и распределения относительных интенсивностей справедливы для любого элемента Периодической системы. Для удобства работы с литературой, посвященной рентгеновским методам, в таблице приводятся параллельно два обозначения рентгеновских линий: введенные в 1920 г. Зигбаном и принятые в настоящее время ИЮПАК.

Основные рентгеновские линии, обозначенные по правилам ИЮПАК и по Зигбану, и их интенсивности относительно главной линии в каждой подгруппе

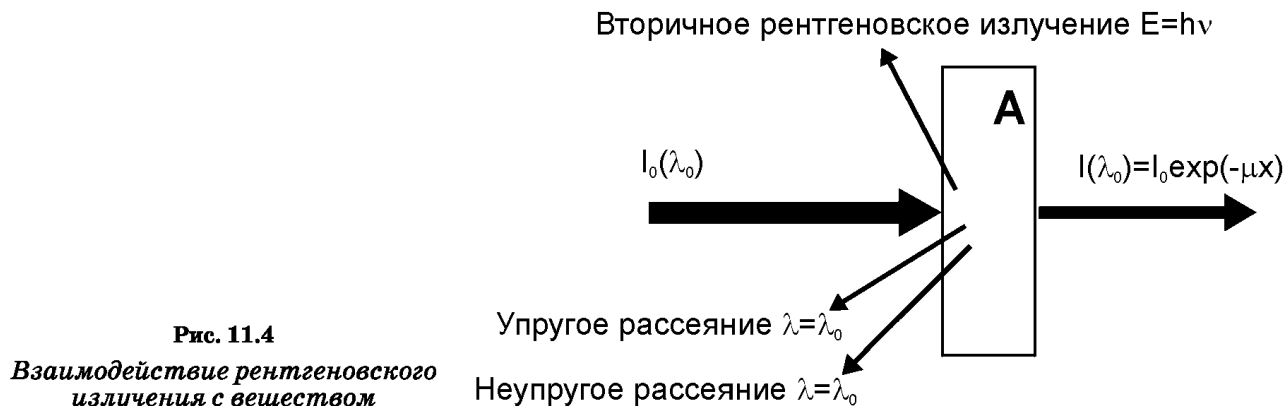
	Обозначение линий		Относительная интенсивность
	ИЮПАК	Зигбан	
K-линии	$K-L_{III}$ $K-L_{II}$ $K-M_{III}$ $K-M_{II}$	$K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ $K_{\beta 1}$ $K_{\beta 3}$	100 ~50 ~17 ~8
L_{III}-линии	$L_{III}-M_V$ $L_{III}-M_{IV}$ $L_{III}-N_{V,IV}$ $L_{III}-M_I$ $L_{III}-N_I$	$L_{\alpha 1}$ $L_{\alpha 2}$ $L_{\beta 2,1}$ $L_{\beta 5}$ $L_{\beta 6}$	100 ~10 ~25 ~5 ~1
L_{II}-линии	$L_{II}-M_{IV}$ $L_{II}-N_{IV}$ $L_{II}-M_I$ $L_{II}-O_I$	$L_{\beta 1}$ $L_{\gamma 1}$ L_{η} $L_{\gamma 6}$	100 ~20 ~3 ~3
L_I-линии	L_I-M_{III} L_I-M_{II} L_I-N_{III} L_I-N_{II}	$L_{\beta 3}$ $L_{\beta 4}$ $L_{\gamma 3}$ $L_{\gamma 2}$	100 ~70 ~30 ~30
M-линии	M_V-N_{VII} M_V-N_{VI} $M_{IV}-N_{VI}$	$M_{\alpha 1}$ $M_{\alpha 2}$ M_{β}	

Спектр характеристического рентгеновского излучения индивидуален для каждого элемента. Этот факт является основополагающим для качественного элементного анализа. В то же время интенсивность рентгеновских линий пропорциональна концентрации излучающих атомов, что является предпосылкой количественного анализа.

Все аналитические методы, основанные на регистрации в качестве аналитического сигнала рентгеновского излучения, делятся на две группы: методы рентгеноструктурного анализа и рентгеноспектральные методы элементного анализа. Методы рентгеноструктурного анализа основаны на явлении дифракции рентгеновского излучения и позволяют анализировать твердофазные объекты, имеющие кристаллическую структуру, и с высокой надежностью идентифицировать кристаллические вещества по структурным параметрам решеток кристаллов образующих их веществ. Однако рентгеноструктурные методы, как правило, не относятся к компетенции аналитической химии. Наиболее важными для аналитических целей методами являются такие рентгеноспектральные методы, как рентгенфлуоресцентный анализ (РФА) и методы электронной спектроскопии.

11.3. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

В основе всех рентгеноспектральных методов лежит взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, подчиняющееся общим законам взаимодействия ЭМИ с веществом, рассмотренным в главе 9, но в то же время имеющее свою специфику.



Процесс взаимодействия рентгеновского излучения с веществом иллюстрирует рисунок 11.4. Твердый образец А облучается рентгеновским излучением с длиной волны λ_0 и интенсивностью $I_0(\lambda_0)$. При прохождении излучения через образец его интенсивность ослабляется за счет специфического для рентгеновского излучения фотоэлектронного поглощения, а также упругого и неупругого рассеяния на электронах атомов твердого тела.

Интенсивность излучения на выходе из образца $I(\lambda_0)$ уменьшается по экспоненциальному закону и зависит от его толщины x и линейного коэффициента ослабления μ . Линейный коэффициент ослабления μ представляет собой часть энергии, затраченной на поглощение и рассеяние слоем вещества толщиной в 1 см, зависит от длины волны излучения и пропорционален плотности поглощающего вещества ρ . В рентгеновской спектроскопии более предпочтительным является не зависящий от плотности массовый коэффициент ослабления, определяемый как $\mu_M = \mu/\rho$ и имеющий размерность $\text{см}^2/\text{г}$. Ослабление интенсивности рентгеновского излучения происходит как за счет фотоэлектронного поглощения (называемого иногда истинным поглощением), так и за счет рассеяния, поэтому массовый коэффициент ослабления μ_M равен

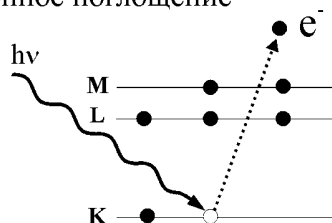
$$\mu_M = \tau_M + \sigma_M,$$

где τ_M — массовый коэффициент фотоэлектронного поглощения, а σ_M — массовый коэффициент рассеяния. В ослаблении интенсивности фотоэлектронное поглощение является преобладающим процессом. Рассеяние является результатом взаимодействия излучения с образцом, при котором происходит изменение направления излучения. Упругое рассеяние происходит на связанных электронах, его используют для установления кристаллической структуры вещества с помощью методов рентгеновской дифракции. Если длина волны рассеянного излучения больше длины волны первичного излучения, то процесс называют *неупругим*, или *комптоновским* рассеянием. Неупругое рассеяние является результатом взаимодействия рентгеновского излучения со слабо связанными внешними электронами.

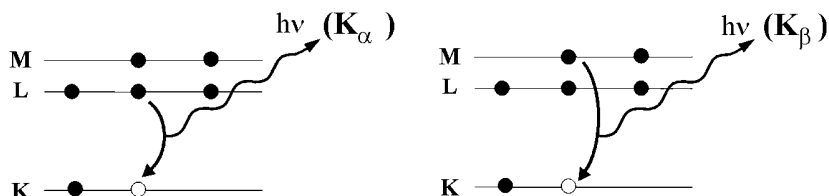
В процессе фотоэлектронного поглощения (рис. 11.5а) квант рентгеновского излучения (фотон) поглощается атомом, и происходит выбивание электрона с одного из внутренних электронных уровней. Такой электрон (фотоэлектрон) обладает кинетической энергией, равной разности энергии падающего кванта излучения и энергии связи электрона с ядром.

Образованная в результате выбивания электрона с одной из оболочек электронная система атома неустойчива. Электроны с более высоких энергетических уровней

а) Фотоэлектронное поглощение



б) Рентгеновская флуоресценция



в) Оже-электронная эмиссия

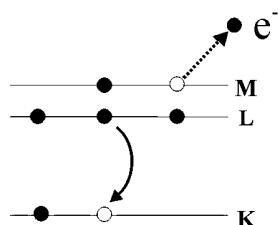


Рис. 11.5

Фотоэлектронное поглощение (а), последующие вторичные процессы с образованием рентгеновского излучения (б) и оже-электрона (в) (темные кружки — электроны, светлые — вакансии); К, L и М — электронные оболочки атомов

стремятся заполнить образовавшуюся вакансию. При переходе электрона с более высокого на более низкий энергетический уровень испускается квант вторичного рентгеновского излучения (рис. 11.5б), называемого, как уже отмечалось ранее, характеристическим излучением. Такой вторичный процесс эмиссии характеристического излучения носит название рентгеновской флуоресценции. Переход электрона с вышележащего на нижний свободный уровень может сопровождаться и безызлучательным процессом. Высвобождающаяся в результате такого перехода энергия может вызвать выбивание одного из электронов с более высоких энергетических уровней (рис. 11.5в). Такой процесс (оже-эффект) протекает параллельно с испусканием квантов рентгеновского излучения. Доля процесса с образованием оже-электронов зависит от многих факторов и прежде всего — от порядкового номера элемента. Она уменьшается с ростом порядкового номера элемента, в то время как доля рентгеновских квантов растет. Регистрация вторичного излучения (фотоэлектронов или оже-электронов) и его спектральный анализ легли в основу таких аналитических методов, как электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА) и оже-электронная спектроскопия, применяемых для анализа поверхности твердых тел.

Процесс фотоэлектронного поглощения может происходить только тогда, когда энергия кванта рентгеновского излучения равна или превышает энергию связи электрона с ядром на оболочке атома, с которой он выбивается. На рисунке 11.6 приведена зависимость массового коэффициента фотоэлектронного поглощения τ_M

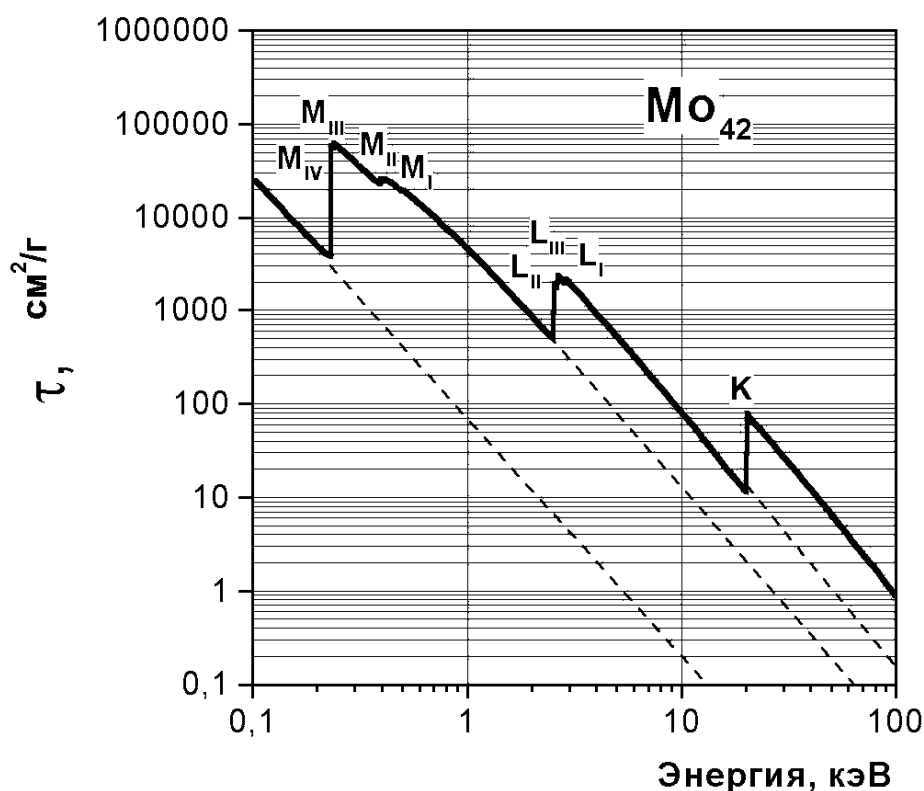


Рис. 11.6

Зависимость массового коэффициента фотоэлектронного поглощения для Мо как функция энергии рентгеновского излучения

атомов Мо от энергии поглощаемого рентгеновского излучения. Коэффициент поглощения в целом возрастает с уменьшением энергии рентгеновских квантов. Если поглощающее вещество состоит из атомов только одного химического элемента, то коэффициент поглощения связан с длиной волны излучения и атомными характеристиками поглотителя эмпирической формулой:

$$\tau_M = CNZ^4\lambda^n/A, \quad (11.1)$$

где N — число Авогадро, Z — атомный номер поглощающего элемента, A — его атомный вес, λ — длина волны, n — показатель степени, принимающий значения между 2,5 и 3,0, а C — постоянная, скачкообразно уменьшающаяся при переходе через край поглощения. Краем поглощения называется индивидуальная характеристика атомов, соответствующая значению энергии, при которой происходит скачкообразное изменение коэффициента поглощения. Такая особенность поглощения имеет простое физическое объяснение. При энергиях рентгеновских квантов, превышающих энергию связи электронов на K -оболочке, сечение поглощения для электронов на L -оболочке имеет величину по крайней мере на порядок меньшую, чем для K -оболочки. По мере уменьшения энергии рентгеновских квантов и приближении ее к энергии отрыва электрона с K -оболочки фотоэлектронное поглощение растет в соответствии с формулой (11.1), в которой коэффициент C задается для K -оболочки. При падении энергии рентгеновских квантов ниже энергии связи электрона на K -оболочке ($\sim 20,0$ кэВ) происходит скачкообразное уменьшение поглощения, так как рентгеновское излучение

с меньшей энергией может взаимодействовать только с электронами на *L*- и *M*-оболочках. В процессе дальнейшего уменьшения энергии поглощение вновь возрастает в соответствии с формулой (11.1), в которой коэффициент *C* задается для *L*-оболочки. Этот рост продолжается вплоть до скачков, соответствующих энергиям связи электронов на *L*-оболочках. Далее этот процесс происходит для электронов на *M*-оболочках и т. д. Эти скачки фотоэлектронного поглощения называют краями поглощения.

Массовый коэффициент ослабления (μ_T) для образца, в состав которого входят несколько элементов, вычисляется на основе массовых коэффициентов ослабления (μ_i) составляющих его элементов:

$$\mu_T = \sum \mu_i \omega_i ,$$

где ω_i — массовая доля *i*-го элемента в образце. Массовый коэффициент ослабления играет очень важную роль в анализе, так как и возбуждающее первичное излучение, и флуоресцентное вторичное излучение ослабляются в анализируемом образце. Для того чтобы связать наблюдаемую интенсивность флуоресценции с концентрацией, необходимо учитывать это ослабление.

В настоящее время спектрометрия вторичного характеристического рентгеновского излучения, или, как ее обычно называют рентгеновская флуоресцентная спектрометрия, является одним из наиболее популярных методов многоэлементного анализа твердых и жидких проб, требующих минимальной пробоподготовки. Этот метод принято называть рентгенофлуоресцентным анализом (РФА).

В дополнение к рентгенофлуоресцентному методу анализа, в котором аналитическим сигналом является спектр вторичного характеристического рентгеновского излучения, существует рентгеноэмиссионный метод анализа (РЭА), в котором анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки, где он подвергается бомбардировке высокоэнергетичными электронами. Характеристическое излучение образца в этом случае называют первичным.

Для определения примесей в больших сериях образцов постоянного состава используется третий вариант рентгеновских методов элементного анализа — рентгеноабсорбционный анализ (РАА). Метод основан на измерении зависимости поглощения рентгеновского излучения от длины его волны.

Все вышеуказанные рентгеновские методы включают в свои инструментальные схемы общие компоненты: источники рентгеновского излучения, коллиматоры, камеры для размещения пробы, кристалл-анализаторы и детекторы.

11.4. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

11.4.1. ТЕХНИКА РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

В рентгеновской спектрометрии существуют два подхода к измерению спектров рентгеновского излучения. Первый основан на измерении распределения интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от его энергии (энергодисперсионный анализ). При втором подходе измеряется распределение интенсивности рентгеновского излучения по длинам волн (анализ волновой дисперсии). На рисунке 11.7 показаны для сравнения оба подхода на примере РФА спектрометрии.

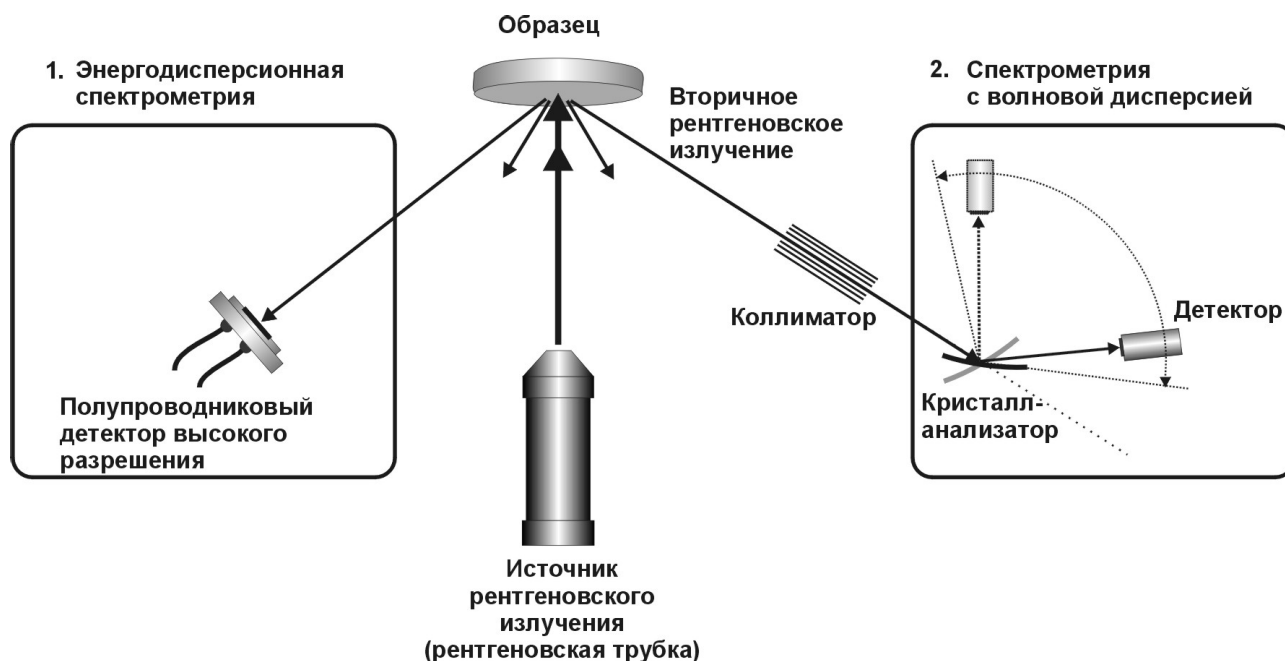


Рис. 11.7

Общие принципы регистрации рентгеновского излучения в РФА с энергетической (1) и волновой (2) дисперсией характеристического излучения

При этом регистрирующий блок прибора не зависит от принципа и конструкции источника рентгеновского излучения. В подавляющем большинстве случаев источником являются рентгеновские трубки. Рентгенофлуоресцентные спектрометры с энергетической дисперсией проще по своей конструкции и значительно дешевле, чем приборы с волновой дисперсией. Ввиду того, что в первом случае анализируемое излучение попадает непосредственно в детектор, потери в интенсивности потока излучения минимальны. В таких приборах в качестве генератора первичного рентгеновского излучения можно использовать излучатели минимальной мощности, включая радиоактивные источники, не требующие электрического питания.

Спектрометры с волновой дисперсией представляют собой сложные устройства, в которых, помимо мощных рентгеновских трубок, для анализа спектрального состава характеристического излучения используются кристаллы-анализаторы, фильтры между трубкой и пробой, коллиматоры, система детектирования, а также гониометрическое устройство для взаимной ориентации кристалла-анализатора и детектора.

Источники рентгеновского излучения. Основным источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка, в которой есть два электрода — катод и анод. При нагреве катода происходит электронная эмиссия. Электроны, вылетающие из катода, ускоряются электрическим полем и бомбардируют поверхность анода. Анод изготавливается из тяжелого металла, испускающего рентгеновское излучение под воздействием потока электронов. На рисунке 11.8 изображена схема одной из конструкций рентгеновской трубки, которая представляет собой вакуумированную стеклянную колбу (10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст.) с бериллиевым окном, с введенными в нее электродами.

Катод электродной трубки обычно представляет собой спираль из тонкой вольфрамовой проволоки, концы которой выведены из колбы и присоединены к контактам цоколя. Вольфрамовую спираль можно нагреть до необходимой температуры, пропуская электрический ток.

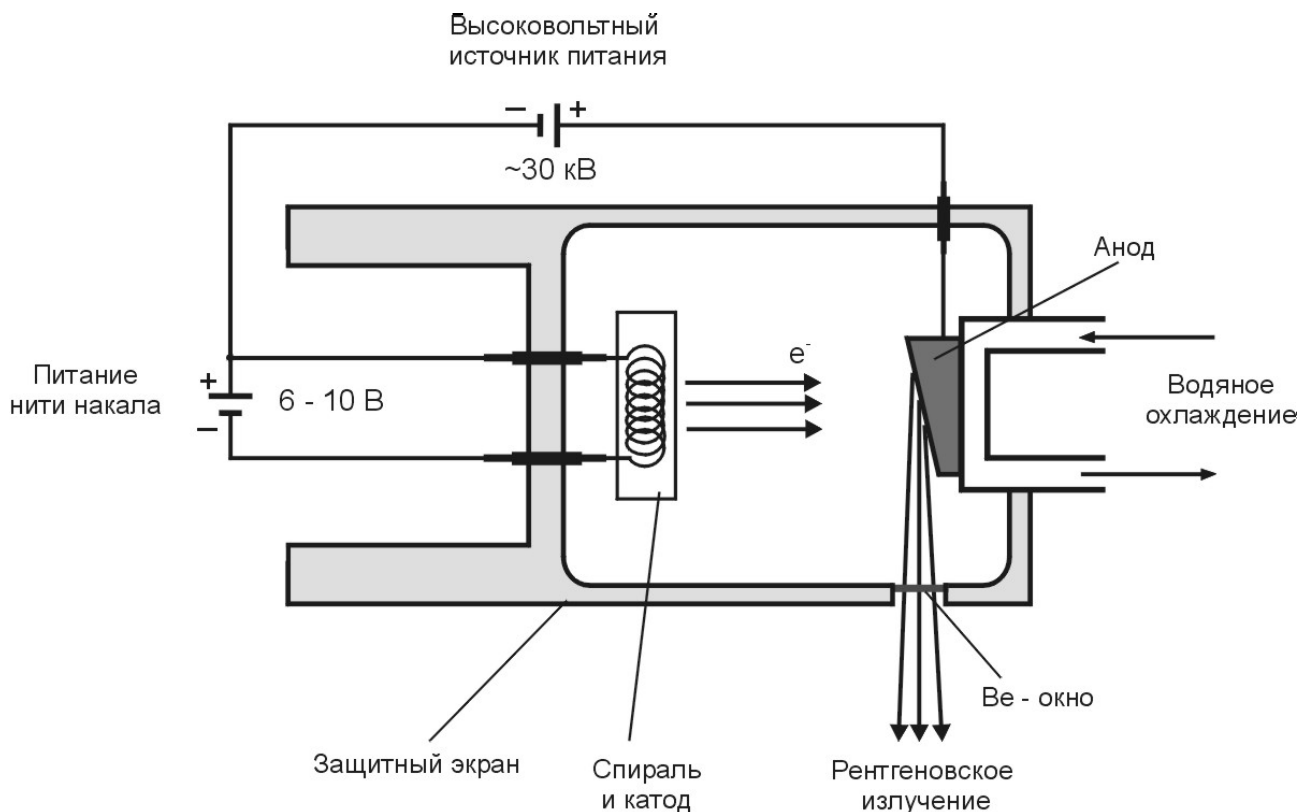


Рис. 11.8

Рентгеновская трубка с бериллиевым окном для выхода рентгеновского излучения

Если присоединить электроды к полюсам источника высоковольтного напряжения, то до тех пор, пока катод не нагреется до температуры, превышающей 2000°C , ток через трубку проходить практически не будет: высокий вакуум является надежным изолятором. При достижении определенной температуры с поверхности катода начинается термическая эмиссия электронов и в трубке, находящейся под высоким напряжением, возникает электрический ток.

При перемещении от катода к аноду под действием приложенной разности потенциалов электроны ускоряются. Достигнув поверхности анода, они резко тормозятся, и их кинетическая энергия переходит главным образом в тепло, поэтому анод необходимо охлаждать. В то же время около 1% энергии преобразуется в рентгеновское излучение, которое выходит из трубки через окно, сделанное из материала, практически не поглощающего его, обычно из бериллия. Спектр излучения рентгеновской трубки лежит в достаточно широком диапазоне длин волн. Форма спектра тормозного излучения зависит от материала анода рентгеновской трубки и приложенного напряжения, при этом, как уже отмечалось в 11.1.1, со стороны коротких волн эта кривая начинается с некоторой пороговой минимальной длины волны λ_{\min} , зависящей только от приложенного напряжения.

Другая составная часть спектра излучения рентгеновской трубки — характеристическое излучение материала анода. Длина его волны не зависит от приложенного напряжения и определяется только природой материала анода. В отличие от рентгеновских лучей с непрерывным спектром, у этого излучения очень узкий интервал длин волн и высокая интенсивность. Суммарный спектр излучения рентгеновской трубки представляет собой непрерывный фон тормозного излучения с резко выделяющимися узкими линиями характеристического излучения материала анода и четкой границей в области коротких длин волн. Спектр излучения рент-

Некоторые радиоактивные источники, обычно используемые в РФА

Превращение	Период полураспада (год)	Излучение	Длина волны (нм)	Энергия (кэВ)
$^{55}\text{Fe} \rightarrow ^{55}\text{Mn}$	2,7	Mn- K_{α} рентген.	0,21	5,9
$^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$	0,7	Fe- K_{α} рентген.	0,19	6,4
$^{109}\text{Cd} \rightarrow ^{109}\text{Ag}$	1,3	Ag- K_{α} рентген.	0,056	22
$^{242}\text{Cm} \rightarrow ^{242}\text{Pu}$	17,8	Pu- L_{α}/L_{β} рентген.	0,09–0,07	14–18
$^{241}\text{Am} \rightarrow ^{241}\text{Np}$	430	Np- L_{α}/L_{β} рентген. + γ -излучение	0,089; 0,07; 0,021	13,95; 17,74; 60

геновской трубки с анодом из молибдена уже был представлен на рисунке 11.1. Наиболее широко применяются трубки с анодами из элементов с атомными номерами от 24 до 42 (Cr, Fe, Co, Cu, Mo) и длинами волн от 0,229 до 0,712 нм.

Кроме рентгеновских трубок, источниками рентгеновского излучения могут быть радиоактивные изотопы, одни из которых могут непосредственно испускать рентгеновское излучение, другие испускают электроны или α -частицы, генерирующие рентгеновское излучение при бомбардировке металлических мишеней. Для радиоактивных изотопных источников необходимо, чтобы их период полураспада был достаточно большим (не менее полугода). Интенсивность рентгеновского излучения изотопных источников значительно меньше, чем рентгеновской трубки, но они имеют свои преимущества: малые габариты и отсутствие потребности в электроэнергии. Исходя из условий радиационной безопасности, их активность не превышает нескольких мКи (милликюри), что обеспечивает создание ими потока излучения от 10^6 до 10^8 квантов/с в телесном угле ~ 1 стерадиан. В таблице 11.2 перечислены некоторые радиоактивные источники, обычно используемые в переносных портативных приборах для рентгенфлуоресцентного анализа.

Наиболее широко радиоизотопные источники используются в полевых условиях при анализе геологических образцов.

Практически идеальным источником возбуждения характеристического рентгеновского излучения при использовании метода РФА является синхротронное излучение (СИ). Интенсивность СИ (в единицу телесного угла) превосходит в непрерывном спектре интенсивность наиболее мощных рентгеновских трубок в 10^4 – 10^6 раз. Кроме того, возможна фокусировка монохроматизированного пучка с размером в точке фокуса $\approx 0,1$ мм. Тем самым повышается чувствительность метода и появляется возможность детального изучения распределения элементов в объеме образца. Это особенно важно при анализе биологических объектов.

Коллиматоры. Коллиматоры в рентгеновской спектроскопии играют ту же роль, что линзы — в оптической спектроскопии. Коллиматоры необходимы для того, чтобы формировать с максимальной параллельностью пучок рентгеновских лучей на всем пути его следования от источника излучения до детектора. Существуют два основных типа коллиматоров: система, состоящая из набора стеклянных трубок, называемая рентгеновским волноводом, и система из ряда последовательно расположенных щелей. При использовании любых коллиматорных устройств для достижения определенной степени коллимации приходится жертвовать интенсивностью пучка рентгеновских лучей. Все шире начинают применяться устройства для фокусировки рентгеновского излучения на основе капиллярных рентгенов-

ских линз. Уже достигнута возможность фокусировать первичное рентгеновское излучение на участке образца диаметром до 5–10 мкм. Фокусирование рентгеновского излучения резко повышает его удельную интенсивность (на единицу поверхности) и, соответственно, чувствительность определения элементов.

Камера для размещения пробы. Одно из основных преимуществ рентгеновских методов анализа состоит в том, что образцы самых различных типов можно анализировать практически без всякой подготовки. Любой твердый образец можно поместить в камеру рентгеновского спектрометра, если позволяют его размеры. Для анализа жидкости ее приходится помещать в какой-либо контейнер для того, чтобы предотвратить испарение пробы. Этот контейнер легко можно изготовить из вещества с малым атомным номером, которое прозрачно для рентгеновских лучей. С точки зрения минимума требований к предварительной подготовке пробы, с рентгеновскими методами могут конкурировать только ядерно-физические методы анализа.

Кристаллы-анализаторы. В рентгеновской спектрометрии для разложения полихроматического рентгеновского излучения по длинам волн в качестве диспергирующего элемента используются кристалл-анализаторы, действие которых аналогично дифракционной решетке в оптической спектрометрии. Диспергирующее действие кристалла основано на дифракции рентгеновских лучей в результате их взаимодействия (упругого рассеяния) с атомами, входящими в состав кристаллической решетки. На рисунке 11.9 изображен принцип работы кристалл-анализатора в качестве дифракционной решетки. Параллельный пучок рентгеновского излучения, падающий на поверхность кристалл-анализатора, упруго рассеивается атомными плоскостями его кристаллической решетки. При выполнении условия дифракции, описываемого законом Вульфа — Брэгга:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta,$$

происходит интерференционное усиление отраженного излучения. В этом выражении n — порядок отражения, d — межплоскостное расстояние (постоянная решетки), λ — длина волны излучения, ϑ — угол между лучом и плоскостью кристалла.

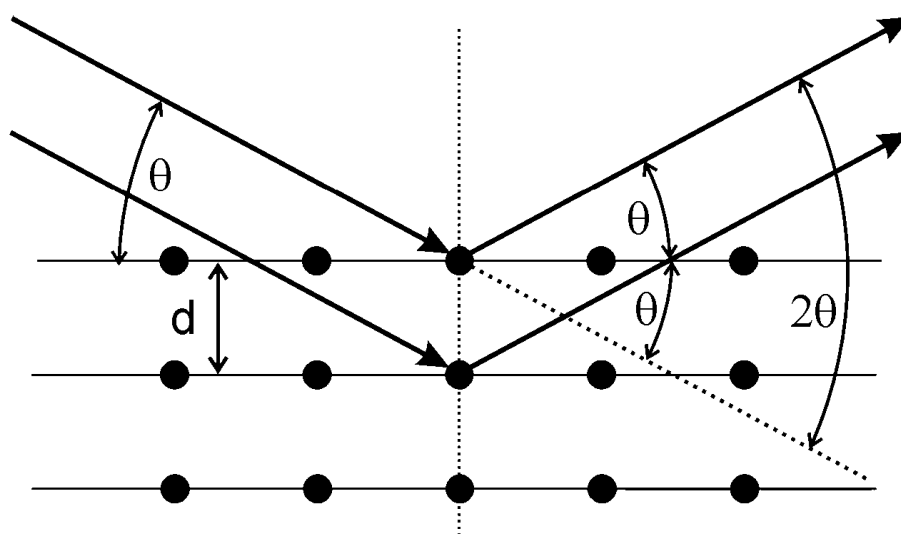


Рис. 11.9

Дифракция рентгеновских лучей на последовательных слоях атомов в кристалле-анализаторе: d — межплоскостное расстояние, ϑ — углы падения и отражения рентгеновских лучей.

При падении на кристалл-анализатор полихроматического рентгеновского излучения под углом ϑ интенсивно отражается излучение только с одной длиной волны, для которой выполняется условие Вульфа — Брэгга. В отличие от оптической спектроскопии, в рентгеновской всегда регистрируется излучение только одной длины волны. Чтобы с помощью кристалл-анализатора зарегистрировать весь спектр, необходимо вращать кристалл, меняя угол ϑ , и одновременно с ним вращать детектор на угол 2ϑ , чтобы регистрировать отраженное кристаллом излучение. Для обеспечения высокого разрешения в разных диапазонах длин волн используют разные кристаллы-анализаторы, различающиеся значениями параметра решетки $2d$. К наиболее широко используемым кристаллам относятся: фторид лития, хлорид натрия, топаз, пиролитический графит и пентаэритрит. В последнее время широкое применение в качестве кристалл-анализаторов находят многослойные синтетические структуры, параметры которых можно задавать заранее под необходимый диапазон длин волн.

Детекторы рентгеновского излучения. В диапазоне длин волн, который обычно используют в рентгеновских спектрометрах, наиболее часто применяются газовые ионизационные детекторы, сцинтилляционные детекторы, а также полупроводниковые детекторы.

Газовые ионизационные детекторы. Детектор представляет собой трубку, заполненную инертным газом (аргон, ксенон, криптон). Внутри трубки находится анод, представляющий из себя вольфрамовую нить с приложенным к ней потенциалом порядка 1,5 кВ. Рентгеновское излучение попадает в трубку через бериллиевое окно и взаимодействует с атомами инертного газа (фотоэлектронное поглощение), приводя к образованию положительно заряженных ионов инертного газа и фотоэлектронов. Возникающие при первичной ионизации электроны ускоряются под действием приложенного к аноду высокого напряжения и при столкновении ионизируют другие атомы. Количество образовавшихся при этом электронов пропорционально энергии рентгеновского излучения. В итоге все электроны достигают анода, вызывая на нем скачок потенциала, который через конденсатор передается на усилитель. В зависимости от величины приложенного высокого напряжения различают следующие типы газовых ионизационных детекторов — ионизационные камеры, пропорциональные счетчики и счетчики Гейгера — Мюллера. Эти детекторы подходят для регистрации рентгеновского излучения в диапазоне длин волн от 0,15 до 2 нм (соответственно, область энергий — от 0,6 до 8 кэВ).

Сцинтилляционные детекторы. Работа сцинтилляционного детектора основана на возбуждении рентгеновским излучением в люминофорах кратковременных световых вспышек (сцинтилляций), которые регистрируются при помощи фотоэлектронного умножителя. В качестве сцинтиллятора используется монокристаллический иодид натрия, активированный талием. Сцинтилляционный счетчик обладает большим быстродействием (до 10^6 имп./с) по сравнению с газовым ионизационным детектором (до $5 \cdot 10^4$ имп./с) и позволяет регистрировать более коротковолновое рентгеновское излучение. Рабочий диапазон детектора составляет 0,03–0,25 нм (5–40 кэВ).

Полупроводниковые детекторы (ППД). Детекторами такого типа являются чистые кристаллы кремния или германия, активированные литием и охлаждаемые жидким азотом или с помощью элемента Пельтье. Работа ППД основана на возникновении электронно-дырочных пар в результате поглощения кристаллом рентгеновского излучения и собирания образовавшихся носителей заряда за счет

подаваемого на кристалл напряжения смещения. В результате в течение очень короткого времени через кристалл протекает ток, который пропорционален энергии кванта рентгеновского излучения, попавшего в детектор. Для современных ППД характерно наиболее высокое энергетическое разрешение, существенно большее, чем для детекторов остальных типов. Современные ППД-детекторы на основе Si(Li) имеют энергетическое разрешение ~ 100 эВ, в то время как разрешение газовых детекторов не превышает 800 эВ, а сцинтилляционных — 2000 эВ. ППД работает как дискриминатор рентгеновского излучения по энергиям и не нуждается в использовании кристалла-анализатора и коллимационного устройства.

11.4.2. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ (РФА)

Флуоресценция рентгеновских лучей дает аналитику одно из наиболее мощных средств обнаружения и количественного определения тяжелых элементов практически в любой матрице и сложных соединениях. Метод РФА позволяет производить неразрушающий многоэлементный качественный и количественный анализ твердых и жидких образцов. В традиционном варианте метод неприменим для обнаружения элементов легче натрия, однако в настоящее время использование вакуумной камеры для размещения образца позволяет обнаруживать элементы вплоть до азота. Чтобы корректно проводить анализ, необходимо выбирать источник рентгеновского излучения таким образом, чтобы его энергия была более высокой, чем энергия вторичного рентгеновского излучения, испускаемого образцом. Чаще всего для этого выбирают коротковолновое излучение рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом. Первичное излучение не обязательно должно быть монохроматичным. Каждый элемент в образце испускает свой набор характеристического излучения, но при этом отсутствует сплошной спектр тормозного излучения.

Для качественного анализа предпочтительнее использовать приборы с волновой дисперсией ввиду их более высокой разрешающей способности. При идентификации элемента в первую очередь руководствуются положениями его линий в спектре. Кроме положений линий учитывается и соотношение их интенсивностей. Как показано в таблице 11.1, в пределах каждой серии существует определенное статистически обусловленное соотношение интенсивностей линий. Однако наблюдаемые соотношения могут изменяться в зависимости от состава пробы, так как наличие в пробе других элементов может привести к селективному поглощению определенных линий рентгеновской флуоресценции. На рисунке 11.10 приведен спектр флуоресценции хромоникелевого гальванического покрытия, нанесенного на основу из меди и серебра. K_{α} -линии Cr и Ni гораздо сильнее аналогичных линий Ag и Cu, хотя они и возникают от тонкого слоя гальванического покрытия. Это обусловлено частичным ослаблением первичного и вторичного излучения при прохождении через слой покрытия.

Количественный анализ основан на установлении соотношений между интенсивностью характеристической линии элемента и концентрацией этого элемента в пробе. Это соотношение может быть найдено теоретически, исходя из фундаментальных принципов, описывающих взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Несмотря на известные трудности в теоретической интерпретации подобной зависимости, безэталонный метод РФА активно развивается и позволяет добиться относительного стандартного отклонения результатов от 5 до 10%. Тем не менее наиболее часто в РФА применяют метод градуировочного графика. При

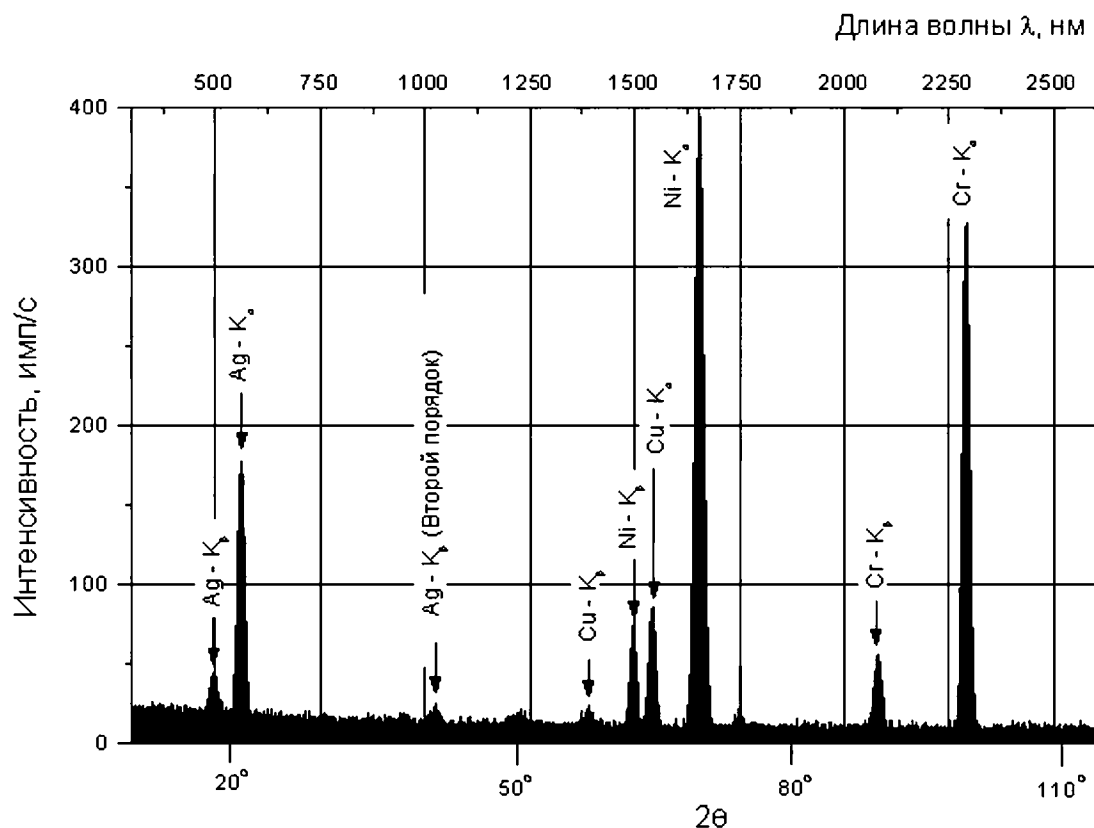


Рис. 11.10

Спектр рентгеновской флуоресценции сплава серебра и меди с покрытием никеля и хрома
(Philips Electronic Instruments, Inc.)

тщательной пробоподготовке и процедуре градуировки, с помощью адекватных образцов сравнения, подбираемых для каждого типа проб, можно реализовать точность от 0,3 до 1% (относительное стандартное отклонение).

Наибольшие трудности количественного РФА связаны с наличием сильных матричных эффектов, вызванных физическими причинами. Помимо непосредственного возбуждения атомов определяемого элемента первичным рентгеновским излучением, может наблюдаться ряд других эффектов, нарушающих линейную зависимость интенсивности характеристической линии от концентрации элемента. Среди них важнейшие:

1. Возбуждение атомов определяемого элемента под действием вторичного излучения от атомов других элементов, входящих в состав матрицы. Это приводит к завышению аналитического сигнала.

2. Поглощение первичного излучения элементами матрицы. В результате интенсивность возбуждающего излучения уменьшается, и величина аналитического сигнала оказывается заниженной.

3. Поглощение характеристического излучения, испускаемого атомами определяемого элемента, атомами матрицы (вторичное поглощение). Это также приводит к занижению аналитического сигнала.

В отсутствие указанных эффектов интенсивность линии характеристического излучения для определяемого элемента прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента. В действительности, с учетом поглощения части излучения как определяемым элементом (А), так и элементом матрицы (М), имеет место соотношение:

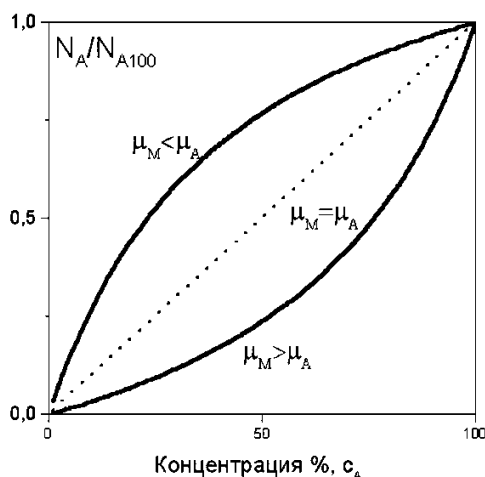


Рис. 11.11

Зависимость относительной интенсивности линии определяемого элемента от его концентрации при различных соотношениях коэффициента массового ослабления

$$\frac{N_A}{N_{A100}} = \frac{\mu_A c_A}{\mu_A c_A + \mu_M c_M}, \quad (11.2)$$

где N_A — интенсивность линии в пробе, N_{A100} — интенсивность линии для чистого вещества А, $\mu_{A,M}$ — массовые коэффициенты ослабления для элементов А и М, $c_{A,M}$ — концентрации элементов А и М в пробе. В соответствии с уравнением (11.2), линейную зависимость интенсивности линии от концентрации c_A можно ожидать лишь тогда, когда массовые коэффициенты ослабления определяемого элемента и элемента матрицы равны друг другу. В любом другом случае эта зависимость окажется искривленной (рис. 11.11).

Поэтому в методе РФА градуировочный график в общем случае является нелинейным. В настоящее время разработано несколько способов, позволяющих уменьшить влияние матричных эффектов на результаты количественного РФА. Рентгенофлуоресцентный метод пригоден для анализа металлов, сплавов, горных пород, экологического мониторинга почв и т. д. Предел обнаружения в благоприятных случаях может составлять несколько миллионных долей. Общей проблемой для РФА являются адекватные стандартные образцы. Как правило, для объектов массовых анализов такие образцы серийно выпускаются. В последнее время появилась модификация РФА, в основе которой лежит использование явления полного внешнего отражения рентгеновского излучения. Схема такой установки изображена на рисунке 11.12.

Проба нанесена на поверхность кварцевого диска с оптически плоской поверхностью. Угол между поверхностью кварца и узкоколлимированным рентгеновским излучением составляет $\sim 0,1^\circ$, так что излучение полностью отражается от кварца, а не проникает в него. Излучение взаимодействует только с очень тонким слоем, состоящим из нанесенной на кварц пробы. При этом толщина поглощающего слоя образца становится равной его длине. В такой модификации РФА получают абсолютные пределы обнаружения на уровне пг.

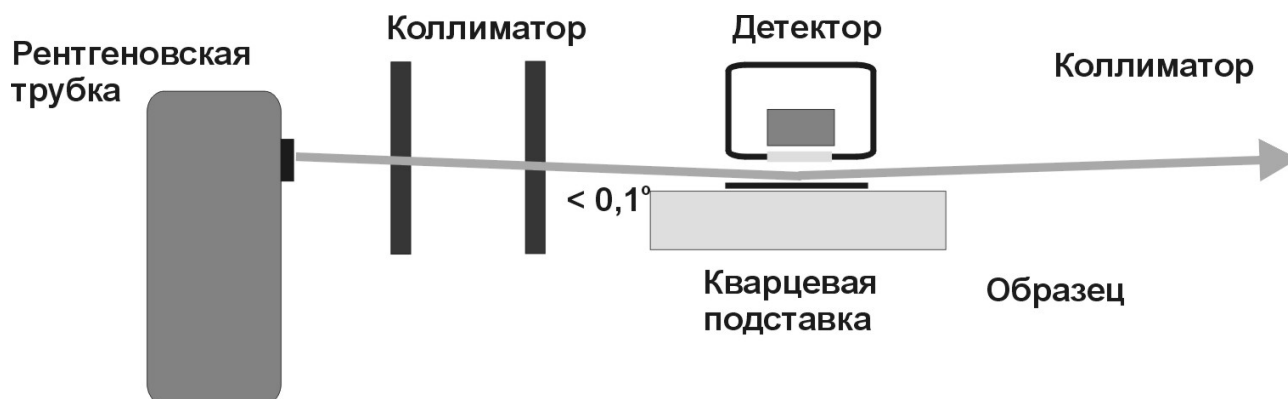


Рис. 11.12

Рентгенофлуоресцентная установка полного внешнего отражения

11.4.3. РЕНТГЕНОЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ (РЭА)

Как уже отмечалось выше, в РЭА анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки. В результате бомбардировки быстрыми электронами происходит эмиссия рентгеновского излучения с поверхности образца. Как и в методе РФА, спектр испускаемого образцом излучения может регистрироваться в энергодисперсионном режиме или в режиме волновой дисперсии со всеми достоинствами и недостатками, присущими каждому режиму. Подходы к качественному анализу эмиссионных спектров не отличаются от рассмотренных ранее для РФА. Количественный РЭА обычно проводят методом градуировочного графика. Диапазон определяемых содержаний элементов в пробе 0,01–100 % масс. Относительное стандартное отклонение результатов анализа 0,15–0,2. Несмотря на то, что РЭА позволяет слегка расширить диапазон анализируемых элементов в сторону более легких (вплоть до бора), в последнее время он теряет свое значение. Недостатки этого метода связаны с необходимостью обеспечить высокий вакуум (10^{-7} мм рт. ст.) для того, чтобы сохранить пучок электронов; кроме того, рентгеновские линии приходится регистрировать на уровне фона, вызванного непрерывным тормозным излучением. Разновидностью РЭА является электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). В этом методе электронно-оптическая система (электронная пушка) формирует моноэнергетический электронный луч-зонд диаметром 1–2 мкм², направляемый на анализируемый образец, точнее, в какую-то точку на анализируемом образце. Электронная пушка состоит из авто- или термоэмиссионного катода и системы ускоряющих и фокусирующих электростатических или магнитных линз, работающих в условиях высокого вакуума. Возникающее в образце излучение анализируется рентгеновским спектрометром с энергетической или волновой дисперсией. На рисунке 11.13 представлены для сравнения рентгеновские спектры сплава на основе никеля, измеренные на рентгеноспектральном микроанализаторе с энергетической и волновой дисперсией.

Сравнение этих спектров свидетельствует о том, что спектрометр с волновой дисперсией обладает более высоким спектральным разрешением.

РСМА является методом локального анализа. Применение электронного зонда позволяет найти распределение определяемого элемента на поверхности образца, определить состав отдельных участков поверхности и т. д., что имеет важное значение в металлургической и электронной промышленности, геохимии, биологии и т. д.

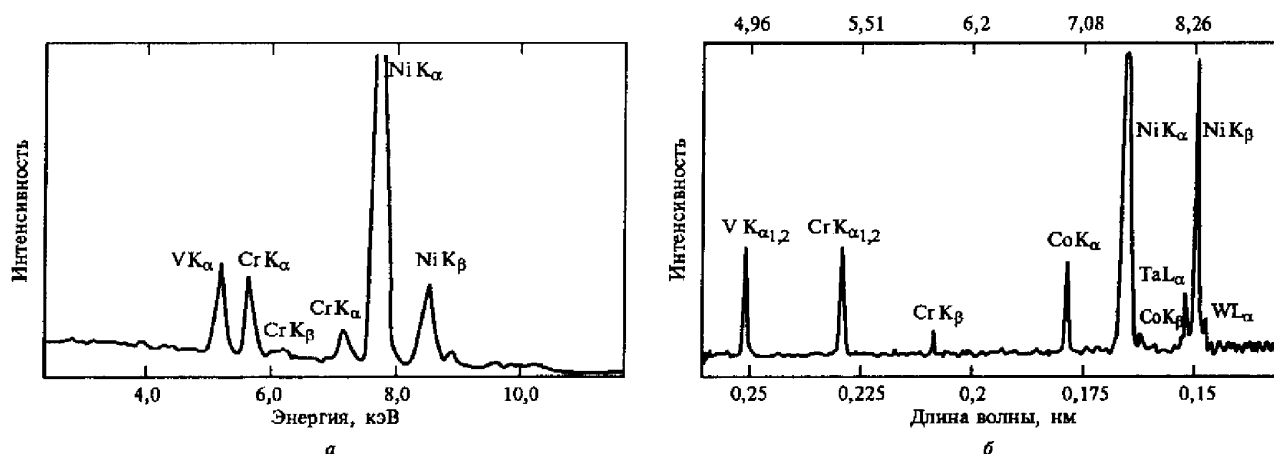


Рис. 11.13

Рентгеновские эмиссионные спектры сплава на основе никеля, полученные на спектрометре с энергетической дисперсией (а) и с волновой дисперсией (б)

11.4.4. РЕНТГЕНОАБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (РАА)

Метод РАА основан на измерении поглощения рентгеновских лучей в окрестности краев поглощения определяемого элемента. Как уже отмечалось в разделе 11.2, коэффициент фотоэлектронного поглощения зависит от длины волны рентгеновского излучения. На кривой фотоэлектронного поглощения (рис. 11.5) имеются разрывы, которые связаны с наличием краев поглощения. Край поглощения рентгеновского излучения соответствует энергии, ниже которой квант излучения не может удалить электрон с соответствующего внутреннего уровня атома. При переходе через край поглощения в сторону меньшей энергии, коэффициент фотоэлектронного поглощения падает. Величина скачка края поглощения пропорциональна концентрации определяемого элемента. Количественный РАА проводят методом внешнего стандарта. При этом измеряют разность интенсивностей рентгеновского излучения, прошедшего через пробу, при длинах волн, ограничивающих край поглощения. Эта разность непосредственно зависит от содержания соответствующего элемента в анализируемой пробе. Относительное стандартное отклонение результатов РАА 0,01–0,05. Метод РАА, также как и РЭА, не нашел широкого аналитического применения из-за его невысокой избирательности. Несмотря на это, если в матрице из легких элементов содержится только один определяемый элемент большой атомной массы, применение данного метода вполне целесообразно. Так, РАА используется при серийных определениях в легких матрицах более тяжелых элементов, чем матричные, например, свинца в бензине, урана в растворах его солей или серы в различных топливных маслах.

11.5. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Рентгеноспектрометрические методы анализа, основанные на испускании, поглощении и флуоресценции, начали применяться в первой половине XX в. В 1950–1960-е гг. были разработаны новые методы анализа и исследования веществ, объединяемые под общим названием «методы фотоэлектронной спектроскопии». Эти методы основываются на рассмотренных в предыдущем разделе явлениях фотоэффекта и вторичной электронной эмиссии, возникающих при воздействии на вещество электромагнитного излучения в рентгеновском или ультрафиолетовом диапазоне. В аналитических целях широко используются методы: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, или ЭСХА, что означает «электронная спектроскопия для химического анализа») и оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Во всех этих методах в качестве аналитического сигнала измеряется кинетическая энергия $E_{кин}$ испускаемых фото- и оже-электронов, знание которой позволяет определять значения энергии связи электронов E_{nl} (n и l — квантовые числа уровня) в атомах на всей совокупности уровней. Эти величины, как и энергии рентгеновских характеристических линий, специфичны для атомов каждого элемента, но, кроме того, зависят и от электронного окружения атома в анализируемом объекте. Интенсивность сигнала (число электронов с определенной кинетической энергией) дает информацию о количестве атомов с определенной электронной структурой. Поскольку, в случае анализа твердых образцов только фотоэлектроны, образованные в приповерхностных слоях, могут их покинуть и, следовательно, быть зарегистрированы, фотоэлектронная спектроскопия является методом анализа поверхности, тонких пленок и слоев вплоть до мономолекулярных.

Процесс образования фотоэлектронов и оже-электронов при взаимодействии рентгеновского излучения с внутренними оболочками атома уже рассматривался в разделе 11.2. При фотоэлектронной эмиссии измеряемая кинетическая энергия $E_{\text{кин}}$ свободного электрона, выбитого квантом рентгеновского излучения $h\nu$ с атомного уровня, характеризуемого квантовыми числами n и l , по закону сохранения энергии равна:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{nl} - \phi, \quad (11.3)$$

где E_{nl} — энергия связи электрона на данном уровне, ϕ — работа выхода электрона, которая имеет свою специфику для газов, твердых тел в проводящем и непроводящем состояниях. При этом величина ϕ или пренебрежимо мала, или может быть учтена как постоянная для данного прибора (работа выхода материала спектрометра). Работу выхода каждого анализируемого образца обычно нет необходимости знать, так как образец находится в электрическом контакте со спектрометром. Таким образом, для измеренной кинетической энергии электрона $E_{\text{кин}}$ и известной частоты возбуждающего монохроматического излучения ν энергия связи электрона $E_{\text{св}}$ определяется как:

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}}. \quad (11.4)$$

В энергетическом спектре фотоэлектронов, представляющем кривую зависимости числа фотоэлектронов от кинетической энергии (или энергии связи электронов в атоме), наблюдаются четкие узкие линии (пики), каждая из которых принадлежит электронам, соответствующим определенному переходу и покидающим вещество без каких-либо потерь. К сожалению, в каждом фотоэлектронном спектре электронные пики находятся на относительно интенсивном фоне, создаваемом фотоэлектронами, потерявшими часть кинетической энергии. Интенсивность линий пропорциональна содержанию одностипных по своему окружению атомов данного элемента. Информация, извлекаемая из фотоэлектронного спектра, сходна с той, которая может быть получена из рентгеновских спектров поглощения. Однако методы фотоэлектронной спектроскопии, в частности ЭСХА, имеют большое преимущество перед РФА в силу более высокой чувствительности и разрешающей способности. Пики в фотоэлектронных спектрах более узкие, четкие и интенсивные; их положение, то есть сдвиги, могут быть измерены с высокой точностью. Для обозначения фотоэлектронных линий принято пользоваться набором символов, характеризующих энергетическое состояние соответствующего электрона в атоме, например:

$$\text{Au } 4f_{7/2},$$

где Au — символ элемента; 4 — главное квантовое число уровня, с которого произошла эмиссия; f — буквенный индекс орбитального квантового числа; $7/2$ — мультиплетность уровня, показывающая, сколькими способами спин может ориентироваться относительно направления орбитального момента.

Для обозначения оже-электронных линий принято использовать символы, последовательно описывающие механизм оже-процесса (электронные переходы, предшествующие эмиссии оже-электрона), например:

$$\text{Na } K L_1 L_{2,3},$$

где K и L — обозначения оболочек атома. Индексы при буквенных символах обозначают номера электронных подуровней. Энергия связи электрона, измеряемая в

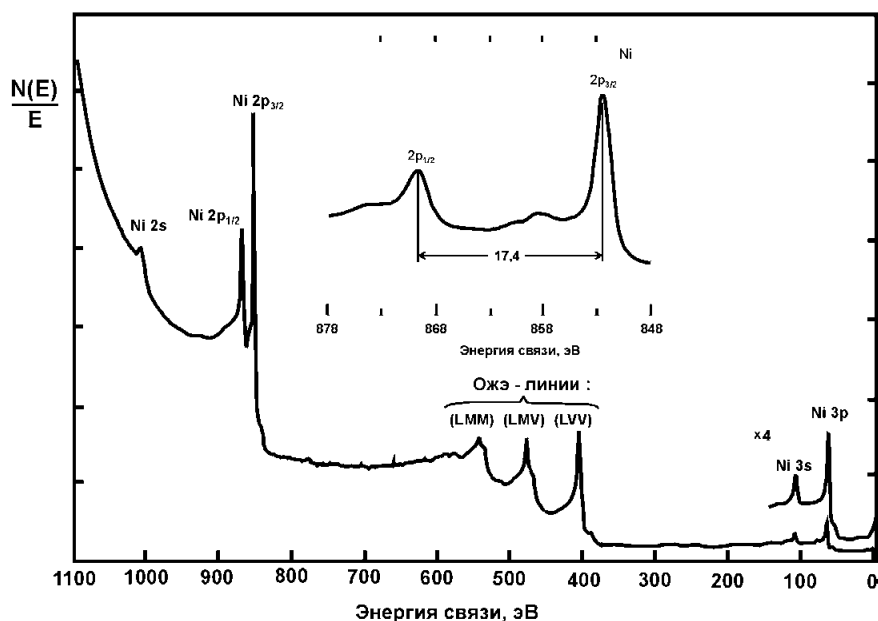


Рис. 11.14
Энергетический спектр
фотоэлектронов, выбитых
из никеля
при облучении
фотонами Mg-K с
энергией 1,25 кэВ.
На энергетической шкале
приведена энергия связи.
Значения на вертикальной
шкале представлены для
удобства в виде $N(E)/E$

спектре, определяется, прежде всего, электронной конфигурацией атома. Таким образом, полный фотоэлектронный спектр атома представляет собой набор линий, соответствующих s, p, d, f, \dots электронам оболочек атомного остова. Основные особенности энергетического спектра фотоэлектронов, возбуждаемых рентгеновским излучением, на примере Mg-K $_{\alpha}$ ($E = 1,25$ кэВ) при облучении никеля показаны на рисунке 11.14.

Приведенный спектр демонстрирует появление типичных острых пиков и растянутых хвостов в анализируемом диапазоне энергий. Для рассматриваемого случая энергии линии Mg-K $_{\alpha}$ недостаточно для выбивания электронов из K-оболочек Ni, но достаточно для создания вакансий в L- и M-оболочках. Линии 2s и 2p, а также 3s и 3p, отчетливо видны. После испускания электронов из внутренней L-оболочки, в ней остается вакансия. Эта вакансия может быть заполнена электроном из M-оболочки или валентной зоны (V), а освободившаяся при этом энергия приведет к эмиссии другого электрона из M- или V-оболочки. Такой оже-процесс снятия возбуждения является преобладающим для элементов с номерами меньшими, чем $Z \approx 35$. Эти оже-линии LMM, LMV и LVV отчетливо видны на спектре фотоэлектронов, приведенном на рисунке 11.14. Как и в случае фотоэлектронных линий, каждая оже-линия сопровождается низкоэнергетичным хвостом, соответствующим электронам, потерявшим энергию на пути выхода из вещества. Энергия оже-линий не зависит от энергии падающего рентгеновского кванта, тогда как энергия фотоэлектронных линий линейно меняется с энергией налетающего кванта. РФЭС является прямым и эффективным методом определения атомного состава на поверхности твердых тел, позволяющим различать элементы, расположенные по соседству в периодической таблице. Качественный элементный анализ в методе РФЭС проводится непосредственно определением $E_{\text{кин}}$ и $E_{\text{св}}$ в соответствии с выражением (11.4). Наблюдаемая интенсивность линий является сложной функцией (I) многих параметров:

$$I_i = I(F, N_i, \sigma_i, \beta_i, \vartheta, \lambda_i, K_i, C_i), \quad (11.5)$$

где F — аппаратный фактор, учитывающий чувствительность анализатора энергий электронов и детектора, интенсивность потока фотонов и другие особенности конструкции прибора; N_i — число атомов, испускающих электроны с i -го уровня

атома; σ_i — сечение фотоионизации данного электронного уровня; β_i — параметр асимметрии; ϑ — угол между направлениями вылета фотоэлектрона и ионизирующего излучения; λ_i — эффективная глубина выхода электронов; K_i — параметр, учитывающий наличие сателлитов; C_i — фактор, учитывающий ослабление потока фотоэлектронов в поверхностном слое толщины d . Так как обычно известны не все параметры, входящие в выражение (11.5), то на практике количественную оценку относительных содержаний элементов в поверхностном слое проводят на основании относительных интенсивностей линий фотоэлектронного спектра. Отношение интенсивностей двух линий можно записать в виде

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \frac{N_1}{N_2} \frac{\lambda_1}{\lambda_2}. \quad (11.6)$$

Метод РФЭС позволяет проводить не только качественный и количественный анализ элементного состава поверхности, но получать информацию о химических связях, поскольку точные значения $E_{\text{св}}$ зависят от химического окружения возбужденного атома. На рисунке 11.15 приведены в качестве примера сдвиги энергий связи в атомах углерода в этилтрифторацетате $\text{C}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{H}_5$.

Каждый углеродный атом находится в различном химическом окружении и ему соответствует своя спектральная линия $\text{C}1s$, а величина химического сдвига находится в пределах 8 эВ. Под химическим сдвигом понимается изменение энергии связи некоторого электронного уровня атома в анализируемом соединении в зависимости от окружения этого атома.

Спектрометры, применяемые для получения фотоэлектронных спектров, имеют существенные конструкционные отличия в зависимости от их конкретного

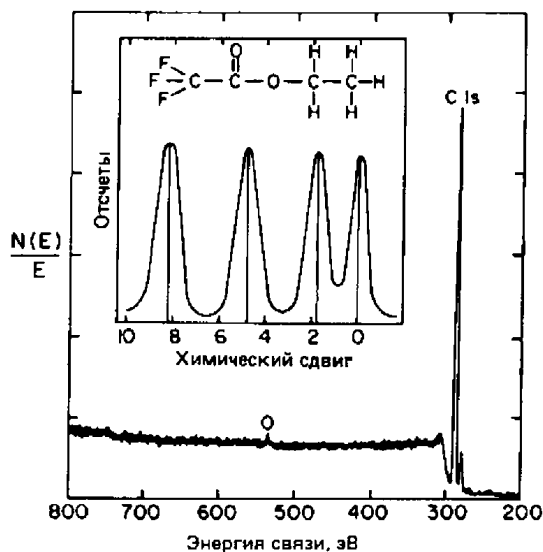


Рис. 11.15

Химический сдвиг в атоме углерода, входящем в состав трифторацетата:
Четыре углеродные линии соответствуют четырем атомам углерода в молекуле.

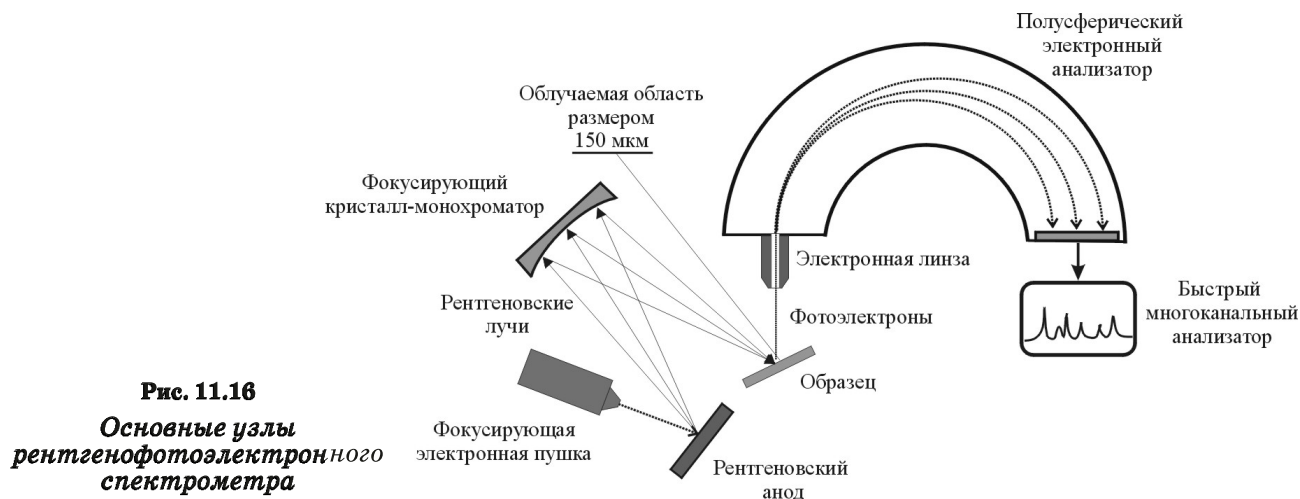


Рис. 11.16

Основные узлы
рентгенофотоэлектронного
спектрометра

предназначения. Однако принцип действия, схема возбуждения и анализа энергии электронов имеют много общего. На рисунке 11.16 показана схема основных узлов фотоэлектронного спектрометра.

В этой схеме для возбуждения электронов внутренних оболочек источником излучения является рентгеновская трубка. Обычно используется монохроматическое излучение $Mg-K_{\alpha}$ с энергией 1,25 кэВ или $Al-K_{\alpha}$ — 1,49 кэВ. Для получения высокого разрешения применяется монохроматизация первичного пучка на кристалле-монохроматоре. Ширина сигнала после монохроматора обычно составляет 0,3 эВ. Современные монохроматоры позволяют дополнительно сфокусировать рентгеновское излучение в малую (порядка 10–100 мкм) область на поверхности образца. Выбитые из поверхности образца фотоэлектроны поступают через входную щель в электронный анализатор, в котором происходит разделение электронов по скоростям. Разрешающая способность электростатического анализатора определяется отношением $\Delta E/E_{кин}$. Электроны с соответствующей кинетической энергией попадают через выходную щель на детектор. Обычно в качестве детектора используют фотоэлектронный умножитель или каналный электронный умножитель. На практике современные спектрометры позволяют получить разрешение сигналов от фотоэлектронов с внутренних уровней до 0,2 эВ, а с внешних уровней — до 0,02 эВ. Для определения концентрации элементов по глубине образца последовательно удаляют тонкие верхние слои ионным травлением и измеряют фотоэлектронный спектр. В результате получают зависимость интенсивности линий от скорости травления, а при известной скорости — и от глубины образца.

Для анализа самых верхних слоев поверхности большое распространение получила электронная оже-спектроскопия (ОЭС), в которой возбуждение электронов на внутренних оболочках атомов обычно осуществляется пучком быстрых электронов, рентгеновских фотонов или ионов. Под действием возбуждающего излучения на внутренней оболочке атома образуется вакансия. Она может быть заполнена электроном, находящимся на более высоком энергетическом уровне, например, на уровне L_1 . Выделившаяся при этом переходная энергия может быть передана другому внутреннему электрону. Энергетическое распределение эмитированных оже-электронов несет информацию о природе практически всех атомов периодической таблицы. Как и в других методах электронной спектроскопии, глубина анализа составляет 5–15 Å и определяется глубиной выхода оже-электронов. Рентгеновская флуоресценция и оже-электронная эмиссия являются конкурирующими процессами и обеспечивают два возможных пути релаксации возбужденного ионизированного атома. Сумма вероятностей этих процессов равна 1. Для возбуждения оже-электронного спектра, как правило, используется сфокусированный пучок моноэнергетических электронов диаметром несколько микрон. Источником возбуждения служит электронная пушка, которую можно перестраивать в диапазоне энергий от 3 до 10 кэВ. Как и в РФЭС, определение кинетической энергии оже-электронов проводят в условиях сверхвысокого вакуума при помощи энергоанализатора типа «цилиндрическое зеркало». Качественный анализ в оже-спектроскопии основан на измерении кинетической энергии оже-электронов, которая не зависит от энергии первичных электронов. Для количественного анализа обычно используется метод внешнего стандарта, применение которого позволяет проводить анализ без знания ряда фундаментальных параметров, точные значения которых получить невозможно.

Рассмотренные методы РФЭС и ОЭС обладают чрезвычайно высокой чувствительностью, но как аналитические методы используются в основном для количе-

ственного определения состава поверхностных слоев. Относительные и абсолютные пределы обнаружения элементов в ОЭС составляют соответственно 10^{-1} – $10^{-3}\%$ и 10^{-12} – 10^{-16} г. Метод ОЭС имеет также преимущества в высоком пространственном разрешении, обеспечивающем возможность проведения тонкого локального анализа. Хотя РФЭС несколько уступает ОЭС, но также характеризуется относительным пределом обнаружения 0,1–1% при абсолютном пределе порядка $\sim 10^{-8}$ г.

11.6. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РФЭС И ОЭС

Методы рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии позволяют изучать и решать проблемы, связанные с явлением адсорбции. С одной стороны, это идентификация продуктов на адсорбенте, исследование электронной структуры адсорбатов в зависимости от строения адсорбента. С другой стороны, это определение мест локализации адсорбированных молекул, поверхностной концентрации, изучение кинетики адсорбции и каталитической реакции и т. д. Высокую эффективность комплексного применения методов РФЭС и ОЭС показали исследования модельных и реальных катализаторов. Методы РФЭС и ОЭС с успехом применяются для изучения явлений коррозии, отжига и т. п., связанных с окислением металлов и сплавов, а также диффузии. Рассматриваемые методы широко используются в микро- и наноэлектронике, при изучении биологических объектов и в других областях науки и техники.

Контрольные вопросы

1. Укажите диапазон длин волн для мягкого и жесткого рентгеновского излучений.
2. В чем различие между тормозным и характеристическим рентгеновским излучением?
3. Приведите зависимость для определения коротковолновой границы тормозного излучения.
4. Какие физические процессы лежат в основе рентгеновских методов спектрального анализа?
5. Как зависит массовый коэффициент фотоэлектронного поглощения от энергии рентгеновских квантов?
6. В чем различие между спектрометрами с энергетической и волновой дисперсией?
7. Какие существуют источники рентгеновского излучения, используемые в рентгеноспектральных методах?
8. Для чего используются кристаллы-анализаторы и какой физический принцип заложен в их работу?
9. Какие типы детекторов применяются в рентгеновских спектрометрах и в чем их различие?
10. На чем основан метод РФА?
11. С чем связаны трудности при проведении количественного анализа методом РФА?
12. Что такое матричные эффекты и как с ними бороться?
13. Перечислите основные факторы, влияющие на величину аналитического сигнала в методах РФА, РЭА и РАА.
14. На чем основан принцип работы энергоанализатора электронов?
15. Какими особенностями обладают методы РФЭС и ОЭС?

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

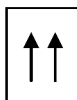
12.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ

Как уже отмечалось в главе 9, процессы поглощения квантов ЭМИ аналитическими частицами связаны с их энергетическим состоянием. В любом стационарном состоянии общая энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий: $E_{\text{м}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$. Наибольший вклад в величину $E_{\text{м}}$ вносит $E_{\text{эл}}$: от 1 до 5 эВ. Таким образом, разность энергий молекулы в электронно-возбужденном и основном состоянии соответствует энергии поглощаемых квантов ЭМИ в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Соответственно, энергия колебательных переходов $E_{\text{кол}}$: 10^{-2} – 10^{-1} эВ, а вращательных $E_{\text{вр}}$: 10^{-5} – 10^{-3} эВ, что попадает в диапазон длин волн инфракрасного излучения, в его ближнюю и дальнюю области, соответственно. Диаграмма энергетических состояний молекул и возможных переходов из одного состояния в другое представлена на рисунке 12.1. На данной диаграмме все энергетические переходы в молекулах, сопровождающиеся поглощением энергии или ее излучением в виде квантов ЭМИ, обозначены сплошными стрелками, а сопровождающиеся выделением тепла — пунктирными. При нормальных условиях в отсутствие возбуждения молекула находится в основном синглетном электронном состоянии, обозначенном на диаграмме S_0 . Два более высоких энергетических уровня S_1 и T_1 отвечают электронновозбужденным синглетному и триплетному состояниям. Наиболее устойчивым состоянием молекул является синглетное. Это состояние соответствует суммарному спину, равному нулю. В синглетном состоянии спины электронов, занимающих одну и ту же орбиталь, антипараллельны:



Электронные переходы без изменения спина называют синглет-синглетными. Например, случай перехода из основного состояния в возбужденное $S_0 \rightarrow S_1$ при поглощении или $S_1 \rightarrow S_0$ при флуоресценции.

Возможен случай, когда спины возбужденного электрона и электрона, оставшегося в основном состоянии, параллельны:



Суммарный спин при этом равен 1. Этот случай соответствует триплетному состоянию молекулы. Время жизни триплетного состояния сравнительно велико — от 10^{-2} до 100 с.

Кроме приведенных на диаграмме, может существовать множество других синглетных и триплетных уровней. Каждому из этих электронных состояний молекулы: S_0 , S_1 , S_2 и T_1 , T_2 , T_3 и т. д. — соответствует « n » колебательных подуровней: ν_0 , ν_1 , ν_2 , ν_3 , ..., ν_n ; в свою очередь, каждому колебательному — « m » вращательных. Переход молекулы на один из более высоких уровней (процесс I) может произойти только в том случае, если энергия фотонов падающего излучения равна энергии перехода с уровня S_0 на более высокий уровень или подуровень синглетного состояния. При этом, если переход заканчивается на каком-либо колебательном подуровне возбужденного уровня S_1 , то молекула очень быстро ($\sim 10^{-13}$ с) переходит на уровень S_1 с выделением избыточной энергии в форме тепла. На схеме этот процесс обозначен цифрой II .

Молекула в возбужденном состоянии S_1 может расходовать оставшуюся энергию возбуждения по одному из трех механизмов: передать ее другой химической частице при столкновении (процесс III , называемый *колебательной релаксацией*) или испустить ее в виде кванта ЭМИ (процесс IV , называемый *флуоресценцией*). При определенных условиях молекула может перейти на какой-либо подуровень триплетного уровня, обладающий почти такой же энергией (процесс V , называемый *интеркомбинационной конверсией*); затем возможны процессы VI , VII и $VIII$, аналогичные процессам II , III и IV . Процесс $VIII$ испускания квантов ЭМИ называется *фосфоресценцией*.

Поскольку каждому электронновозбужденному состоянию соответствует несколько колебательных подуровней, а тем — вращательных, каждый переход молекул с основного электронного уровня S_0 на любой из электронновозбужденных уровней вызывается поглощением квантов света с неравной, но близкой энергией. Следовательно, в электронных спектрах поглощения спектральные линии, соответствующие близким по энергиям переходам, сливаются в одну полосу поглощения. Такой же эффект сложения спектральных линий в полосы проявляется и при излучательных переходах молекул из электронновозбужденного состояния S_1 на один из колебательных подуровней основного электронного состояния S_0 , а сами молекулярные спектры называются «полосатыми» или «полосчатыми», в отличие от линейчатых спектров атомов.

Если энергия фотонов меньше 10^{-1} эВ, что соответствует ИК области спектра, то ее уже недостаточно для электронных переходов. В то же время они могут поглощаться молекулой, вызвав переход из одного колебательного состояния в другое. Колебательные переходы обязательно сопровождаются вращательными. Поэтому колебательные спектральные линии сливаются в полосы, состоящие из множества линий, соответствующих переходам на различные вращательные подуровни одного и того же колебательного подуровня, подобно тому, как совокупность колебательных переходов приводит к возникновению полос поглощения в электронных спектрах. Однако ширина колебательных полос существенно уже электронных, поскольку разность энергий вращательных подуровней меньше, чем колебательных.

На эффекте поглощения электромагнитных излучений молекулами основана молекулярная абсорбционная спектрофотометрия. Последняя, в свою очередь, подразделяется на спектрофотометрию в УФ и видимой области и ИК-спектрометрию.

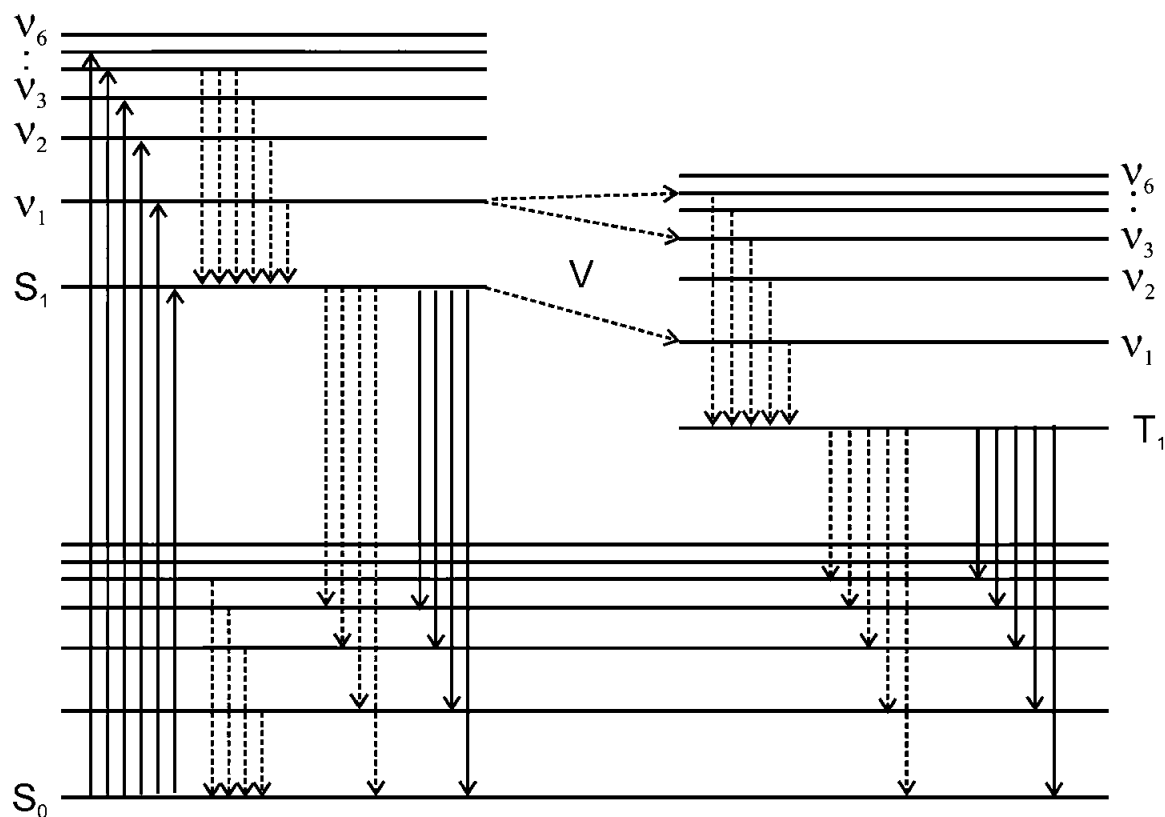


Рис. 12.1

Диаграмма энергетических состояний молекул и возможных переходов из одного состояния в другое

Аналитическая информативность энергетических переходов в молекулах не ограничивается регистрацией эффектов, вызванных поглощением молекулами ЭМИ. Чтобы увидеть другие пути получения аналитической информации, необходимо вернуться к общей схеме энергетических переходов в молекуле (рис. 12.1) и рассмотреть, как происходит возвращение молекулы из возбужденного состояния в основное. После возбуждения за время 10^{-8} – 10^{-9} с молекулы переходят с вращательных и колебательных подуровней возбужденного состояния на основные уровни возбужденного состояния S_1 . Избыточная энергия в этом случае выделяется в виде теплоты (уже отмечавшийся процесс *II*). Потеря молекулой энергии в виде теплоты — наиболее вероятный путь перехода в другое энергетическое состояние для большинства молекул. В этом случае информация об электронных переходах в молекулах может быть получена только из спектров поглощения. Когда же возможны переходы с непосредственным испусканием фотонов, то есть процессы, называемые флуоресценцией и фосфоресценцией, объединенные общим понятием «люминесценция», дополнительно открывается возможность обнаружения молекул по их характеристическим излучениям. Для молекул в триплетном состоянии еще более предпочтителен вариант потери энергии в виде тепла. Поэтому проявление эффекта фосфоресценции возможно еще в более редких случаях, чем флуоресценции.

Тот факт, что полосы в спектрах поглощения и люминесценции соответствуют совокупности переходов между различными колебательными подуровнями электронных состояний, влияет не только на ширину полос, но и на положение их максимумов в соответствующих спектрах. Как видно из схемы энергетических уровней молекулы (рис. 12.1), только переход между нижними колебательными подуровнями основного и возбужденного состояния имеет одну и ту же энергию

поглощения и испускания, а остальным электронным переходам при поглощении соответствуют кванты большей энергии, чем при испускании. Поэтому полосы в спектре флуоресценции сдвинуты в область больших длин волн по сравнению с полосами в спектрах поглощения тех же молекул (закон Стокса и Ломмеля). В то же время форма полос поглощения и флуоресценции определяется одинаковым расположением колебательных подуровней основного (S) и возбужденного (S_1) электронных состояний, являющихся характеристическим признаком молекул каждого типа, и поэтому спектр люминесценции симметричен спектру поглощения (правило зеркальной симметрии Левшина).

Для проявления люминесценции необязательным является предварительное возбуждение молекул квантами электромагнитного излучения, как это следует из рассмотренной схемы. Способы возбуждения могут быть различными. Один из распространенных способов возбуждения, то есть подвода молекулам дополнительной энергии, — использование энергии химических реакций. В этом случае говорят о хемилюминесценции.

Способность поглощать или испускать излучение определенных длин волн зависит от электронного строения молекул. Соответственно спектры поглощения или люминесценции, если они достаточно характеристичны, то есть не перекрываются со спектрами других компонентов анализируемой смеси веществ, являются аналитическим сигналом, позволяющим идентифицировать вещества. Уровень их характеристичности зависит от индивидуальных особенностей молекул. В общем случае широкополосные спектры поглощения в видимой и УФ областях и соответствующие спектры люминесценции менее характеристичны, чем ИК-спектры. Тем не менее, методы молекулярной спектromетрии в УФ и видимой областях спектра, несмотря на появление множества других методов анализа, сохраняют за собой довольно широкую область аналитических и исследовательских приложений. Устойчивый интерес к этой группе методов определяется в первую очередь доступностью и широким распространением соответствующих аналитических приборов, а во-вторых, огромным арсеналом известных к настоящему времени фотометрических и люминесцентных методик анализа. В последние годы этот интерес не только не затухает, но и усиливается в связи с появлением оптических сенсоров и новых принципов автоматизации химического анализа, таких как проточно-инжекционный (ПИА), последовательный инжекционный (SIA) и циклический инжекционный (ЦИА) анализ и другие виды проточного анализа (см. т. 3), в которые органично вписываются методики анализа на принципах УФ- и видимой спектrophотометрии и люминесцентных методов.

12.2. АБСОРБЦИОННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

12.2.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Основной закон светопоглощения (Закон Бугера — Ламберта — Бера). При прохождении света через слой раствора поглощающего вещества часть светового потока отражается, часть — поглощается и часть света проходит через слой раствора (рис. 12.2). Интенсивность I_0 падающего светового потока при прохождении через поглощающий раствор разлагается на составляющие:

$$I_0 = I + I_{\pi} + I_{от}, \quad (12.1)$$

где I — интенсивность светового потока, прошедшего через слой раствора вещества; I_{π} — интенсивность светового потока, поглощенного окрашенным веществом; $I_{от}$ — интенсивность отраженного светового потока.

Чтобы исключить необходимость учета вклада последнего слагаемого уравнения (12.1), измерения поглощения света проводят в условиях, позволяющих в максимальной степени его нивелировать. Для этого при проведении фотометрических измерений пользуются одними и теми же кюветами, для которых интенсивность отраженной части светового потока постоянна и мала; потери света за счет рассеяния при работе с истинными растворами также являются ничтожно малыми. Ослабление света происходит, главным образом, за счет поглощения (абсорбции) световой энергии I_{π} окрашенным раствором. Интенсивности падающего светового потока I_0 и прошедшего через раствор I могут быть определены экспериментально.

Зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора, от интенсивности падающего потока света, концентрации окрашенного вещества и толщины слоя раствора определяется уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcl}, \quad (12.2)$$

где k — коэффициент поглощения, зависящий от природы растворенного вещества, растворителя, температуры и длины волны света (λ); c — концентрация поглощающего вещества; l — толщина светопоглощающего слоя, то есть внутренняя длина кюветы.

Этот закон и описывающее его уравнение уже упоминались в приложении к поглощению света атомным паром в ААСА. В случае поглощения света молекулами специфика закона проявляется только в размерности параметров, влияющих на процесс поглощения света, и в причинах возможных отклонений от него.

Если концентрация c выражена в моль·л⁻¹, а l — в сантиметрах, то k обозначают символом ϵ и называют молярным коэффициентом поглощения. Уравнение (12.2) в этом случае имеет вид:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl}. \quad (12.3)$$

Это соотношение известно как закон Бугера — Ламберта — Бера, являющийся основным законом светопоглощения.

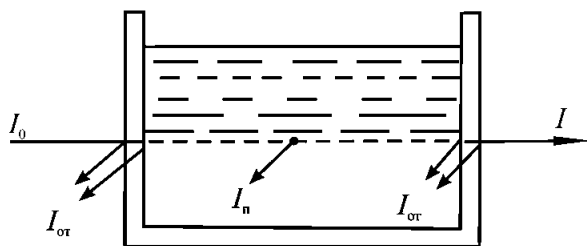


Рис. 12.2

Схема прохождения светового потока I_0 через светопоглощающий раствор: $I_{от}$ — отраженный, I_{π} — поглощенный, I — прошедший свет.

После логарифмирования уравнения (12.3) этот закон может быть записан в форме:

$$A = \epsilon cl, \quad (12.4)$$

где $A = -\lg \frac{I}{I_0}$ — параметр, называемый оптической плотностью поглощающей среды, всегда являющийся положительной величиной. Другим важным параметром процесса светопоглощения является $T = \frac{I}{I_0}$ — пропускание, или,

иногда, коэффициент пропускания — величина, равная доле падающего светового потока, прошедшей через поглощающую среду. Важнейшей характеристикой светопоглощающих веществ является молярный коэффициент поглощения. Из уравнения (12.4) следует, что $A = \varepsilon$ при $c = 1$ моль·л⁻¹ и $l = 1$ см, то есть молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность 1 М раствора светопоглощающего вещества, помещенного в кювету с толщиной слоя 1 см. Молярный коэффициент поглощения ε зависит от длины волны поглощаемого света, температуры раствора, природы растворенного вещества. С учетом его зависимости от длины волны более строгим является выражение молярного коэффициента поглощения как ε_λ , тем самым подчеркивая его привязку к определенной длине волны. Значения ε_λ даже наиболее интенсивно окрашенных соединений, как правило, не превышают $1 \cdot 10^5$.

Если в растворе содержатся n светопоглощающих компонентов, которые не вступают друг с другом в химическое взаимодействие, то при условии соблюдения основного закона оптическая плотность такого раствора будет равна сумме парциальных оптических плотностей всех содержащихся в растворе светопоглощающих компонентов. В этом проявляется принцип (правило) аддитивности оптических плотностей:

$$A = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \dots + \varepsilon_n c_n l = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i c_i,$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ — молярные коэффициенты поглощения компонентов смеси по отношению к излучению одной и той же длины волны; c_1, c_2, \dots, c_n — молярные концентрации компонентов смеси.

Согласно уравнению (12.4), величина оптической плотности прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, то есть является практически идеальным аналитическим сигналом для измерения концентрации окрашенных, то есть светопоглощающих веществ.

Уравнение Бугера — Ламберта — Бера справедливо только для монохроматического светового потока, то есть для света определенной длины волны. Поэтому в любом аналитическом приборе, предназначенном для фотометрического анализа, должен использоваться монохроматический источник света — лазер или фотодиод, а в случае полихроматических источников света в состав фотометрического прибора должно включаться специальное оптическое устройство — монохроматор, позволяющее «вырезать» из светового потока с широким спектром длин волн полосу излучения в определенном диапазоне длин волн. Проблема «вырезания» узкой по шкале длин волн полосы излучения имеет два общих решения. Первое — «монохроматизация» с помощью светофильтров, различающихся как по длинам волн полос пропускаемого света, так и по их ширине. Второе — монохроматизация с помощью дифракционных решеток и диспергирующих призм. Принципы монохроматизации света подробно рассмотрены в главе 10. Монохроматизация с помощью светофильтров осуществляется в приборах, называемых фотоэлектроколориметрами (ФЭКами). Основной характеристикой светофильтров является пропускание в диапазоне длин волн, соответствующих полуширине полосы пропускания (рис. 12.3).

Лучшими характеристиками обладают узкополосные интерференционные фильтры, обеспечивающие пропускание до 80% с полушириной пропускания менее 10 нм. Но в любом случае по уровню монохроматизации полос пропускания фильтры оказываются неконкурентоспособными по сравнению с призмами и диф-

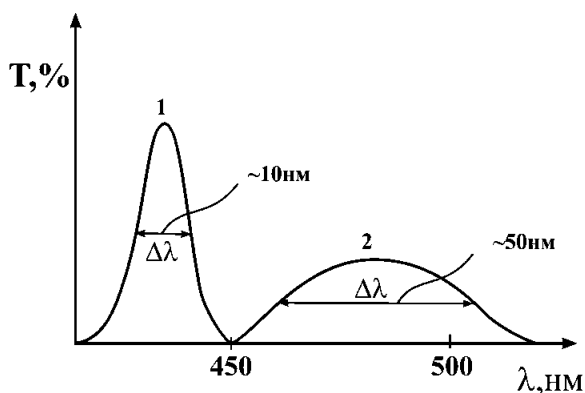


Рис. 12.3
Полуширина ($\Delta\lambda$ при $1/2 \varepsilon_{\max}$) полосы пропускания светофильтров:
1 — интерференционный светофильтр; 2 — абсорбционный светофильтр.

ракционными решетками, устанавливаемыми в спектрофотометрах. Более строгая монохроматизация — до 1–2 нм, достигаемая в спектрофотометрах, обеспечивает большую точность и чувствительность измерения оптических плотностей с их помощью. В зависимости от применяемых приборов фотометрия подразделяется на два направления: фотоколориметрию и спектрофотометрию.

12.2.2. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

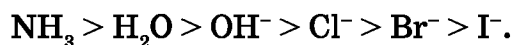
Методы этой группы обычно объединяются общим термином — «фотометрические». Понятие «фотометрия» распространяется и на оптическую атомно-абсорбционную спектрометрию, но если в названии «фотометрический метод» не уточняется природа электромагнитного излучения и поглощающих его аналитических частиц, то традиционно речь идет об абсорбционной молекулярной спектрометрии. Специфика отдельных методов, входящих в эту группу фотоколориметрии и спектрофотометрии, как уже отмечалось выше, связана со спецификой инструментальных средств регистрации аналитического сигнала, являющегося проявлением характеристического свойства вещества — его способности поглощать ЭМИ определенных длин волн. Как и в любом другом спектральном методе, положение максимумов спектральных линий, в данном случае полос поглощения по шкале длин волн, является идентификационным признаком, по которому возможно определение поглощающего вещества. Для нахождения его концентрации в поглощающей среде аналитическим сигналом является ослабление интенсивности светового потока в соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера.

Известны два общих случая применения в химическом анализе молекулярной спектрометрии в видимой и УФ областях спектра:

1. Идентификация и определение в растворах концентрации веществ в тех химических формах, в каких они изначально находятся в растворе.

При этом, если имеют место процессы диссоциации, ассоциации, комплексообразования, приводящие к взаимным превращениям сосуществующих форм, проявляющих способность к светопоглощению, возникают трудноразрешимые проблемы построения градуировочного графика для определения концентрации как индивидуальных форм, так и общей концентрации образующих их веществ. В этом случае метод интересен только для вещественного анализа с целью идентификации и определения веществ в тех химических формах, в которых они присутствуют в объекте анализа, если эти формы имеют собственную окраску. Возможности абсорбционной молекулярной спектрометрии для обнаружения и идентификации веществ довольно ограничены. В сложных смесях веществ из-за большой ширины

полос поглощения происходит их взаимное наложение. Тем не менее, электронные спектры неорганических соединений дают полезную информацию при исследованиях форм существования *d*-элементов в растворах. Энергия перехода электронов с невозбужденной *d*-орбитали на возбужденную *d** (*d* → *d**-переход) зависит от природы лиганда. Силу, с которой лиганд действует на *d*-орбитали, называют силой поля лигандов. В случае неорганических лигандов она уменьшается в ряду



Комплексы с лигандами с большей силой поля поглощают свет в более коротковолновой области спектра. Например, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ поглощает при 680 нм, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ — при 810 нм. Молярные коэффициенты поглощения для таких комплексов, как правило, относительно невелики. Поэтому идентификацию форм можно осуществлять при проведении исследований на модельных растворах со специально создаваемой высокой концентрацией исследуемых соединений.

Также по причине малых величин молярных коэффициентов поглощения реакции образования подобных комплексов практически не применяются для целей аналитического определения переходных металлов. Возможности молекулярной абсорбционной спектроскопии в видимой и УФ областях спектра еще более ограничены для идентификации органических веществ. В лучшем случае возможна идентификация наличия в молекулах так называемых хромофоров — групп атомов с $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами между молекулярными орбиталями, энергии которых соответствуют видимой области спектра. При этом всегда присутствующие в органических соединениях σ -связи и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходы в близкой УФ и видимой области спектра не возбуждаются и не мешают регистрации поглощения света в видимой области, вызванного переходами, характерными для хромофоров.

2. Вторым, наиболее часто встречающимся, случаем применения молекулярной абсорбционной спектроскопии в анализе является двухстадийная схема, включающая в качестве первой стадии образование в растворе аналитической формы определяемого вещества в результате его взаимодействия со специальным фотометрическим реагентом. Наибольший интерес для спектрофотометрического определения неорганических ионов представляют реакции с органическими реагентами, приводящими к образованию ярко окрашенных соединений. Атом металла влияет на π -электроны органической молекулы. Поэтому полосы поглощения комплекса оказываются сдвинутыми от полос самой органической молекулы, что приводит к увеличению контрастности фотометрируемого соединения на фоне реагента.

Случай применения фотометрических методов в анализе по двухстадийной схеме позволяет лишь условно отнести фотометрию к физическим методам, основанным на взаимодействии электромагнитных излучений с веществом. По совокупности признаков фотометрические методы скорее оказываются «химическими», так как их возможности в первую очередь определяются селективностью используемого фотометрического реагента по способности вступать в реакцию с аналитом на фоне сопутствующих примесей. С учетом сказанного, при выборе условий фотометрического анализа необходимо учитывать как требования, вытекающие из физических принципов метода, так и требования, связанные с условиями протекания реакций образования аналитических форм. С учетом типичных характеристик фотометрируемых соединений и условий измерений аналитического сигнала, в фотометрических методах можно сделать оценочный

теоретический расчет минимальной молярной концентрации аналита в растворе, поддающийся фотометрическому определению:

$$c_{\min} = A_{\min} / \varepsilon_{\max} \cdot l_{\max}.$$

Если при фотометрических измерениях принять $A_{\min} = 0,001$, $\varepsilon_{\max} = 1 \cdot 10^5$ и $l = 1$ см, c_{\min} составит $1 \cdot 10^{-8}$ М. Однако в большинстве случаев для соединений ионов металлов с фотометрическими реагентами значения ε составляют $n \cdot 10^4$ и, соответственно, значения c_{\min} увеличиваются до $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ М.

12.2.3. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Выбор спектральной области для фотометрических измерений. Исходя из физических принципов молекулярной абсорбционной спектроскопии, в УФ и видимой областях спектра при выборе условий собственно фотометрических измерений основное внимание уделяется выбору оптимальной спектральной области для фотометрируемой аналитической формы аналита и оптимальных значений оптической плотности.

Чувствительность и погрешность фотометрического определения зависят от выбранного интервала длин волн поглощаемого света. Оптимальная спектральная область, в которой проводят фотометрические измерения, определяется спектрами поглощения фотометрируемого соединения и применяемого реагента. При этом существуют два общих случая и промежуточные варианты между ними.

Первый случай соответствует условиям, когда спектры поглощения фотометрического реагента и аналитической формы не перекрываются. В этом случае измерение оптической плотности фотометрируемого раствора желательно производить в той области спектра, в которой поглощение света аналитической формой является максимальным. Это дает возможность провести количественное определение с наибольшей чувствительностью и наименьшей погрешностью.

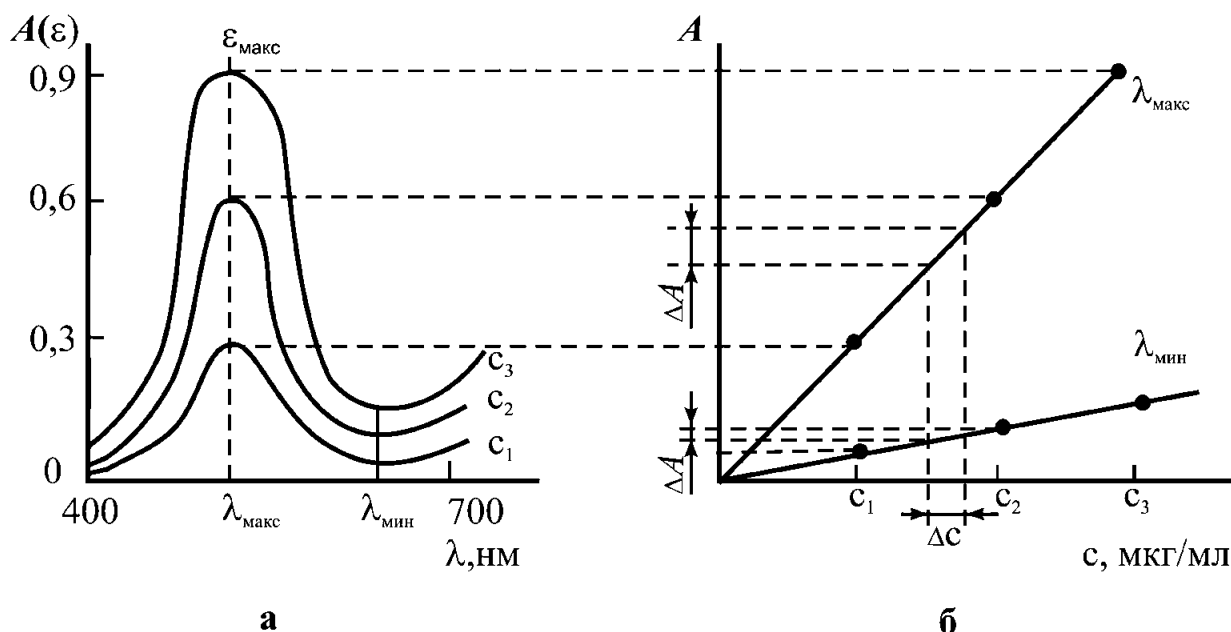


Рис. 12.4

Изменение угла наклона градуировочного графика (б) в зависимости от области длин волн в спектре поглощения фотометрируемого соединения (а)

В качестве иллюстрации зависимости чувствительности фотометрического определения, характеризуемой крутизной градуировочного графика, от длины волны при фотометрировании на рисунке 12.4 приведены зависимости оптических плотностей растворов диэтилдитиокарбамината меди от их концентрации, построенных при длинах волн: $\lambda = 436$ нм и $\lambda = 540$ нм, которые соответствуют различным областям в спектре поглощения этого соединения. Измерение оптической плотности раствора в области максимального поглощения света позволяет существенно повысить чувствительность определения меди. Поскольку коэффициент чувствительности пропорционален молярному коэффициенту поглощения, то наибольшее значение последнего при λ_{\max} обуславливает и наиболее высокую чувствительность определения (при прочих равных условиях). Значения молярных коэффициентов поглощения диэтилдитиокарбамината меди при $\lambda = 436$ нм и $\lambda = 540$ нм равны соответственно 12800 и 1600, поэтому коэффициент чувствительности (угловой коэффициент зависимости A от c) определения меди в виде диэтилдитиокарбамината при 436 нм будет в $\frac{\varepsilon_{436}}{\varepsilon_{540}} = 8$ раз выше, чем при 540 нм.

Одновременно существенно изменяется величина погрешности при определении концентрации меди. Если измерение оптической плотности раствора производить при 436 нм, то есть при λ_{\max} , то за счет большой чувствительности погрешность измерения оптической плотности $\Delta A = \pm 0,01$ обуславливает погрешность (ошибку) при определении концентрации раствора меди, равную $\pm 0,01$ мкг·мл⁻¹. При 540 нм та же погрешность в измерении оптической плотности ($\pm 0,01$) обуславливает ошибку при определении концентрации раствора уже $\pm 0,05$ мкг·мл⁻¹, то есть ошибка определения концентрации раствора меди при $\lambda = 540$ нм в 5 раз больше, чем при $\lambda = 436$ нм.

Второй общий случай — когда спектры поглощения фотометрируемого соединения и применяемого реагента перекрываются (рис. 12.5).

Измерения оптической плотности раствора в области максимума поглощения фотометрируемого соединения MeR в этом случае обычно не позволяют получить хорошие результаты, поскольку при той же длине волны свет поглощает и применяемый фотометрический реагент, концентрация которого значительно превышает концентрацию определяемого соединения (так как для количественного протекания реакции добавляют избыток реагента). При подобных условиях погрешность определения обычно возрастает, а чувствительность — резко падает. Возможность использования в этих случаях фотометрических реакций оценивается по их фотометрическим характеристикам: по контрастности реакций и изменению значений молярного коэффициента поглощения при комплексообразовании. Контрастность реакций характеризуют интервалом длин волн $\Delta\lambda$ между мак-

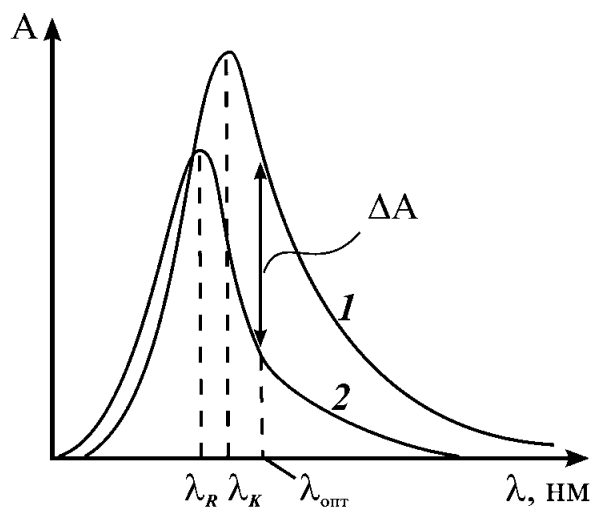


Рис. 12.5

Выбор оптимальной длины волны при перекрывании полос поглощения в спектрах определяемого соединения (1) и реагента (2)

симулами поглощения фотометрируемого соединения и применяемого реагента. Чем больше $\Delta\lambda$, тем меньше перекрытие полос поглощения в спектрах соединения аналита и реагента и самого реагента, тем контрастнее применяемая фотометрическая реакция. Эффективность применяемой реакции тем выше, чем больше абсолютная величина ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{MeR}} - \epsilon_{\text{R}}$) и относительное $\frac{\epsilon_{\text{MeR}}}{\epsilon_{\text{R}}}$ изменение молярного коэффициента поглощения при комплексообразовании. Таким образом, чем больше значение $\Delta\lambda$ и $\Delta\epsilon$, тем предпочтительнее фотометрическая реакция. При этом значение $\Delta\lambda$ должно быть не менее, чем 100 нм.

Фотометрическое определение при перекрывании спектров комплекса и реагента проводят в области оптимального поглощения света, то есть в том интервале длин волн (или при такой длине волны), где наблюдается максимальная разность $\Delta\epsilon$ комплекса и реагента.

Помимо случаев с различным соотношением поглощающей способности аналитической формы и реагента, свою характерную специфику имеет случай образования в растворе двух различных окрашенных форм аналита с одним и тем же реагентом. Во избежание больших погрешностей фотометрическое определение аналита в этом случае необходимо проводить при длине волны изобестической точки его равновесных фотометрируемых форм, где светопоглощение этими формами одинаково (рис. 12.6).

Учет возможных отклонений от основного закона светопоглощения. Справедливость закона Бугера — Ламберта — Бера (Б.Л.Б.) доказана и теоретически, и экспериментально и не подвергается сомнениям, но тем не менее в реальных условиях осуществления фотометрических измерений имеют место так называемые кажущиеся отклонения от этого закона. Эти отклонения в зависимости от причин делятся на две группы: инструментальные (физические) и химические. Главной физической причиной кажущихся отклонений является немонохроматичность поглощаемого светового потока. При выводе закона Б.Л.Б. сделано допущение о

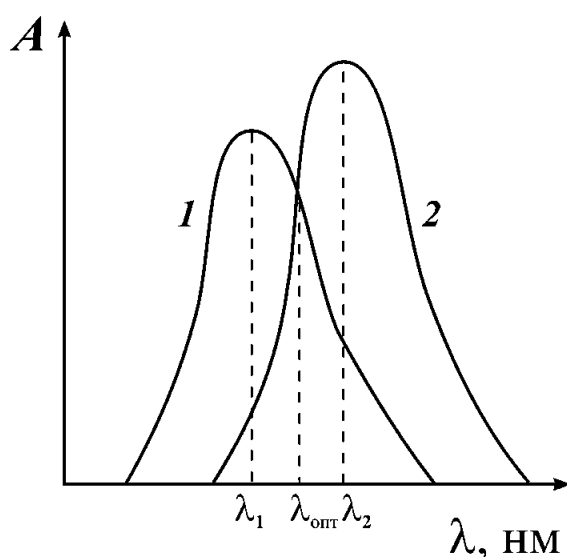


Рис. 12.6

Выбор оптимальной длины волны для случаев двух равновесных светопоглощающих форм определяемого элемента:
1 — спектр основного соединения; 2 — спектр конкурентной формы.

том, что поглощаемый световой поток строго монохроматичен. Но даже в тех случаях, когда источник света обеспечивает его достаточно строгую монохроматичность, например, когда в качестве источника света используют лазер, есть причины нарушения монохроматичности светового потока. В рассмотренной на рисунке 12.2 схеме прохождения светового потока через кювету с поглощающей средой сделано допущение о постоянстве потерь интенсивности проходящего света за счет его отражения на границах раздела двух сред (раствор — кювета). Доля этих потерь за счет отражения зависит от показателей преломления пограничных сред, а показатели преломления растворов зависят от их концентрации, что приводит к тому,

что зависимость величины I на выходе из кюветы, а соответственно, и величины оптической плотности от концентрации раствора будет иметь значительно более сложный характер, чем это следует из уравнений (12.3) и (12.4). Другой физической причиной нарушения закона Б.Л.Б. является рассеяние света. Рассеяние света может возникать в оптической схеме прибора вследствие его отражения от поверхностей линз, зеркал и т. п., а кроме того, в растворе — при возникновении конвективных потоков за счет неравномерного нагрева. С учетом рассмотренных эффектов реальная величина потока падающего света составит $I_0 + I_{\text{рас}}$, где $I_{\text{рас}}$ — величина потока рассеянного излучения на выходе из монохроматора. Соответственно, измеряемая оптическая плотность составит $A' = \lg \frac{I_0 + I_{\text{рас}}}{I}$, тогда как теоретическая величина $A = \lg \frac{I_0}{I}$. Значение $A' < A$, причем различие A' и A тем больше, чем больше значение $I_{\text{рас}}$. Степень влияния рассеянного света на истинное значение светопоглощения зависит от диапазона измеряемых оптических плотностей. Влияние рассеянного света увеличивается с возрастанием оптической плотности анализируемого раствора. Особенно сильное влияние рассеянный свет оказывает на изменение светопоглощения в УФ области ($\lambda < 220$ нм), что в некоторых случаях может привести к смещению максимума поглощения и к существенным искажениям результатов измерения светопоглощения анализируемым раствором. В современных высокочувствительных абсорбционных приборах уровень рассеянного света ($\frac{I_{\text{рас}}}{I_0 + I_{\text{рас}}} \cdot 100\%$) обычно не превышает 0,001%.

Основными «химическими» причинами кажущихся отклонений являются различные побочные реакции, которые приводят к различной (и часто не количественной) степени связанности аналита в светопоглощающее соединение. Среди этих побочных реакций наиболее важными являются реакции комплексообразования ионов металлов и протонирования фотометрических реагентов. Сказанное иллюстрируется следующим примером. Для определения металла M , присутствующего в растворе в форме M^+ , используется реакция с органическим реагентом HR : $M^+ + HR + H_2O \leftrightarrow MR + H_3O^+$. В результате этой реакции количественно образуется аналитическая форма MR , являющаяся фотометрируемым соединением с молярным коэффициентом поглощения ϵ_{MR} , концентрация которой c (моль·л⁻¹) равна исходной концентрации ионов металла M^+ . Соответственно, $A = \epsilon_{MR}cl$, где A — истинная величина оптической плотности.

Если ионы металлов под влиянием примесей, присутствующих в анализируемом растворе, не полностью переходят в аналитическую форму, концентрация светопоглощающей формы MR уменьшается по сравнению с общей концентрацией металла в растворе, и измеренная оптическая плотность, равная $A_{\text{изм}} = \epsilon_{MR}c \cdot \alpha_{MR} \cdot l$ (где α_{MR} — мольная доля светопоглощающей формы MR от общей концентрации c аналита), будет меньше оптической плотности раствора той же концентрации металла, измеренной при построении градуировочного графика. В рассмотренном случае проявляется отрицательное отклонение от основного закона светопоглощения.

Положительные отклонения от закона могут наблюдаться, когда в анализируемом растворе образуются ионные ассоциаты с участием аналита или другие сложные соединения с молярными коэффициентами поглощения, превышающими величину ϵ_{MR} .

12.2.4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ФОРМЫ АНАЛИТОВ И РЕАКЦИИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Основные фотометрические формы аналитов. В фотометрическом анализе применяются различные по природе реагенты, наиболее распространенными продуктами реакций которых с аналитами являются:

1. Хелатные (внутрикомплексные) соединения металлов с хелатообразующими органическими реагентами.
2. Соединения металлов с кислотными и основными органическими красителями.
3. Разнолигандные комплексные соединения и ионные ассоциаты.
4. Однороднолигандные комплексы металлов с неорганическими лигандами и гетерополисоединения.

Объединяет все химические реакции образования фотометрических аналитических форм общее требование: наличие у них хромофорных групп атомов, которыми поглощаются кванты света определенных длин волн за счет электронных переходов из основного состояния в возбужденное. Хромофорные группы, представляющие интерес для фотометрического анализа, подразделяются на три типа: *d*-электронные хромофоры, *d*- π -хромофоры и π -электронные хромофоры.

***d*-электронные хромофорные группы.** Этот тип хромофоров соответствует случаю ионов металлов с незаполненным *d*-уровнем в комбинации с донорными атомами лигандов. Полосы поглощения, соответствующие этим хромофорным группам, обусловлены *d* \rightarrow *d**-переходами электронов, которые локализованы на ионе металла с незаполненным *d*-уровнем. Вероятность таких переходов небольшая (в квантовомеханической терминологии они являются «запрещенными»), а полосы поглощения характеризуются невысокой интенсивностью ($\epsilon_{\max} \approx 2 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·см⁻¹) и значительной полушириной — вплоть до 350 нм. Электронные *d* \rightarrow *d**-переходы характерны для аквакомплексов металлов.

***d* — π -хромофорные группы.** Этот тип хромофоров характерен для молекул комплексных соединений или сложных ионов, содержащих в своем составе одновременно доноры и акцепторы электронов. Полосы поглощения возникают в результате переходов с переносом заряда (электрона), локализованного на орбитали акцептора, на орбиталь донора или наоборот. Чаще всего этот переход электрона происходит от лиганда к металлу. Полосы поглощения с переносом заряда для хромофорных групп, не имеющих центра симметрии, как правило, достаточно интенсивны: значения ϵ_{\max} — до $1 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Полосы поглощения с центросимметричными хромофорными группами, наоборот, малоинтенсивны ($\epsilon_{\max} \approx 2 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Важная особенность полос поглощения с переносом заряда состоит в том, что интенсивные полосы поглощения комплексов *d*-элементов находятся в той области спектра, где сами лиганды вообще не поглощают. Примерами образования интенсивно окрашенных комплексов с бесцветными реагентами являются реакции: Fe(II) с 1,10-фенантролином, Ni — с диметилглиоксимом, и т. п. Следует отметить, что такие возможности реализуются только для тех металлов с *d*-оболочками, которые могут существовать в двух степенях окисления, отличающихся друг от друга на один электрон, например, Fe(II) — Fe(III), Ti(III) — Ti(IV), Co(II) — Co(III), Cu(I) — Cu(II) и т. п. При переносе *d*-электрона от иона металла к лиганду ион металла должен находиться в низшей степени окисления, а у лиганда должна иметься свободная орбиталь. В качестве примера можно привести комплексы Fe(II) с 8-оксихинолином, 2,2'-дипиридилем, 1,10-фенантролином и т. п. При переносе электрона от лиганда к металлу по-

следний должен находиться в более высокой степени окисления и легко восстанавливаться, принимая электроны.

π -электронные хромофорные группы. Эти хромофоры характеризуются электронными переходами $\pi \rightarrow \pi^*$, которые свойственны молекулам органических соединений (в том числе и в составе комплексов с ионами металлов) с сопряженными двойными связями. Такие электронные переходы обуславливают интенсивную окраску многих органических соединений и их комплексов с ионами металлов, используемых в фотометрическом анализе (азосоединения, полиметиновые или трифенилметановые красители и др.). Полосы поглощения, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами электронов, достигают очень высоких значений интенсивности ($\epsilon_{\max} \approx 1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Полнота протекания фотометрических реакций. При использовании фотометрических методов для получения воспроизводимых результатов необходимо гарантировать, чтобы во всех фотометрируемых растворах (стандартных и анализируемых) степень перехода аналита в светопоглощающую форму была одинаковой. Практически это означает, что с учетом погрешности фотометрического анализа (1-3%) во всех фотометрируемых растворах аналит должен находиться не менее чем на 99% в светопоглощающей форме, то есть используемая фотометрическая реакция должна обеспечивать практически количественный перевод аналита в аналитическую светопоглощающую форму. Кроме того, необходимо учитывать, что в некоторых случаях из-за невысокой скорости реакции количественный перевод аналита в светопоглощающее соединение достигается лишь по истечении определенного времени. Продолжительность образования фотометрируемого соединения в каждом случае определяется скоростью конкретной реакции.

Если используется реакция с образованием комплекса MR_n , то практически полное связывание аналита М в светопоглощающее соединение MR_n будет достигаться, когда равновесная концентрация комплекса MR_n составит не менее 99% от исходной концентрации c_M^0 аналита М. Вводя это условие в выражение условной константы устойчивости β'_{MR_n} комплекса, получим:

$$\beta'_{\text{MR}_n} = \frac{[\text{MR}_n]}{c'_M (c'_R)^n} = \frac{0,99 c_M^0}{0,01 c_M^0 (n \cdot 0,01 c_M^0)^n} = \frac{0,99 c_M^0}{n^n (0,01 c_M^0)^{n+1}} \approx \frac{10^{2(n+1)}}{(n \cdot c_M^0)^n}, \quad (12.5)$$

$$\text{откуда } \beta'_{\text{MR}_n} \cdot (c_M^0)^n \geq \frac{10^{2(n+1)}}{n^n}. \quad (12.6)$$

Следовательно, если неравенство (12.6) соблюдается, то фотометрируемое соединение настолько устойчиво в водном растворе, что даже в отсутствии избытка реагента R аналит М практически полностью (не менее чем на 99%) переходит в светопоглощающий комплекс MR_n . При невысокой относительной устойчивости светопоглощающего комплекса MR_n , когда неравенство (12.5) не соблюдается, необходимая степень связанности аналита М в комплекс обеспечивается избытком фотометрического реагента.

Для разнолигандного комплекса $\text{MR}_j\text{R}'_i$ полнота связывания аналита М в комплекс определяется соотношением, аналогичным (12.5):

$$\frac{[\text{MR}_j\text{R}'_i]}{c'_M} = \beta'_{\text{MR}_j\text{R}'_i} (c'_R)^j (c'_R')^i \geq 1 \cdot 10^2, \quad (12.7)$$

где c'_M, c'_R и c'_R' — суммарные равновесные концентрации всех форм компонентов М, R и R', не связанных в комплекс $\text{MR}_j\text{R}'_i$.

Если принять, что минимальный избыток лигандов R и R' должен превышать исходную концентрацию c_M^0 аналита M в k раз, то минимальное значение условной константы устойчивости разнолигандного комплекса, при котором весь аналит будет закомплексован, составит:

$$\beta'_{MR_jR'_i} \geq \frac{10^2}{(k \cdot c_M^0)^{j+i}}.$$

Например, для комплекса состава MRR' при $k = 10$ и $c_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ минимальное значение $\beta'_{MR_jR'_i} \geq 1 \cdot 10^{10}$.

Влияние раствора на образование фотометрируемых соединений. Влияние pH раствора на образование аналитических форм может проявляться по-разному. В большинстве случаев оно сводится к изменению полноты протекания фотометрической реакции из-за побочных протолитических реакций ионов металла и (или) фотометрического реагента. Основные случаи влияния кислотности среды могут быть объединены в несколько общих вариантов в зависимости от природы фотометрического реагента.

Окрашенные комплексы металлов с анионами сильных кислот. В этом случае наиболее сильное влияние pH наблюдается для катионов металлов, способных образовывать прочные гидроксокомплексы. При этом окрашенные комплексы металлов с анионами сильных кислот при увеличении pH раствора могут быть разрушены полностью.

Поэтому реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами сильных кислот целесообразно проводить в достаточно кислых средах, где условная константа устойчивости окрашенного комплекса сохраняет наибольшее значение. Анионы сильных кислот (Cl⁻, I⁻, SCN⁻ и др.) даже при высокой концентрации ионов H₃O⁺ в растворе практически не протонируются, поэтому повышение кислотности среды не препятствует полноте образования окрашенных соединений с анионами сильных кислот. При уменьшении кислотности среды, то есть при повышении раствора, катионы металла, как правило, взаимодействуют с OH⁻-ионами, образуя гидроксокомплексы, и в конечном счете, даже малорастворимые гидроксиды или основные соли. Но если малорастворимые соединения и не образуются, то участие определяемых катионов в сопряженном комплексообразовании с OH⁻-ионами приводит к уменьшению степени связанности определяемого иона в окрашенное соединение.

Окрашенные комплексы с анионами слабых кислот. В этом случае оптимальную кислотность раствора, при которой необходимо проводить анализ, можно определить по максимальному значению условной константы устойчивости окрашенного комплекса, когда влияние депротонирования реагента уравнивается одновременным влиянием комплексообразования с OH⁻-ионами. На практике этот оптимальный интервал pH чаще определяют с помощью графической зависимости величины условной константы устойчивости комплекса от pH раствора, где соблюдается неравенство $\beta'_{MR_n} (c'_R)^n \geq 1 \cdot 10^2$. Здесь c'_R — равновесная концентрация всех форм реагента R, не связанных в комплекс MR_n, которая при избытке реагента мало отличается от его исходной концентрации.

На рисунке 12.7 показан оптимальный интервал при фотометрировании комплекса состава MR₂ и (или) MRR' при концентрации реагентов R и R', равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ ($c_R \approx c'_R$ и $\beta'_{MR_2} = 1 \cdot 10^8$).

В том случае, когда в качестве реагентов используют слабые органические кислоты HR, полнота связывания иона M в окрашенное соединение MR_n зависит от

концентрации в растворе анионов реагента R^- , которая в свою очередь зависит от концентрации H_3O^+ в растворе. Поэтому реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами слабых кислот необходимо проводить по возможности в менее кислых средах. Однако уменьшение концентрации H_3O^+ необходимо осуществлять с определенной осторожностью, так как при повышении pH раствора может происходить образование основных солей или гидроксидов определяемых металлов; может изменяться состав окрашенного соединения вследствие ступенчатости комплексообразования. В некоторых случаях, когда влияние конкурирующего комплексообразования OH^- -ионов преобладает над влиянием депротонирования реагента, повышение pH раствора может привести к противоположным результатам, то есть к уменьшению степени связанности иона M в окрашенное соединение. Поэтому максимальный выход светопоглощающего комплекса будет наблюдаться только в определенном интервале значений pH раствора.

Частным случаем слабых кислот являются органические реагенты, проявляющие свойства кислотных индикаторов, к числу которых относятся уже упоминавшиеся ализарин, диметилглиоксим, арсеназо и т. п. Такие реагенты способны изменять свою окраску с изменением концентрации H_3O^+ , так как (молекулярная) форма реагента-индикатора HR отличается по структуре и окраске от солевой формы R^- .

В результате нарушение постоянства pH среды может вызвать изменение не только интенсивности окраски раствора, но даже и самой окраски. Например, алюминий в слабокислой среде при $pH \geq 4,5$ образует с ализарином комплексное соединение красного цвета. Однако при $pH > 5,5$, вследствие преобладания солевой формы ализарина, раствор приобретает красно-фиолетовый цвет, близкий к окраске комплекса алюминия с ализарином. Поэтому определение алюминия с ализарином рекомендуется проводить в интервале pH 4,5–5,0. Отсюда общим правилом при использовании реагентов, проявляющих индикаторные свойства, является следующее: проведение реакций образования окрашенных соединений необходимо осуществлять при строго определенной кислотности раствора, обеспечивающей максимальный выход светопоглощающего соединения аналита и минимальный выход светопоглощающей формы реагента. Это относится прежде всего к случаям, подобным определению алюминия с ализарином, когда из-за большого поглощения самого реагента возможны значительные погрешности, особенно при определении малых количеств аналитов.

Оптимизация условий образования фотометрируемых соединений. Воспроизводимость и постоянство величины аналитического сигнала в фотометрическом анализе, помимо поддержания постоянных физических условий эксперимента — постоянства I_0 и l , в значительной степени определяется выбором адекватного

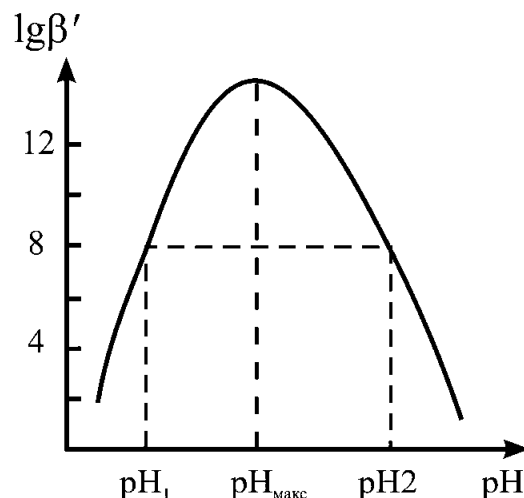


Рис. 12.7

Графическое определение оптимального интервала pH в фотометрическом анализе (комплексы MR_2 и MRR' , $c_R \approx c'_R = 1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$).

реагента и поддержанием постоянства состава среды, в которой происходит образование аналитической формы аналита. Необходимо выбирать такие реагенты, с которыми определяемый ион давал бы прочное комплексное соединение постоянного состава. Среди условий образования аналитических форм, помимо уже рассмотренного влияния pH , важнейшим фактором является концентрация реагента. Реакция образования окрашенного соединения MR_n требует некоторого избытка фотометрического реагента по отношению к стехиометрическому количеству. В тех случаях, когда окрашенное соединение характеризуется высокой прочностью ($\beta'_{MR_n} c_M^n \geq \frac{10^{2(n+1)}}{n^n}$) и в растворе отсутствуют другие компоненты, реагирующие с определяемым ионом или реагентом, для полного связывания иона в окрашенное соединение достаточно прибавить небольшой избыток (20–30%) фотометрического реагента по сравнению со стехиометрически рассчитанным количеством. В других случаях, когда прочность окрашенного соединения невелика ($\beta'_{MR_n} c_M^n \geq \frac{10^{2(n+1)}}{n^n}$) и вследствие его значительной диссоциации или конкурирующего комплексобразования часть определяемых ионов остается не связанными в окрашенный комплекс, применяют большой избыток реагентов, превышающий стехиометрическое количество в 10 и более раз. Если известны состав и условная константа устойчивости светопоглощающего комплекса, кратность избытка реагента в этом случае можно вычислить по уравнению (12.8):

$$P = 1 + (10^2 / \beta'_{MR_n})^{1/n} / c_M^n, \quad (12.8)$$

где P — кратность избытка реагента.

Если определяемый ион M образует с реагентом R относительно менее прочное соединение, чем с посторонним мешающим ионом, то определение иона M в его присутствии с помощью этого реагента становится практически невозможным. В этом случае необходимо либо удалить посторонний ион, либо подобрать другой реагент. Например, при определении $Fe(III)$ при $pH \approx 3$ присутствие небольших количеств фторид-ионов вызывает заметное обесцвечивание раствора тиоцианата железа ($\beta'_{FeSCN^{2+}} = 5 \cdot 10^2$), так как ионы $Fe(III)$ связываются в более прочный фторидный комплекс ($\beta'_{FeF^{2+}} = 1,6 \cdot 10^5$), и ни при каких значениях pH раствора влияние присутствия фторид-ионов устранить не удастся. В присутствии фторид-ионов $Fe(III)$ можно определять с помощью другого реагента, например салициловой кислоты, с которой ионы $Fe(III)$ способны образовывать более прочный салицилатный комплекс. Так, если фотометрическое определение $Fe(III)$ проводить в виде трисалицилатного комплекса при $pH = 10,0$ ($\beta'_{FeSal_3^{3-}} = 2 \cdot 10^{12}$), то мешающее влияние фторид-ионов удастся устранить полностью. Правда, при $pH 3,0$ относительная устойчивость моносалицилатного комплекса $Fe(III)$ сравнительно невелика ($\beta'_{FeSal^+} = 1,1 \cdot 10^5$) и мешающее влияние фторид-ионов можно устранить только в том случае, если общая концентрация салициловой кислоты будет превышать концентрацию фторид-ионов не менее, чем в $1,5 \cdot 10^4$ раз.

12.2.5. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И РАСТВОРИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Органические реагенты. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, в реакциях образования аналитических форм в фотометрии преимущество отдается органическим реагентам. Реакционная способность органических реагентов (ОР) по

отношению к ионам металлов определяется электронной структурой донорного атома и его расположением в молекуле реагента. Чаще всего использующиеся в фотометрическом анализе хелатообразующие реагенты содержат одновременно хромофорную и хелатообразующую группы. О реагентах этого класса уже достаточно подробно говорилось в разделе 1.2. У большинства подобных реагентов в составе хелатообразующих групп содержится атом водорода, который может эквивалентно замещаться ионом металла. При этом ион металла одновременно координируется с донорным атомом другой функциональной группы хелатообразующего реагента, образуя циклическую структуру, образование которой характерно для всех хелатных комплексов металлов. Наиболее типичными для хелатов являются пяти- и шестичленные циклы; реже, когда обоими донорными атомами являются атомы *S*, образуются четырехчленные. К хелатообразующим относятся такие широкоизвестные ОР, как, например, 8-оксихинолин, азосоединения, дифенилтиокарбазон (дитизон) и т. п.

Многие хелаты плохо растворимы в воде, и для использования в фотометрическом анализе реакций их образования необходимо создать условия для их перевода в раствор. Последнее достигается или осуществлением реакций в водноорганических средах, или в варианте экстракционной фотометрии, когда образовавшийся хелат экстрагируется в несмешивающийся с водой органический растворитель. Экстракционный вариант является наиболее предпочтительным при определении элементов в микроконцентрациях, так как позволяет совместить фотометрическое определение с экстракционным концентрированием. Кроме того, регулируя состав водной фазы, можно создать такие условия, чтобы продукт реакции экстрагировался избирательно, а сам реагент и мешающие примеси оставались в неэкстрагируемых формах.

Для экстракционной фотометрии особый интерес представляют разнолигандные комплексы-аддукты, в состав которых входят хелатообразующие и нейтральные лиганды. Образование таких смешанных комплексов, как правило, сопровождается явлением синергизма — повышением степени извлечения металла в органическую фазу за счет присоединения нейтрального лиганда к хелату извлекаемого металла. При синергетической экстракции коэффициент распределения разнолигандного комплекса значительно превышает коэффициенты распределения однолигандных комплексов этого металла с каждым из лигандов в отдельности.

Другим широкораспространенным типом реакций образования аналитических форм в экстракционной фотометрии являются реакции образования ионных ассоциатов. В этом случае определяемый ион металла входит в состав комплексного катиона или аниона, а противоионом может быть анион неорганической или органической кислоты, амин, основной краситель или комплексный катион другого металла. Типичным примером является реакция образования ассоциата родамина В (RH^+) с хлорантимонатом $SbCl_6^-$ ($RHSbCl_6$). Важной особенностью ионных ассоциатов является увеличение молярных коэффициентов светопоглощения входящих в них окрашенных комплексов за счет внешнесферных влияний ассоциируемого противоиона. Кроме того, большие электронейтральные образования, какими являются ассоциаты, как правило, хорошо экстрагируются органическими растворителями и поэтому позволяют использовать все преимущества экстракционной фотометрии.

Спектры поглощения ионных ассоциатов в органической фазе близки к спектрам поглощения иона реагента (в виде водного раствора). В вышеприведенном

примере комплекс (RHSbCl_6) в бензоле имеет красно-фиолетовый цвет, аналогичный цвету водного раствора родамина В (RH^+). Однако несмешивающийся с водой растворитель (бензол) при оптимальной кислотности не экстрагирует избыток родамина В из водной фазы и, следовательно, избыток реагента не оказывает мешающего влияния.

Помимо ОР, для которых характерно участие в двух рассматриваемых выше типах реакций образования фотометрируемых соединений, существует очень большое число разнообразных органических реагентов: кислотные и основные красители, азо- и диазосоединения, красители трифенилметанового ряда, гетероциклические азотсодержащие азосоединения и многие другие, содержащие функциональные группы с донорными атомами кислорода, азота и серы, через которые они образуют координационные соединения с ионами металлов. Механизм образования координационных соединений с аналитом является предпосылкой их фотометрического определения как непосредственно в форме окрашенных комплексных соединений, так и в форме ионных ассоциатов.

Помимо классификации по механизму реакций образования фотометрируемых соединений, ОР подразделяются в зависимости от селективности этих реакций. По последнему критерию органические реагенты подразделяют на специфические, избирательные и групповые. К избирательным реагентам относят такие, которые реагируют лишь с определенной группой ионов металлов. Избирательный реагент называют специфическим, если он взаимодействует с ионами только одного элемента. Подавляющее большинство органических реагентов являются групповыми, то есть способными к взаимодействию со многими элементами периодической системы. Отнесение ОР к той или иной группе является условным, так как одни и те же реагенты в зависимости от условий протекания аналитической реакции, в первую очередь кислотности раствора, могут выступать в той или другой роли.

Типичным примером избирательного ОР является диметилглиоксим, способный образовывать фотометрируемые соединения практически только с двумя элементами Периодической системы: никелем и палладием. При этом изменением кислотности раствора диметилглиоксим можно сделать и специфическим реагентом. С палладием он реагирует в кислой среде, а с никелем — в аммиачной. К числу типичных групповых реагентов относятся 8-оксихинолин, купферон, меркаптооксихинолин, дитизон, диэтилдитиокарбаминат натрия, пиридилазорезорцин, арсеназо III и т. д. и т. п. Но и в случае этих реагентов, варьированием условий образования аналитических форм можно добиться избирательности и даже специфичности реакций их образования. Например, переведя диэтилдитиокарбаминат натрия в диэтилдитиокарбаминат свинца, можно создать условия для избирательной реакции с ионами меди.

Еще одним классификационным признаком ОР является наличие собственной окраски. Этот признак существенен при выборе условий образования фотометрируемых соединений. Среди реакций образования окрашенных координационных соединений можно выделить две группы реакций: реакции с лигандами, имеющими хромофорные группы, и реакции с бесцветными лигандами. Примерами первых являются реакции с оксиазокрасителями и красителями трифенилметанового ряда (пирокатехиновым фиолетовым, бромпирогаллоловым красным и др.). Эти лиганды-красители являются слабыми кислотами, молекулярная и ионная форма которых имеют разную окраску. Комплексы металлов с такими реагентами характеризуются полосами поглощения с максимумами, занимающими промежуточное

положение между максимумами поглощения нейтральной (молекулярной) и одной из ионных форм реагента. Контрастность фотометрической реакции определяется разностью между максимумами полос поглощения двух кислотно-основных форм реагента, одна из которых соответствует доминирующей форме реагента в условиях проведения реакции, а другая — аналитической форме.

Ко второму случаю относятся реакции образования координационных соединений металлов, обладающих переменной степенью окисления, с неокрашенными электронодонорными лигандами. Окраска этих соединений обусловлена переносом заряда от лигандов к металлу при образовании донорно-акцепторной связи металл — лиганд. Характерной особенностью этих соединений является высокая контрастность реакций. При фотометрическом определении металлов с такими реагентами, как правило, достигается более высокая селективность их определения. Но в этом случае ионы определяемых металлов должны обладать хромоформными свойствами.

Одним из эффективных способов повышения чувствительности экстракционной фотометрии является применение ионных ассоциатов с двумя хромоформными группами. Высокая чувствительность в этом случае определяется большими значениями молярных коэффициентов поглощения применяемых основных красителей — до $1 \cdot 10^5$, а при взаимодействии многозарядных комплексных анионов (или анионов гетерополикислот) с основными красителями возможно образование ионных ассоциатов с молярными коэффициентами поглощения до $1 \cdot 10^6$ л моль⁻¹ см⁻¹. Молярный коэффициент поглощения в пересчете на моль аналита определяется соотношением: $\epsilon_{MR} = \epsilon_R \cdot n \cdot r/100$, где ϵ_R — молярный коэффициент поглощения применяемого красителя (или его соединений); n — число молекул красителя, связанное в экстрагируемой форме с одним атомом (ионом) аналита; r — степень извлечения экстрагируемого соединения аналита экстрагентом, %. Отсюда следует, что чувствительность определения тем выше, чем больше значения ϵ_R , n , r .

Органические растворители. Органические растворители в фотометрическом анализе применяют для увеличения растворимости некоторых реагентов и окрашенных соединений, для повышения чувствительности и точности фотометрических определений, а также для концентрирования аналитов. Для экстракционного выделения и концентрирования применяются неполярные или малополярные органические растворители, не смешивающиеся с водой: хлороформ, тетрахлорид углерода, бензол, толуол и т. п. Полярные органические растворители, смешивающиеся с водой, обычно используют для повышения растворимости и относительной устойчивости окрашенных соединений, а следовательно, для повышения чувствительности и точности фотометрических определений. Добавление полярного растворителя к воде уменьшает диэлектрическую проницаемость среды и способствует относительному упрочнению растворенных комплексов. Поэтому неограниченно смешивающиеся с водой органические растворители используются главным образом для фотометрического определения аналитов в форме малоустойчивых окрашенных соединений, которые в водных растворах в значительной степени диссоциированы на ионы. Неводные растворители уменьшают степень их диссоциации, и в результате чувствительность и точность фотометрических определений в смешанных водноорганических средах, как правило, повышается по сравнению с водными растворами. Наибольшее распространение среди полярных органических растворителей находят этиловый спирт и ацетон, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. Диссоциация большинства электролитов при этом

существенно уменьшается. Например, в среде 90% этилового спирта устойчивость тиоцианатного комплекса железа повышается в 250 раз. В то же время при спектрофотометрическом определении в ультрафиолетовой области спектра необходимо учитывать поглощение света самими растворителями.

Применение в реакциях образования аналитических форм поверхностно-активных веществ. Для повышения чувствительности и контрастности фотометрического анализа в реакциях образования аналитических форм широкое применение нашли поверхностно-активные вещества (ПАВ). К числу поверхностно-активных относят вещества, имеющие так называемое дифильное строение, под которым подразумевается одновременное наличие полярной и неполярной групп. В зависимости от природы полярной группы, ПАВ делятся на анионо- и катионо-активные, неионогенные и амфолитные.

Молекулы анионных ПАВ (АПАВ) содержат полярные функциональные группы, диссоциирующие в водных растворах с образованием длинноцепочечных анионов. Это соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилбензосульфаты и т. п. Катионоактивными, или просто катионными ПАВ (КПАВ), называют соединения, молекулы которых диссоциируют с образованием катиона с длинной гидрофобной цепью. Среди КПАВ наиболее известны соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАС), соединения сульфония $[RR'R''S]^+X^-$ и сульфоксония $[RR'R''SO]^+X^-$, фосфония $[R_3PR']^+X^-$ и т. п. К числу неионогенных ПАВ (НПАВ) относятся ПАВ, молекулы которых не способны к диссоциации в водных растворах. Их растворимость в воде обуславливается наличием гидрофильных эфирных и гидроксильных групп, чаще всего полиэтиленгликолевой цепи. НПАВ подразделяются на подгруппы, различающиеся строением гидрофобной части молекул: оксиэтилированные спирты $RO(C_2H_4O)_nH$, жирные кислоты $RCOO(C_2H_4O)_nH$, алкилфенолы $RC_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, алкиламины $RN[(C_2H_4O)_nH]_2$ и т. д. и т. п. Наконец, амфолитные ПАВ (АМПАВ) содержат в молекуле гидрофобную часть, способную быть как акцептором, так и донором протона. К их числу относятся алкиламинокарбоновые кислоты $RNH(CH_2)_nCOOH$, их алкиламинофенилкарбоновые аналоги $RNHC_6H_4COOH$ и т. п.

В аналитической химии находят применение все четыре известных типа ПАВ: КПАВ, АПАВ, НПАВ и АМПАВ. Наиболее широко применяются КПАВ, особенно

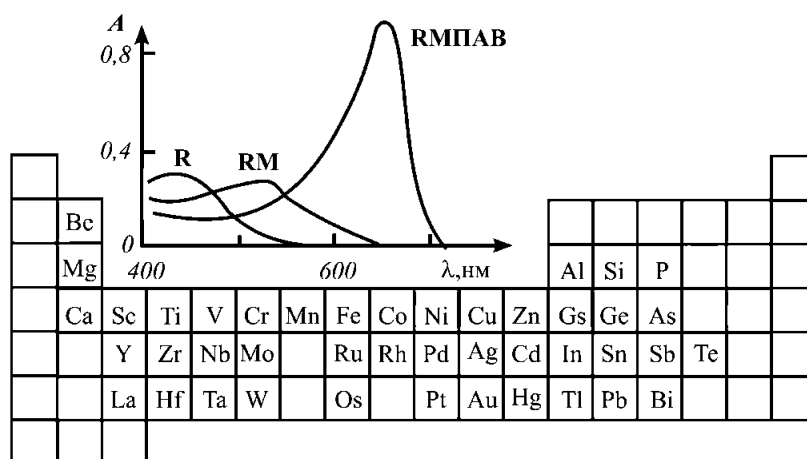


Рис. 12.8

Элементы, определяемые фотометрически в системах М-Р-ПАВ, и характерные изменения в их спектрах поглощения в присутствии ПАВ

ЧАС. В зависимости от концентрации, pH раствора и других факторов они образуют как истинные растворы, так и агрегативно устойчивые коллоидные системы. При низких концентрациях ($<10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) КПАВ находятся в растворе в виде молекул или ионов, но при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) происходит процесс образования мицелл ($c_{\text{ККМ}} > 1 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$). В условиях образования мицелл КПАВ на их поверхности адсорбируются анионы металлохромных реагентов, вследствие чего повышается концентрация последних, что в свою очередь способствует образованию более координационно-насыщенных металлокомплексных хелатов. В результате происходит увеличение до практически предельных значений ($1 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$) молярных коэффициентов поглощения. В сочетании с металлохромными реагентами особенно эффективными оказались длинноцепочечные ЧАС, позволившие проводить экстракцию и определения в более широком интервале кислотности среды. При использовании таких ПАВ возможно значительное повышение чувствительности и контрастности реакций ионов металлов с хромофорными реагентами ($\Delta\lambda \approx 100$ – 250 нм) (рис. 12.8). Например, Мо (VI) с ализариновым красным S образует при pH 4,5–5,5 комплекс состава 1:2, а введение в раствор тетрадецилдиметилбензиламмония приводит к образованию комплекса, в котором соотношение Мо:R:ПАВ = 1:3:3, что приводит к увеличению молярного коэффициента поглощения в 3 раза.

Другим важным фактором влияния ПАВ, способствующим образованию более координационно-насыщенных комплексов, является повышение кислотных свойств хромоформных реагентов, что обеспечивает сдвиг pH образования комплексов в более кислую область. Кроме того, во многих случаях ПАВ взаимодействуют с катионами металлов, образуя при концентрациях ниже критической типичные разнолигандные комплексы или ионные ассоциаты.

12.2.6. СХЕМЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Фотометрические методы определения концентрации аналитов в растворах основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартными и анализируемыми растворами. При этом величина оптической плотности или коэффициент пропускания измеряются по отношению к «холостой пробе» — раствору сравнения, не содержащему аналита, в который добавлены все компоненты, вводимые в пробу. Как уже отмечалось выше (12.2.1), степень поглощения света фотометрируемыми растворами измеряют с помощью специальных оптических приборов — фотоэлектроколориметров и спектрофотометров, в которых световая энергия, проходящая через фотометрируемый раствор, преобразуется фотоприемником в электрическую с последующим усилением преобразованного аналитического сигнала и его индикацией.

Фотоэлектроколориметры предназначены для измерения коэффициентов пропускания или оптической плотности растворов при определенных длинах волн, что обеспечивает возможность выполнения количественного фотометрического анализа. Современные приборы позволяют проводить измерения в видимой области спектра (400–760 нм) и в примыкающих к ней ультрафиолетовой (300–400 нм), и инфракрасной (760–1000 нм) областях. Приемниками излучения являются фотоэлементы разных типов, монохроматорами — светофильтры с шириной полосы пропускания 10–15 нм (интерференционные светофильтры) или 30–50 нм (абсорбционные светофильтры). Спектральные характеристики светофильтров приво-

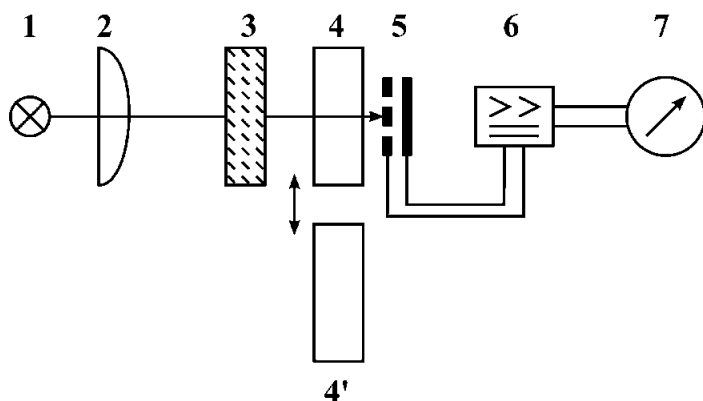


Рис. 12.9

Принципиальная схема фотометрического однолучевого прибора с прямым способом измерения:

1 — источник света; 2 — линза; 3 — светофильтр или монохроматор; 4, 4' — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым, соответственно; 5 — фотоэлемент; 6 — усилитель; 7 — регистрирующий прибор.

дятся либо в виде графической зависимости пропускания от длины волны, либо в виде таблиц с указанием длины волны, соответствующей максимальному пропусканию данного светофильтра. В последних моделях фотоколориметров в качестве монохроматоров применяют дифракционные решетки. Модели таких приборов снабжены также микропроцессорной системой, предназначенной для обработки аналоговой информации, поступающей от фотоколориметров. Оптические и принципиальные схемы одно- и двухлучевых фотоэлектроколориметров приведены на рисунках 12.9 и 12.10.

В отличие от фотоколориметров, спектрофотометры позволяют не только измерять оптические плотности и коэффициенты пропускания при определенных длинах волн, но и регистрировать их зависимости от длины волны поглощаемого света. Результатом этих измерений являются абсорбционные спектры, позволяющие охарактеризовать и (или) идентифицировать способные к поглощению света вещества. При этом возможность спектрофотометров при выполнении измерений коэффициентов пропускания и оптической плотности растворов при заданных значениях длин волн намного шире по спектральному диапазону (от 190 до 1100 нм), монохроматизации света (до 1–2 нм), автоматизации и быстродействию всех измерений. В дополнение к перечисленным функциям, спектрофотометры позволяют регистрировать производные спектры от первого до четвертого порядка.

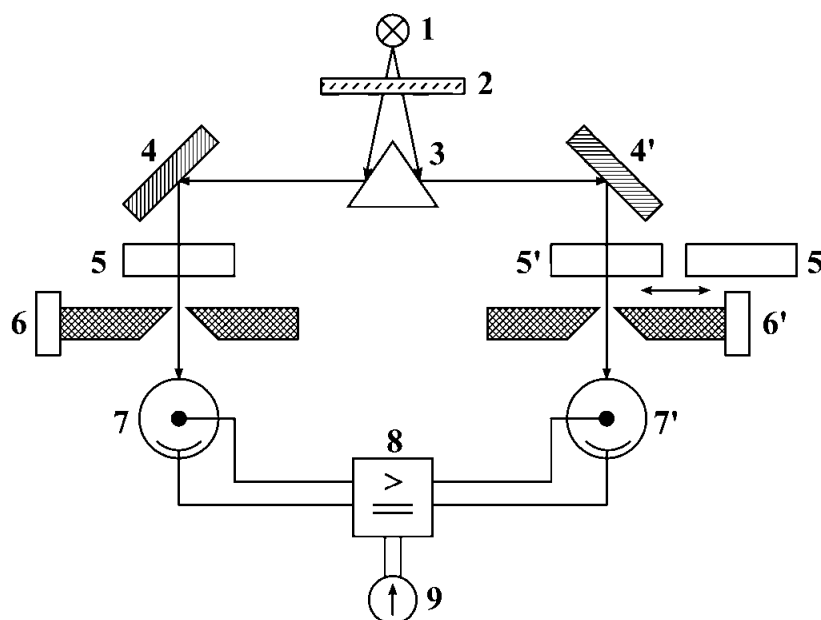


Рис. 12.10

Принципиальная схема фотометрического двухлучевого прибора с компенсационным способом измерения:

1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — линза; 4, 4' — зеркала; 5, 5' — кюветы с раствором сравнения и фотометрируемым, соответственно; 6, 6' — щелевые диафрагмы; 7, 7' — фотоэлементы; 8 — усилитель; 9 — нуль-индикатор.

12.2.7. СПОСОБЫ РАСШИРЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Дифференциальный фотометрический анализ. Для повышения воспроизводимости результатов фотометрического анализа в сложных случаях высоких концентраций аналитов, низкой контрастности фотометрической реакции и наличия мешающих определению примесей применяется дифференциальная схема фотометрического анализа. Ее сущность состоит в том, что оптические плотности анализируемого и стандартного растворов измеряются по отношению к раствору аналита с концентрацией c_0 , близкой к его концентрации в анализируемом растворе, а не по отношению к не поглощающему свет чистому растворителю. В этом случае вместо величины пропускания, являющейся величиной отношения интенсивности светового потока, прошедшего через поглощающий слой I , к интенсивности падающего I_0 , используется величина относительной степени пропускания $T' = \frac{I'}{I}$, где I' и I — интенсивности потоков света, прошедшего через кюветы с одинаковой толщиной светопоглощающего слоя l с анализируемым раствором и раствором сравнения, соответственно. Величина относительной степени пропускания:

$$T' = \frac{I'}{I} = \frac{I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c_x l}}{I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c_0 l}} = 10^{\varepsilon(c_0 - c_x)l} = 10^{-\varepsilon \Delta c l},$$

где c_0 и c_x — концентрации аналита в растворе сравнения и в анализируемом растворе. При этом относительная погрешность определения концентрации дифференциальным методом уменьшается с увеличением концентрации c_0 раствора сравнения и теоретически должна быть наименьшей, когда светопоглощение или оптическая плотность анализируемого раствора и раствора сравнения почти одинаковы ($c_x \approx c_0$). Все сказанное справедливо, когда отклонения от основного закона светопоглощения ничтожно малы. В случае отклонений от основного закона светопоглощения при дифференциальных измерениях разработана специальная методическая схема, согласно которой для выбора оптимальной концентрации раствора сравнения c_0 поступают следующим образом. В области концентраций, где не наблюдается значительных отклонений от основного закона светопоглощения, приготавливают несколько стандартных растворов с такой разностью концентраций Δc , чтобы соответствующие им разности ΔA были равны 0,3–0,4. Затем измеряют оптические плотности каждого последующего раствора по отношению к предыдущему и рассчитывают величину $f = \frac{\Delta A}{\Delta c} \cdot c_{0i}$ (где c_{0i} — концентрация раствора, который используется в каждом i -том измерении в качестве раствора сравнения).

Тот раствор, для которого параметр f получается наибольшим, и используется в качестве раствора сравнения, так как в этом случае достигается наибольшая чувствительность и воспроизводимость определения. При этом увеличение концентрации раствора сравнения c_0 не всегда приводит к повышению воспроизводимости результатов, главным образом из-за возникающих отклонений от закона Б.Л.Б. вследствие немонохроматичности поглощаемого света. Поэтому при выборе оптимальных условий дифференциальных измерений необходимо, прежде всего, найти ту предельную концентрацию раствора сравнения, при которой обеспечивается прохождение через поглощающий раствор достаточного количества света, и при найденном значении концентрации регистрирующее устройство используемого прибора можно установить «на ноль».

Дифференциальный метод фотометрического анализа имеет несколько вариантов, различающихся в зависимости от соотношения величин концентраций анализируемого раствора и раствора сравнения.

В схеме выполнения дифференциального фотометрического анализа проявляются определенные различия, если $c_0 < c_x$ и если $c_x < c_0$. В первом случае измеренная экспериментально относительная оптическая плотность A' представляет собой разность оптических плотностей фотометрируемого раствора и раствора сравнения:

$$A'_x = A_x - A_0 = \varepsilon(c_x - c_0)l;$$

$$A'_{ct} = A_{ct} - A_0 = \varepsilon(c_{ct} - c_0)l.$$

Концентрацию анализируемого раствора определяют при помощи градуировочного графика или расчетным способом. Для построения графика в области возможных концентраций анализируемого раствора приготавливают серию стандартных растворов с концентрациями $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n$ ($c_n > c_i > c_2 > c_1$) и измеряют их оптическую плотность по отношению к раствору сравнения с концентрацией c_0 . По полученным данным строят градуировочный график в координатах: концентрация аналита в стандартном растворе — относительная оптическая плотность. При этом за начало отсчета принимают концентрацию раствора сравнения c_0 . Измерив относительную оптическую плотность анализируемого раствора A'_x , по градуировочному графику находят его неизвестную концентрацию c_x .

В варианте $c_0 > c_x$ применяют обратный порядок измерений: анализируемые растворы условно принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения. Максимальная концентрация c_x анализируемого раствора ограничивается известной концентрацией c_0 раствора сравнения.

Для построения градуировочного графика приготавливают стандартные растворы с концентрациями $c_1, c_2, c_3, \dots, c_m$, меньшими, чем концентрация c_0 . По оси абсцисс откладывают значения разности Δc между концентрациями раствора сравнения и стандартных растворов (либо уменьшающиеся абсолютные значения концентраций стандартных растворов, беря за начало отсчета значение c_0), а по оси ординат — соответствующие им значения относительной оптической плотности. В этом варианте при $\Delta c = 0$ концентрации раствора сравнения и анализируемого раствора будут одинаковы ($c_x = c_0$), а при максимальной разности концентраций ($\Delta c = c_0$) концентрация анализируемого раствора равна нулю ($c_x = 0$).

Как уже отмечалось выше, помимо использования градуировочных зависимостей в обоих случаях может использоваться расчетный вариант схемы анализа. В первом случае при расчетном способе определения концентраций анализируемого раствора учитывают, что отношение значений относительных оптических плотностей анализируемого и стандартного растворов соответствует отношению разности между концентрациями этих растворов и раствора сравнения, то есть

$$\frac{A'_x}{A'_{cx}} = \frac{c_{cx} - c_0}{c_{ct} - c_0},$$

$$\text{откуда } c_x = c_0 + \frac{A'_x(c_{ct} - c_0)}{A'_{ct}},$$

$$\text{или } c_x = c_0 + FA'_x.$$

Отношение разности концентраций стандартного раствора и раствора сравнения к относительной оптической плотности стандартного раствора $\frac{(c_{\text{ст}} - c_0)}{A'_{\text{ст}}}$ (обратный угловой коэффициент градуировочного графика) называют фактором пересчета F . В одной серии измерений для определенного интервала концентраций анализируемого раствора F является постоянной величиной.

Рассмотренный вариант наиболее привлекателен для экспрессного определения содержания основных компонентов с воспроизводимостью, соизмеримой с результатами анализа по градуировочным графикам.

Во втором случае концентрацию аналита в анализируемом растворе определяют аналогично описанному выше варианту с той разницей, что здесь относительная оптическая плотность анализируемого раствора равна разности между значениями оптической плотности раствора сравнения и анализируемого раствора:

$$A'_x = A_0 - A_x.$$

Концентрацию c_x анализируемого раствора рассчитывают по формуле

$$c_x = c_0 - FA'_x,$$

где $F = \frac{(c_0 - c_{\text{ст}})}{A'_{\text{ст}}}$, а $A'_{\text{ст}} = A_0 - A_{\text{ст}}$.

Возможности метода значительно расширяются при объединении прямого и обратного дифференцирования при измерениях, как это описано выше. Случай объединения прямого и обратного дифференцирования принято называть двухсторонним, или полным, дифференцированием. В случае двухстороннего дифференцирования при фотометрировании анализируемых и стандартных растворов, концентрации которых больше, чем концентрации растворов сравнения ($c_0 < c$), значения относительной оптической плотности берут, как обычно, со знаком «плюс». Если концентрация фотометрируемого раствора меньше, чем концентрация раствора сравнения ($c < c_0$), то полученные значения относительной оптической плотности берут со знаком «минус». В последнем случае применяют обратный порядок измерений: анализируемые растворы условно принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения. Полученные значения относительной оптической плотности принимают знак «минус». Для построения градуировочного графика готовят несколько стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями большими, чем в растворе сравнения. По полученным данным строят градуировочный график, подобный приведенному на рисунке 12.11, при помощи которого и определяют неизвестную концентрацию аналитов в анализируемом растворе.

Неизвестную концентрацию анализируемого раствора можно определить также и расчетным путем по формуле: $c_x = c_0 \pm FA'_x$.

При двухстороннем дифференцировании большое значение имеет качество кювет. Если наблюдаются даже незначительные различия в кюветах (длина оптического пути, состояние рабочих поверхностей), то на градуировочном графике в точке $c = c_0$ будет происходить изменение угла наклона графика. В этом случае целесообразно пользоваться расчетным способом, вычисляя значения F для обеих половин графика: F_1 — для положительных значений относительной оптической

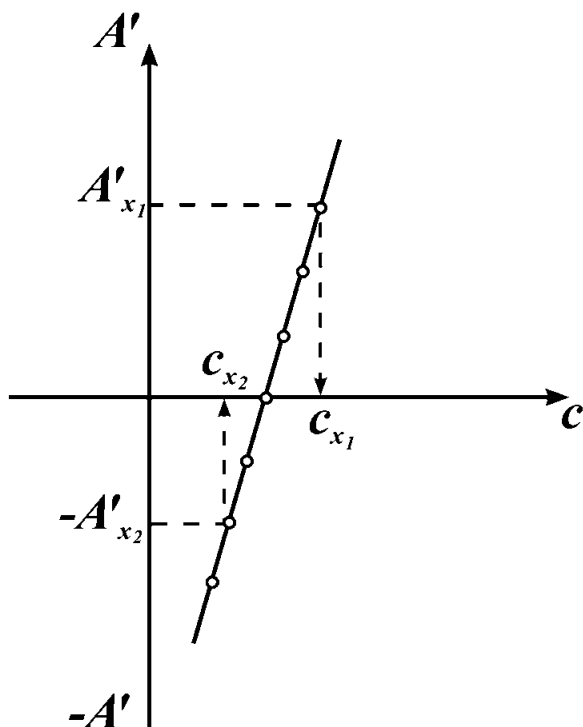


Рис. 12.11

Градуировочный график для определения концентрации раствора аналита методом полного (двухстороннего) дифференцирования: A_{x_1} — при $c_{x_1} > c_0$ и A_{x_2} — при $c_{x_2} > c_0$.

определенный подход к обработке и представлению результатов анализа: изменение формы спектральной кривой при ее дифференцировании по длине волны λ или волновому числу. Экстремумы первой производной соответствуют точкам перегиба исходной полосы поглощения, а нулевая точка — ее максимуму. Центральный пик второй производной подобен контуру исходной полосы, но значительно сужен (рис. 12.12).

В производной спектрофотометрии сохраняется линейная зависимость преобразованной величины аналитического сигнала от концентрации. При выполнении закона Б.Л.Б. n -ая производная оптической плотности записывается в виде:

$$\frac{d^n A}{d\lambda^n} = \frac{d^n \epsilon}{d\lambda^n} c l.$$

При дифференцировании по времени с помощью аналоговых устройств с учетом $\frac{d^n}{dt^n} = \frac{\nu^n d^n \epsilon}{d\lambda^n} \left(\nu = \frac{d\lambda}{dt} \right)$ (скорость сканирования) получают:

$$\frac{d^n A}{dt^n} = \frac{\nu^n d^n \epsilon}{d\lambda^n} c l.$$

Следовательно, при $\nu = \text{const}$ производная пропорциональна концентрации.

Если справедливо условие аддитивности оптических плотностей компо-

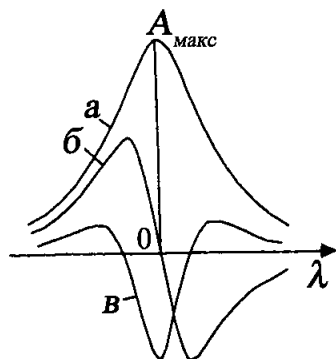


Рис. 12.12

Спектр поглощения (a) и его первая (б) и вторая (в) производные

нентов многокомпонентной смеси, то оно справедливо и для производных. Тогда при наличии мешающих компонентов M_i , спектры поглощения которых перекрывают спектр поглощения определяемого компонента M , для первой производной по длине волны можно записать выражение

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{c_M l d\varepsilon_M}{d\lambda} + \frac{\sum_{i=1}^n c_{M_i} l d\varepsilon_{M_i}}{d\lambda}.$$

В случае двухкомпонентной смеси:

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{c_M l d\varepsilon_M}{d\lambda} + \frac{c_{M_1} l d\varepsilon_{M_1}}{d\lambda}.$$

Когда область дифференцирования совпадает с максимумом поглощения мешающего компонента, то $\frac{d\varepsilon_{M_1}}{d\lambda} \rightarrow 0$ или $\frac{d\varepsilon_{M_1}}{d\bar{\nu}} \rightarrow 0$ и на оси λ (или ν) появляется точка нулевого вклада λ_0 (или от $\bar{\nu}_0$) (рис. 12.13) мешающего компонента.

Вторая производная (функция $\frac{d^2 A}{d\lambda^2}$, названная «заострением») тоже обладает двумя важными свойствами. На оси λ (ν) появляются точки (в случае двухкомпонентной смеси — точка) нулевого вклада мешающих компонентов, лежащие между центральным пиком и сателлитом (рис. 12.13б), и подавляется фон, медленно меняющийся по сравнению с полосой поглощения.

Достоинства применения вторых производных спектров для повышения селективности определения основного компонента на фоне мешающего можно видеть на примере определения $U(IV)$ в присутствии $Fe(II)$ (рис. 12.14).

На этом рисунке представлены спектры поглощения оксиэтилдендифосфоновых (ОЭДФ) комплексов $U(IV)$ (кривая 1) и $Fe(II)$ (кривая 2) и вторые производные этих спектров. Характер кривых 1 и 2 таков, что определение $U(IV)$ оказывается невозможным даже при отношении концентраций ионов металлов 1:1. Интенсивности же вторых производных спектров комплекса $U(IV)$ с ОЭДФ как в отсутствие ионов $Fe(II)$ (кривая 4), так и в присутствии (кривая 4') практически одинаковы.

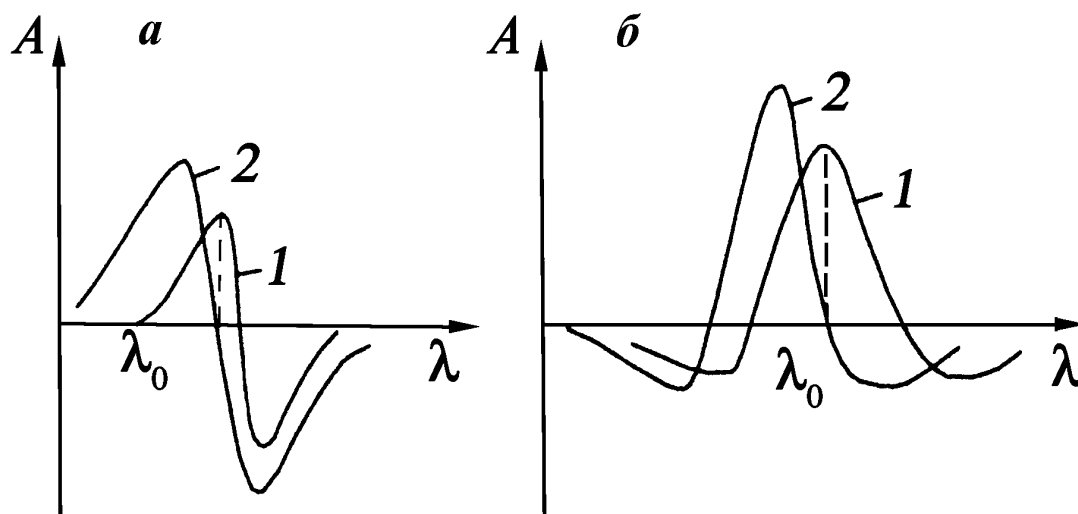


Рис. 12.13

Дифференцированные спектры определяемого (1) и мешающего (2) компонентов:
а — первые производные; б — вторые производные.

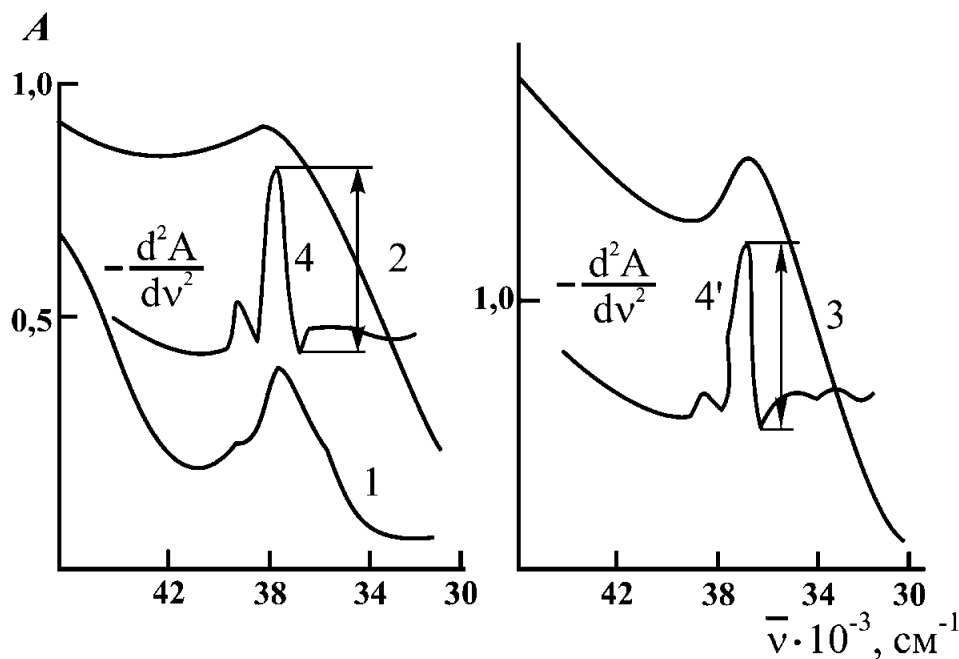


Рис. 12.14

Спектры поглощения оксиэтилиденфосфоновых (ОЭДФ) комплексов урана (IV) (1) и железа (II) (2); спектр поглощения их смеси (3) и вторые производные спектров поглощения комплексов с ОЭДФ в отсутствие (4) и в присутствии железа (II) (4'):

$c_{\text{U(IV)}} = 0,06 \text{ мг/мл}$; $c_{\text{Fe(II)}} = 0,25 \text{ мг/мл}$; $l = 5 \text{ мм}$.

При выбранных условиях регистрации спектров градуировочный график для определения урана линейен в области концентраций $\text{U(IV)} 0\text{--}40 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ($\lambda = 269 \text{ нм}$, $l = 5 \text{ см}$).

В настоящее время современные спектрофотометры позволяют проводить количественные определения, используя производные измеренных спектров различных порядков.

Использование дифференцированных спектров (особенно второй производной) позволяет:

- › разрешать перекрывающиеся полосы поглощения;
- › добиваться значительного усиления контрастности дифференцированных кривых по сравнению с обычными даже при небольших изменениях монотонности спектра;
- › значительно повысить селективность и чувствительность определений ионов в смесях сложного состава;
- › подавить фоновый сигнал и тем самым исключить или уменьшить систематические погрешности, обусловленные фоном.

Фотометрическое титрование. Фотометрическое титрование — вариант метода титриметрического анализа, в котором конечная точка титрования определяется по изменению оптической плотности раствора в определенном диапазоне длин волн. Последний выбирается исходя из априорной информации о спектре поглощения аналитической формы аналита. В фотометрическом титровании используют все реакции, встречающиеся в титриметрии: кислотно-основные, осаждения, окислительно-восстановительные и особенно широко — комплексообразования (в первую очередь с различными комплексодами).

Фотометрическое титрование предполагает непрерывное измерение оптической плотности раствора в процессе титрования при заранее выбранной

длине волны. Если поглощение света анализируемым раствором подчиняется основному закону светопоглощения и относительная устойчивость образующегося при титровании комплекса достаточно высокая ($\beta'_{MR_n} c_M^n \geq \frac{10^{2(n+1)}}{n^n}$, где β'_{MR_n} — условная константа устойчивости комплекса MR_n , c_M — концентрация определяемого иона металла), кривые спектрофотометрического титрования имеют вид двух пересекающихся прямых линий (рис. 12.15, кривая 1). КТТ соответствует точке излома на кривой титрования. На воспроизводимость результатов титрования оказывает влияние величина угла, образованного двумя линейными участками кривой по обе стороны от точки эквивалентности.

Если относительная устойчивость образующегося при титровании комплекса невысока, то в равновесии с комплексом всегда будут находиться сравнительно большие количества исходных компонентов и кривая титрования в точке эквивалентности вместо резкого излома будет иметь плавный переход от одной ветви к другой (рис. 12.15, кривая 2). В этом случае КТТ может быть определена графически экстраполяцией линейных участков кривой до их взаимного пересечения.

Фотометрическое титрование можно проводить как с индикатором, так и без него. Если хотя бы один из компонентов реакции, используемых при титровании, обладает избирательным светопоглощением, то титрование можно проводить без индикатора. В тех случаях, когда все компоненты реакции не окрашены, применяют специальные индикаторы — дополнительные реагенты, которые способны образовывать светопоглощающие соединения с одним из компонентов реакции, используемой при фотометрическом титровании.

12.2.8. ТВЕРДОФАЗНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ (ТС)

Молекулярная спектрометрия в УФ и видимой областях спектра помимо традиционных жидкофазных объектов может применяться и как метод исследования и анализа твердофазных светопоглощающих веществ. В аналитическом варианте ТС, как и в случае анализа растворов, наибольшее распространение нашла двухстадийная схема анализа, включающая стадии образования аналитических форм и измерения аналитического сигнала. При этом в качестве аналитических сигналов могут регистрироваться спектры поглощения или спектры диффузного отражения. Стадия приготовления твердофазной аналитической формы аналита, как правило, является сорбционным процессом, который одновременно обеспечивает его концентрирование в фазе сорбента, подобно тому, как это реализуется в экстракционной фотометрии.

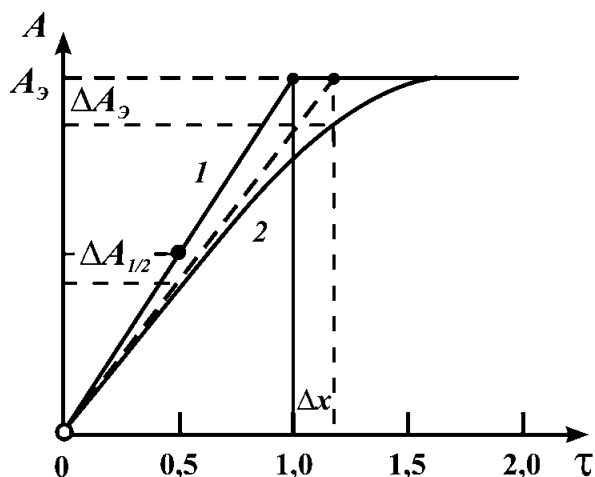


Рис. 12.15

Кривые спектрофотометрического титрования:

- 1 — при образовании высокопрочного комплекса;
- 2 — при образовании малоустойчивого комплекса;
- τ — степень оттитрованности; A_0 — оптическая плотность раствора в точке эквивалентности; ΔA_0 — отклонение оптической плотности от ее значения в точке эквивалентности при образовании малопрочного комплекса; $\Delta A_{1/2}$ — отклонение оптической плотности при $\tau = 0,5$.

Существуют три способа получения окрашенных соединений в фазе сорбента, отличающихся в зависимости от природы конкретного аналита и хромофорного реагента:

1) в анализируемый раствор последовательно вводятся соответствующий реагент и навеска сорбента. Это вариант применяется в случаях, когда реакция специфична для аналита и образующийся комплекс может сорбироваться на ионообменнике. Примерами являются системы: хром — дифенилкарбазид, железо (II) — 1,10-фенантролин, в сочетании с сорбцией на сульфостирольном катионите;

2) вначале из анализируемого раствора на ионообменнике сорбируют аналит, а затем в раствор добавляют хромофорный реагент. Этот способ применяют, когда хромофорный реагент малоселективен по отношению к аналиту. Например, селективность определения цинка или кадмия в виде хлоридных комплексов обеспечивается их выделением на сильноосновном анионите в хлоридной форме, а затем сорбаты взаимодействуют с цинком, образуя в фазе ионита окрашенное соединение;

3) вначале проводят модифицирование сорбента, чаще всего ионообменника, органическим реагентом, а затем уже — сорбцию аналита из раствора полученным хелатообразующим сорбентом. Это наиболее эффективный способ селективного концентрирования. Его применяют в тех случаях, когда окрашенный комплекс не может сорбироваться из анализируемого раствора на ионообменнике. Примеры таких систем: никель — ПАН, медь — цинкон, фосфат — молибдат. Аналогичным по смыслу приемом является прививка хромофорных хелатообразующих функциональных групп к органическим полимерным или кремнеземным матрицам. (см. т. 2, комплексообразующие сорбенты). Последний прием обеспечивает возможность многократного повторения циклов концентрирования и определения без замены сорбентов.

Определение по спектрам поглощения. Существуют вариации метода за счет различий на стадии измерения аналитического сигнала. Светопоглощение твердой фазы, фиксируемое прибором, в общем случае складывается из нескольких составляющих. В идеальном случае значение оптической плотности комплекса в фазе сорбента (A_{MR}) можно получить непосредственно измерением поглощения при характеристической длине волны соединения определяемого элемента в фазе сорбента относительно слоя сорбента, не содержащего определяемого элемента и приготовленного в тех же условиях. Зависимость между A_{MR} и концентрацией сорбируемых ионов металла c_0 линейна. Определение концентрации аналита можно выполнить методом градуировочного графика или методом добавок. Длину волны для построения градуировочного графика и последующих количественных определений микроконцентраций аналита выбирают на основании спектров поглощения реагента и комплекса в фазе сорбента аналогично общим принципам фотометрического анализа.

Определение по спектрам диффузного отражения. Вопросы отражения, преломления и рассеяния света подробно будут рассмотрены в главе 17. Каждый из этих процессов становится неразличимым, если размеры частиц, облучаемых светом, меньше, чем длина его волны. Единственным наблюдаемым явлением в этом случае будет распространение рассеянного излучения во всех направлениях от поверхности частицы. Рассеяние будет равномерным, если оно вызвано совокупностью близких по размерам частиц, таких как тонкодисперсные порошки сорбентов, используемых в твердофазной спектрофотометрии для выделения и концентрирования аналитов.

Явление равномерного рассеяния света тонкодисперсными порошками получило название диффузного отражения. В случае аналитического использования этого явления в качестве аналитического сигнала используется его величина $R = I/I_0$, где I и I_0 — интенсивности рассеянного и падающего света, соответственно. Взаимосвязь величины R с концентрацией поглощающих частиц c отражает функция Кубелки — Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{I} = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot c}{I},$$

где k — коэффициент, характеризующий способность вещества светорассеивающих частиц к поглощению света, ε_λ — коэффициент поглощения света соответствующей длины волны. Характер зависимости $F(R)$ от длины волны выражается в форме спектров диффузного отражения, строящихся в координатах R и $F(R)$ от λ . На основании этих спектров, подобных спектрам поглощения в спектрофотометрии растворов, выбирается оптимальная длина волны, при которой строится градуировочный график $F(R)$ от c .

Спектрометрия диффузного отражения, помимо использования в сочетании с предварительным сорбционным выделением аналитов, может непосредственно использоваться для идентификации непрозрачных окрашенных образцов: пигментов, порошков, слоев красок. Последнее оказывается важным при необходимости объективной оценки цвета различных объектов, например в криминалистике для установления факта перекрашивания автомобилей, и т. п.

12.2.9. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ СЕТОПОГЛОЩАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общие подходы к выбору спектрофотометрических методов исследования. Как уже отмечалось в 12.2.2, молекулярная абсорбционная спектрометрия в УФ и видимой областях спектра является не только одной из разновидностей фотометрических методов анализа, но также является методом исследования растворов светопоглощающих соединений. Эти исследования могут ставить своей целью установление состава светопоглощающих соединений, определение констант равновесия реакций их образования (констант устойчивости комплексов), молярных коэффициентов поглощения этих соединений в определенных областях спектра и, наконец, определение содержания в объектах анализа светопоглощающих форм химических элементов.

Последняя область применения спектрофотометрии приобретает особое значение в связи с развитием вещественного анализа, ставящего своей целью установление химических форм существования веществ в различных фазах и, в первую очередь, в растворах. Кроме того, интерес к подобным данным связан и с развитием самих фотометрических методов, когда возникает необходимость оценки перспектив применения новых окрашенных соединений в фотометрии. Существует большое число различных вариантов методик спектрофотометрического исследования растворов, которые традиционно называют «методами». Выбор того или иного «метода» исследования зависит, прежде всего, от прочности образующегося комплексного соединения.

Поэтому исследования начинают с применения такого метода, который позволяет получить надежную информацию о прочности образующегося комплекса. Таким методом обычно служит метод «молярных отношений» (метод «насыщения»),

который одновременно позволяет установить, является ли исследуемое комплексное соединение мооядерным или полиядерным.

Для определения состава прочных комплексов применяют, кроме метода «насыщения», также методы «изомолярных серий» и «отношения наклонов» (метод Гарвея — Меннинга). Для исследования состава малопрочных светопоглощающих соединений наиболее надежными являются метод «прямой линии» (метод Асмуса) и ограниченно-логарифмический (метод Бента — Френча). При исследовании светопоглощающих комплексов любой стехиометрии и степени прочности, когда при выбранной длине волны свет поглощают не только исследуемый комплекс, но и исходные компоненты, можно использовать универсальный метод «относительного выхода» (метод Старика — Барбанеля). Среди методов определения молярных коэффициентов поглощения наибольшее распространение находят методы, основанные на использовании изомолярной диаграммы и кривой насыщения.

Метод молярных отношений (метод «насыщения»). Метод молярных отношений является наиболее общим приемом качественной оценки прочности комплексов. Сущность метода заключается в установлении зависимости A (ΔA) от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента и наоборот. Зависимость A (ΔA) от c_R/c_M при постоянной концентрации c_M (кривая насыщения) изображена на рисунке 12.16. Точка излома на кривой отвечает отношению стехиометрических коэффициентов, которое равно отношению концентраций реагирующих компонентов в точке $x_{т.э.}$ — абсциссе точки эквивалентности. Если точка излома на кривой насыщения наблюдается нечетко, ее определяют экстраполяцией прямолинейных участков кривой до взаимного пересечения.

При использовании метода молярных отношений необходимо иметь в виду, что на кривых насыщения $\Delta A = f(c)$ точка излома определяется, как правило, менее четко по сравнению с графиками $A = f(c)$. Причем чем меньше прочность образующегося комплекса, тем больше происходит «сглаживание» излома на кривой насыщения. При образовании полиядерных комплексов точка излома на кривой насыщения наблюдается при дробных соотношениях концентраций реагирующих компонентов. В этом случае обязательно проводят две серии измерений при переменной концентрации каждого из компонентов, в одной из которых переменная концентрация реагента (c_M постоянная), а во второй — ионов металла (c_R постоянная).

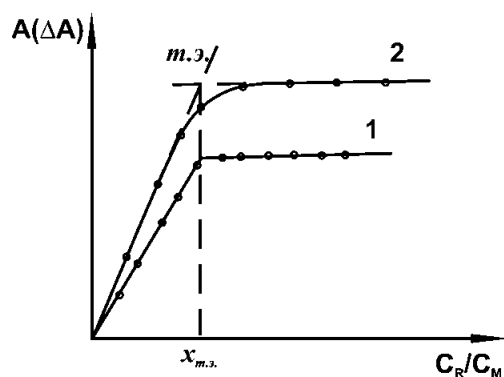


Рис. 12.16

Кривая насыщения:

1 — для прочного комплекса; 2 — для малопрочного (неустойчивого) комплекса.

Метод изомолярных серий. Изомолярной называется серия растворов с постоянной суммарной концентрацией реагирующих веществ M и R , но с различным отношением их концентраций:

$$c_{M_1} + c_{R_1} = c_{M_2} + c_{R_2} = const, \quad \frac{c_{R_1}}{c_{M_1}} \neq \frac{c_{R_2}}{c_{M_2}}.$$

Метод основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения $M_m R_n$, образующегося по реакции $mM + nR \rightleftharpoons M_m R_n$, а положение экстремальной точки на

кривой (рис. 12.17) (абсцисса) однозначно связано со стехиометрическими коэффициентами m и n :

$$x_{\max} = c_R / (c_M + c_R) = n / (m + n).$$

Здесь c_M и c_R — начальные концентрации реагирующих компонентов М и R.

Для выполнения анализа готовят растворы обоих компонентов одинаковой молярной концентрации и смешивают их в антибатных соотношениях (чаще всего от 1:9 до 9:1), сохраняя неизменный общий объем раствора ($V_M + V_R = V = \text{const}$). При этом суммарное число молей обоих компонентов в общем объеме смеси всегда остается постоянным ($c_M + c_R = c = \text{const}$).

Измерение оптической плотности проводят при постоянных значениях ионной силы и растворов. Буферный раствор для поддержания постоянного значения среды подбирают так, чтобы между компонентами изомолярной серии и буферной смеси комплексообразование отсутствовало. Измерив оптические плотности приготовленных растворов изомолярной серии, строят график зависимости A от соотношения концентраций или объемов изомолярной серии $A = f(c_R/c_M)$; $A = f(V_R/V_M)$ или $A = f[c_R/(c_M + c_R)]$ и определяют положение максимума поглощения на изомолярной кривой. Максимальным светопоглощением обладает такой раствор, в котором содержание образующегося комплексного соединения является наибольшим. Поэтому объемное соотношение компонентов изомолярной серии, отвечающее максимуму поглощения, соответствует стехиометрическому соотношению реагирующих веществ.

Если максимум поглощения на изомолярной кривой нечеткий, то его положение определяют экстраполяционным приемом: через начальные точки обеих ветвей проводят прямые линии, продолжая их до взаимного пересечения. Экстраполяционная точка пересечения прямых соответствует экстремальной точке на изомолярной кривой.

В общем случае, когда при выбранной длине волны λ свет поглощают наряду с комплексным соединением M_mR_n и исходные компоненты М и R, строят графическую зависимость между отклонением оптической плотности от аддитивности $\Delta A = A_{\text{см}} - A_M - A_R$ (где $A_{\text{см}}$ — суммарная оптическая плотность, A_M и A_R — оптические плотности растворов компонентов М и R при концентрациях, равных концентрациям в исследуемой изомолярной смеси) и составом изомолярной смеси.

Если на графике $A = f[c_R/(c_M + c_R)]$ положения максимумов совпадают для различных концентраций анализируемых изомолярных серий, то это свидетельствует о постоянстве состава комплексного соединения.

К сожалению, метод изомолярных серий не является универсальным. Он применим только при следующих условиях:

1) химическая реакция между реагирующими веществами протекает строго по рассматриваемому уравнению и не осложняется никакими побочными процессами (протолиз, ассоциация и т. п.);

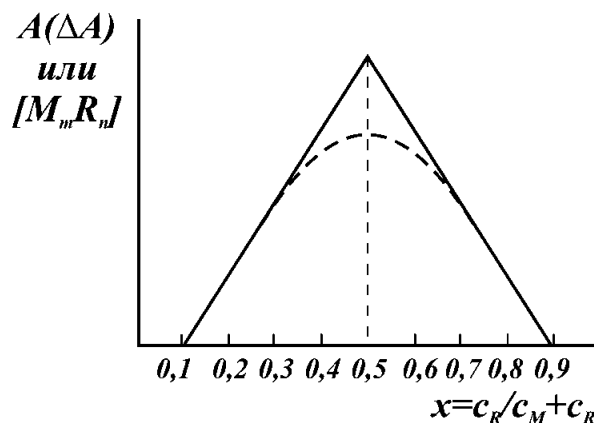


Рис. 12.17

Зависимость A (ΔA) или концентрации комплекса от соотношения компонентов изомолярного раствора

- 2) в системе образуется только одно комплексное соединение;
- 3) ионная сила растворов изомолярной серии сохраняется постоянной.

Однако и при этих условиях метод изомолярных серий как графический способ определения состава неодинаково эффективен, поскольку внешняя форма кривой зависит от прочности образующегося комплекса, концентрации реагирующих компонентов и значений стехиометрических коэффициентов.

При исследовании очень прочных комплексов изомолярная кривая вырождается в две пересекающиеся прямые, и положение абсциссы максимума на таких кривых не зависит ни от константы образования комплекса, ни от начальных концентраций реагирующих компонентов. Определение максимума на изомолярной кривой значительно затрудняется при образовании малопрочных комплексных соединений вследствие его размытости.

Другим серьезным затруднением в определении максимума на кривой является образование высококоординационных соединений типа MR_n (где $n \geq 4$) или многоядерных соединений с дробным отношением стехиометрических коэффициентов. При образовании таких соединений максимумы на кривой сильно смещаются к краям изомолярной диаграммы и становятся малоразличимыми. Поэтому наложение небольших экспериментальных погрешностей может серьезно исказить результаты анализа.

Для получения надежных результатов рекомендуется готовить несколько изомолярных серий с различными суммарными концентрациями, так как смещение максимума на изомолярной диаграмме при различных исходных концентрациях изомолярных серий указывает на наличие побочных процессов или на образование нескольких комплексных соединений.

Метод отношения наклонов (метод Гарвея — Меннинга). Метод Гарвея — Меннинга применяют для исследования различных реакций, в результате которых образуется один достаточно прочный комплекс. Чаще всего он используется, когда такие реакции происходят между двумя бесцветными компонентами M и R и сопровождаются образованием окрашенного продукта M_mR_n : $mM + nR \rightleftharpoons M_mR_n$.

Опыты ставят двумя сериями. В первой серии начальная концентрация реагента c_R сохраняется постоянной и значительно большей, чем концентрация компонента M , которая берется различной: $c_R \gg c_M$.

Из-за большого избытка реагента R можно считать, что компонент M будет целиком переходить в комплекс M_mR_n , концентрация которого составит c_M/m . Измеряя оптическую плотность для каждой концентрации c_M , получают графическую зависимость (рис. 12.18) $A_1 = k_1 c_M/m$ (где k_1 — коэффициент пропорциональности) и находят угловой коэффициент этой прямой: $b_1 = k_1/m$.

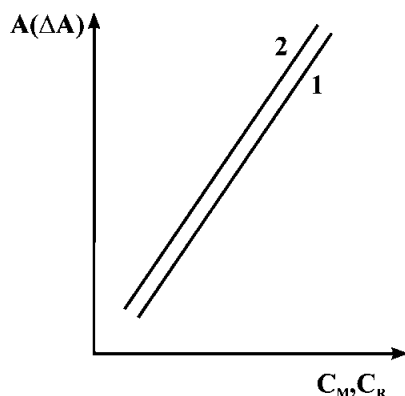


Рис. 12.18

Графическое определение отношения стехиометрических коэффициентов $m:n$ методом отношения наклонов (на рисунке $m:n = 1$):

Кривая 1 соответствует c_M -переменной ($c_R = \text{const}$), кривая 2 — c_R -переменной ($c_M = \text{const}$).

Во второй серии опытов, сохраняя постоянной концентрацию компонента М (c_M) и изменяя концентрацию реагента R, при аналогичных условиях получают графическую зависимость $A_2 = k_2 c_R / n$ и находят угловой коэффициент прямой $b_2 = k_2 / n$.

Применяя основной закон светопоглощения к выражениям оптической плотности A_1 и A_2 , получаем уравнения:

$$A_1 = k_1 c_M / m = b_1 c_M = l c_M / m, A_2 = k_2 c_R / n = b_2 c_R = l c_R / n;$$

откуда $b_1 = \epsilon l / m$; $b_2 = \epsilon l / n$ и $b_1 / b_2 = n / m$.

Метод Гарвея и Меннинга можно использовать для анализа систем, где при выбранной длине волны поглощают все компоненты системы. В этом случае отдельно измеряют оптическую плотность растворов реагирующих компонентов и всей смеси. По полученным данным строят графики зависимости ΔA от c_M (при $c_R = \text{const}$) и c_R (при $c_M = \text{const}$) и определяют отношение угловых коэффициентов полученных прямых.

Погрешность метода тем больше, чем меньше прочность комплекса. Для анализа малопрочных комплексов, особенно при ступенчатом комплексообразовании, метод отношения наклонов вообще не применим.

Метод прямой линии (метод Асмуса). Метод применяют для определения состава малопрочного мооядерного комплекса при отсутствии поглощения исходными компонентами. Применяя закон действующих масс и основной закон светопоглощения к реакции комплексообразования $M + nR \rightleftharpoons MR_n$, Асмус путем несложных преобразований получил зависимость:

$$\frac{1}{V_R^n} = \frac{A'B}{K} \cdot \frac{1}{m_A} - \frac{B}{K},$$

$$m_A = \frac{A}{l} = \frac{A'}{1 + \frac{K}{B} \cdot \frac{1}{V_R^n}} = \frac{c_M V_M \epsilon_K}{V(1 + K V_R^n / c_R^n V_R^n)}.$$

Здесь A' и B — постоянные для данной серии опытов; K — константа нестойкости комплексного соединения; n — стехиометрическое отношение компонентов в составе комплекса; V_R — объем реагента R, добавляемый к постоянному объему V_M компонента М; c_M и c_R — исходные концентрации компонентов М и R; V — постоянный объем анализируемых растворов; m_A — модуль оптической плотности.

Для определения стехиометрического отношения реагирующих компонентов применяют графический прием (рис. 12.19). Если по оси ординат откладывать величину $1 / V_R^n$, а по оси абсцисс — соответствующее ей значение $1 / m_A$ и задавать различные значения n , то в общем случае получается серия кривых в координатах $1 / V_R^n$ — $1 / m_A$. Эта зависимость только для истинного значения n будет выражаться прямой линией.

Для построения подобных зависимостей практически к постоянному объему исходного раствора компонента М (V_M) с концентрацией c_M прибавляют различные объемы раствора реагента (V_R) с концентрацией c_R и доводят общий объем приготовленного раствора до постоянного значения V . Затем измеряют оптические плотности растворов, определяют значения $m_A = A / l$ и строят графические зависимости $1 / V_R^n$ от $1 / m_A$ для различных целочисленных значений n . По прямолинейной зависимости находится коэффициент n .

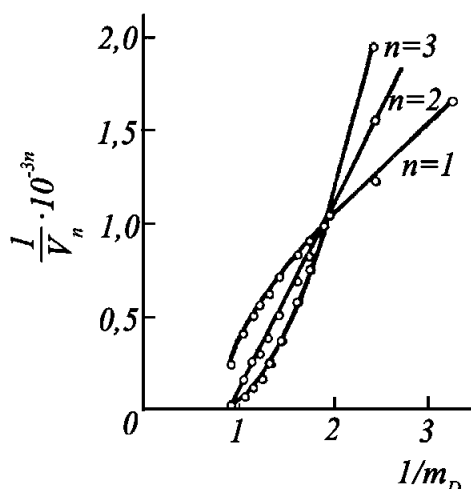


Рис. 12.19

Графическое определение стехиометрического коэффициента n методом Асмуса (при $n = 2$ функция прямолинейна)

зависимости оптической плотности раствора от концентрации одного из компонентов (рис. 12.20).

Применяя закон действующих масс к простейшей реакции комплексообразования $M + nR \rightleftharpoons MR_n$, находят логарифмическую зависимость между концентрацией комплекса MR_n и переменной концентрацией одного из компонентов, например c_R :

$$\lg \beta_K = \lg \frac{[MR_n]}{[M][R]^n}; \quad n \lg [R] = \lg [MR_n] - \lg (\beta_K [M]);$$

здесь β_K — константа устойчивости комплекса.

При постоянной концентрации c_M эта зависимость выражается прямой линией, угловой коэффициент которой равен искомому стехиометрическому коэффициенту n . Если оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации образующегося комплекса, то стехиометрический коэффициент n находят по наклону прямой логарифмической зависимости оптической плотности от переменной концентрации одного из реагирующих компонентов.

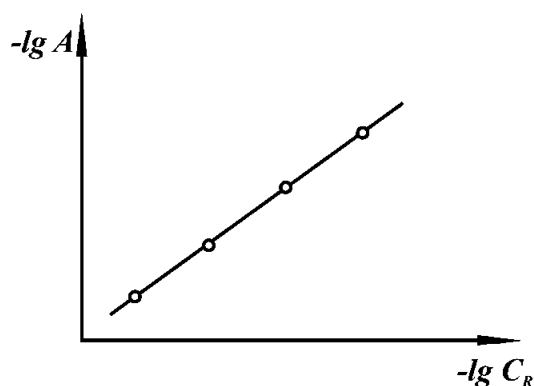


Рис. 12.20

Зависимость логарифма оптической плотности раствора от логарифма концентрации реагента

Преимуществами метода Асмуса являются:

- > возможность определения состава комплекса в условиях, когда концентрации исходных растворов реагирующих компонентов определены неточно и даже вообще не известны;
- > возможность работы с загрязненными препаратами (при условии, что сами примеси не образуют комплексов с компонентами основной реакции);
- > простота выполнения.

Ограниченно-логарифмический метод (метод Бенга — Френча).

Метод применяют для определения состава малопрочных моноядерных комплексных соединений. Он основан на установлении билогарифмической за-

висимостей смешивают растворы реагирующих компонентов таким образом, чтобы начальная концентрация первого компонента c_M была постоянной, а концентрация второго c_R непрерывно возрастала; общий объем смеси при этом должен оставаться неизменным. Затем, измерив оптические плотности приготовленных растворов, строят график билогарифмической зависимости оптической плотности от концентрации компонента R . В первом приближении угловой коэффициент этой прямой b принимают численно

равным стехиометрическому отношению реагирующих веществ n . Этот прием, не учитывающий концентрацию реагирующих компонентов в составе комплекса MR_n , можно применять при условии, что концентрация компонентов во всех опытах значительно превосходит концентрацию образующегося комплекса c_k , то есть $c_R \gg nc_k$ и $c_M \gg c_k$. Условия, при которых наклон прямой b близок к истинному значению n :

- › малая величина константы образования комплексного соединения;
- › небольшое абсолютное значение постоянной начальной концентрации компонента M — тем меньше, чем больше значение константы устойчивости комплекса β_k ;
- › незначительный избыток реагента R по сравнению с компонентом M .

Этот метод можно применять, когда кроме комплекса при выбранной длине волны λ поглощает свет один из реагирующих компонентов. Для этого при аналогичных условиях строят график логарифмической зависимости разности оптической плотности ($\Delta A = A_{cM} - A_M$ или $\Delta A = A_{cM} - A_R$) от переменной концентрации второго компонента. По наклону прямой находят стехиометрический коэффициент n .

Метод относительного выхода (метод Старика и Барбанеля). Метод основан на использовании уравнения алгебраической суммы стехиометрических коэффициентов реакции, которое характеризует состав равновесной смеси в точке максимального относительного выхода (максимальное отношение концентрации продукта реакции к переменной начальной концентрации одного из реагирующих веществ). Этим методом можно определять состав комплексных соединений, образующихся по любому стехиометрическому уравнению. Для реакции комплексообразования $mM + nR \rightleftharpoons M_mR_n$ при постоянной концентрации компонента M и переменной концентрации компонента R уравнение Барбанеля принимает вид:

$$c_k = \frac{c_M}{m} \cdot \frac{n-1}{m+n-1}.$$

Уравнение решается аналитическим методом в сочетании с графическим построением кривой относительного выхода. Приготавливают две серии растворов, в одной из которых изменяется концентрация реагента R при постоянной концентрации компонента M , а в другой, наоборот, постоянной остается концентрация компонента R . Затем измеряют оптические плотности приготовленных растворов чистых компонентов M и R тех же концентраций и определяют отклонение оптической плотности от аддитивности (ΔA). Если при исследовании светопоглощающего соединения M_mR_n при выбранной длине волны λ исходные компоненты M и R света не поглощают, то вместо отклонения от аддитивности $\Delta A = A_{\text{смеси}} - A_M - A_R$ используют измеренные значения $A_{\text{смеси}}$. После этого находят $\Delta A_{\text{пр}}$ — максимальные значения ΔA , соответствующие предельным значениям концентрации образующегося комплекса: $c_{k.\text{пр.}} = c_M/m$ или $c_{k.\text{пр.}} = c_R/n$.

По полученным данным строят кривые относительного выхода в координатах $c_k/c_R - c_k/c_{k.\text{пр.}}$ или $\Delta A/c_R - \Delta A/\Delta A_{\text{пр}}$ при $c_M = \text{const}$ и в координатах $c_k/c_M - c_k/c_{k.\text{пр.}}$ или $\Delta A/c_M - \Delta A/\Delta A_{\text{пр}}$ при $c_R = \text{const}$.

Определив абсциссы, отвечающие максимумам на кривых для обеих серий опытов, рассчитывают стехиометрические коэффициенты m и n :

$$\frac{c_k}{c_{k.\text{пр.}}} \left(\frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}} \right) = \frac{n-1}{m+n-1} \quad (\text{при } c_M = \text{const и } \Delta A/c_R = \text{макс});$$

$$\frac{c_K}{c_{K, \text{пр.}}} \left(\frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}}} \right) = \frac{n-1}{m+n-1} \quad (\text{при } c_R = \text{const и } \Delta A/c_M = \text{макс}).$$

Для определения стехиометрических коэффициентов одноядерных комплексов типа M_mR или MR_n используют кривые относительного выхода лишь для одной из серий опытов. Так, при определении комплекса состава MR_n строят экспериментальную кривую относительного выхода в координатах $\Delta A/c_R - \Delta A/\Delta A_{\text{пр}}$ при $c_M = \text{const}$ и, определив на кривой абсциссу максимума, рассчитывают стехиометрический коэффициент n по уравнению:

$$n = \frac{1}{1 - \Delta A / \Delta A_{\text{пр}}} \quad (\text{при } \Delta A/c_R = \text{макс}).$$

При анализе комплекса M_mR стехиометрический коэффициент m определяют аналогично, используя кривую относительного выхода $\Delta A/c_M = f(\Delta A/\Delta A_{\text{пр}})$ при $c_R = \text{const}$:

$$m = \frac{1}{1 - \Delta A / \Delta A_{\text{пр}}} \quad (\text{при } \Delta A/c_M = \text{макс}).$$

Отсутствие максимума на кривой относительного выхода для любой из серий опытов указывает на то, что стехиометрический коэффициент компонента переменной концентрации равен единице (M_2R и MR , рис. 12.21).

Стехиометрический коэффициент второго компонента в этом случае определяется, как указывалось выше, с использованием кривой относительного выхода при переменной концентрации этого же компонента. Если кривая относительного выхода выражается прямой линией, то стехиометрические коэффициенты, как правило, одинаковы и равны единице ($m = n = 1$).

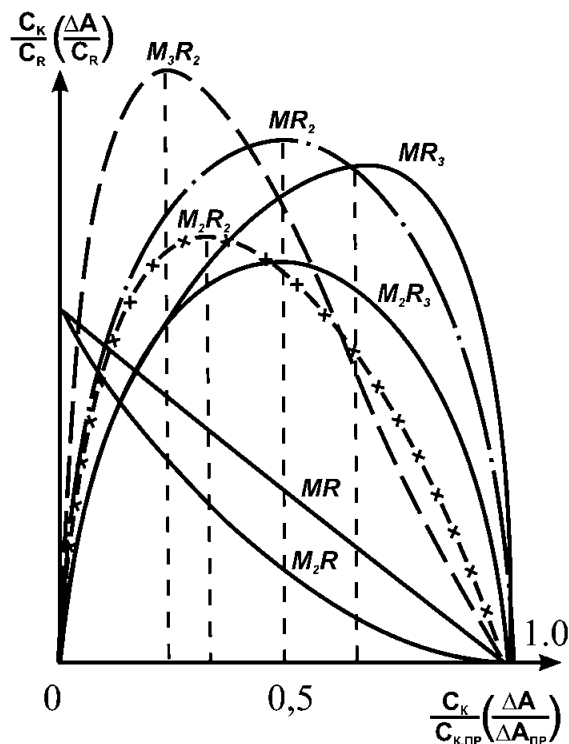


Рис. 12.21

Кривые относительного выхода, построенные для возможных комбинаций m и n при постоянной концентрации компонента M ($c_M = \text{const}$)

Метод относительного выхода имеет большие возможности. В отличие от метода изомолярных серий, он позволяет определять не отношение стехиометрических коэффициентов, а их собственные значения. К другим достоинствам этого метода относятся:

- > применимость к любым стехиометрическим реакциям;
- > отсутствие каких-либо ограничений и допущений, связанных с прочностью комплекса;
- > отсутствие ограничений в выборе интервала концентраций;
- > возможность установления состава комплекса в отсутствии данных о концентрациях веществ в исходных растворах, так как достаточно лишь поддерживать постоянство начальной концентрации одного вещества и знать относительную концентрацию другого вещества в каждом из растворов серии.

Методы определения молярных коэффициентов светопоглощения.

Рассмотренные выше методы обеспечивают возможность определения состава и прочности светопоглощающих соединений. Кроме того, имеется целый ряд методов для определения молярных коэффициентов светопоглощения. Значения молярных коэффициентов светопоглощения, вычисленные по экспериментальным данным из соотношения $\varepsilon_\lambda = A/cl$, не всегда соответствует истинным. Чаще всего это лишь среднее значение молярного коэффициента светопоглощения, которое может изменяться при изменении концентрации реагирующих веществ вследствие побочных процессов (изменение степени диссоциации комплекса, ступенчатое комплексообразование, полимеризация и др.).

При наличии побочных процессов основной закон светопоглощения, как правило, нарушается, и при изменении концентрации окрашенных растворов максимумы поглощения на спектральных кривых $\varepsilon = f(\lambda)$ смещаются. Однако этого не происходит, когда молярные коэффициенты светопоглощения всех компонентов раствора одинаковы. При этом значение среднего молярного коэффициента светопоглощения ε сохраняется неизменным в широком интервале концентраций.

Постоянство значений ε для растворов с различной концентрацией как при наличии побочных процессов, так и при их отсутствии не является доказательством истинности найденной величины, так как при таком определении не учитывается состав поглощающего соединения. Значения молярных коэффициентов поглощения в таких случаях называют кажущимися. Истинные значения ε определяют специальными спектрофотометрическими приемами, которые одновременно позволяют определять условные и концентрационные константы устойчивости светопоглощающих соединений.

Использование изомолярной диаграммы и кривой насыщения. Молярные коэффициенты светопоглощения ε_K и условные константы устойчивости β'_K комплексов можно рассчитать по данным изомолярной кривой или кривой насыщения.

Условная константа устойчивости простейшего комплекса MR для любых двух точек изомолярной кривой определяется выражением:

$$\beta'_K = \frac{c'_K}{(c'_R - c'_K)(c' - c'_K)} = \frac{c''_K}{(c''_R - c''_K)(c'' - c''_K)}. \quad (12.9)$$

Здесь c'_M , c''_M и c'_R , c''_R — начальные концентрации компонентов M и R в двух точках; c' и c'' — равновесные концентрации комплексов в тех же точках.

Если при выбранной длине волны поглощает только комплекс MR, то при $l = 1$ см и $c_K = A/\varepsilon_K$ получим:

$$\frac{A'/\varepsilon_K}{\left[c(1-x') - \frac{A'}{\varepsilon_K} \right] \left(cx' - \frac{A'}{\varepsilon_K} \right)} = \frac{A''/\varepsilon_K}{\left[c(1-x'') - \frac{A''}{\varepsilon_K} \right] \left(cx'' - \frac{A''}{\varepsilon_K} \right)}. \quad (12.10)$$

Здесь $x^i = c_M^i / c$; $c = c_M + c_R$ — суммарная концентрация компонентов в изомолярной серии.

Величину ε_K находят решением уравнения (12.10):

$$\varepsilon_K = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{A'(A'')^2 - A''(A')^2}{A''[x' - (x')^2] + A'[(x'')^2 - x'']}}.$$

Рассчитав ε_K , определяют концентрацию комплекса c_K для любого изомолярного раствора и по уравнению (12.9) находят значение β'_K . При этом в случае окрашенного реагента для расчетов используют значения разности оптических плот-

ностей $\Delta A'$ и $\Delta A''$ и соответственно получают разность молярных коэффициентов светопоглощения комплекса и реагента $\Delta \epsilon = \epsilon_k - n\epsilon_R$ при выбранной длине волны.

Если состав комплекса $M_m R_n$ и предельная оптическая плотность $\Delta A_{пр}$ могут быть определены непосредственно из кривой насыщения, по этим данным можно рассчитать и значения ϵ_k и β'_k :

$$\epsilon_k = n\Delta A_{пр} / (lc_R),$$

где n — стехиометрический коэффициент; c_R — концентрация компонента R, отвечающая предельному значению $\Delta A_{пр}$ при $c_M = \text{const}$.

Концентрацию комплексной формы c_k рассчитывают из выражения

$$c_k = \Delta A / [l(\epsilon_k - m\epsilon_M - n\epsilon_R)].$$

На основании полученных данных рассчитывают β'_k :

$$\beta'_k = c_k / [(c_M - mc_k)^m (c_R - nc_k)^n].$$

Для систем с малопрочными одноядерными комплексами MR_n приближенные значения ϵ_k и β'_k можно рассчитать по данным измерения оптических плотностей двух растворов при одинаковой концентрации комплексообразователя M. Применяя закон действующих масс к реакции образования комплекса в условиях, когда $c_R \gg c_k$ и $(c_R - nc_k) \approx c_R$, получим выражение условной константы устойчивости комплекса:

$$\beta'_k = c_k / [(c - c_k)c_R^n]. \quad (12.11)$$

Сопоставляя данные двух растворов с одинаковой концентрацией c_M и полагая при этом, что $A = \epsilon_k c_k l$, получаем выражения для расчета ϵ_k и c'_k :

$$\epsilon_k = \frac{1}{l} \left\{ \frac{A''[(c_R'')^n - (c_R')^n]}{c_M[(c_R'')^n - (A''/A')(c_R')^n]} \right\};$$

$$c'_k = \frac{A'}{\epsilon_k l} = \frac{c_M[(c_R'')^n - (A''/A')(c_R')^n]}{(A''/A')[(c_R'')^n - (c_R')^n]}.$$

Рассчитав c'_k , по уравнению (12.11) вычисляют значение условной константы устойчивости комплекса β'_k . Этот способ расчета можно применять, когда в системе поглощают не только комплекс MR_n , но и исходные компоненты M и R. В этом случае вместо значений A' , A'' и ϵ_k используют соответствующие им значения разности оптических плотностей $\Delta A'$, $\Delta A''$ и молярных коэффициентов поглощения $\Delta \epsilon = \epsilon_k - \epsilon_M - n\epsilon_R$.

12.3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

12.3.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТОДОВ

Как уже отмечалось в разделе 12.1, взаимодействие молекул с ЭМИ в УФ и видимой областях спектра сопровождается переходами из основного состояния в электронновозбужденное и наоборот. В первом случае характеристическим свойством молекул является способность к поглощению квантов ЭМИ определенной энергии. На проявлении этой способности молекул основаны уже рассмотренные

в 12.2 методы абсорбционной молекулярной спектроскопии. Вместе с тем переходы из электронновозбужденного состояния в основное могут сопровождаться излучением характеристического ЭМИ — эффектом люминесценции (рис. 12.1). При этом, несмотря на то, что эффект люминесценции характерен и для электронных переходов в атомах (атомно-флуоресцентная и рентгено-флуоресцентная спектроскопия), собирательное понятие «люминесцентные методы» обычно распространяется только на излучательную молекулярную спектроскопию в УФ и видимой областях спектра.

С учетом различных способов возбуждения молекул различают: радиoluminesценцию (возбуждение γ -излучением), рентгено-люминесценцию (возбуждение рентгеновскими лучами), электролюминесценцию (возбуждение в электрическом поле), хемилюминесценцию (возбуждение в результате экзотермической химической реакции), фотолюминесценцию (возбуждение ультрафиолетовым и видимым светом) и другие виды. Различают два вида люминесценции: флуоресценцию и фосфоресценцию, которые обусловлены разными механизмами перехода частиц из возбужденного состояния в основное (рис. 12.1) и различаются по продолжительности свечения после мгновенного прекращения возбуждения. Флуоресценция, соответствующая переходу $S_1 \rightarrow S_0$, практически мгновенно (через 10^{-7} – 10^{-9} с) прекращается, а фосфоресценция наблюдается более продолжительное время — в течение 10^{-2} – 10^2 с. Вероятность перехода $T_1 \rightarrow S_0$, соответствующего проявлению эффекта фосфоресценции, очень мала, поскольку значительная часть избыточной энергии возбужденных молекул теряется в процессе интеркомбинационной конверсии.

В некоторых случаях с участием T_1 -состояния может осуществляться еще один излучательный процесс — вынужденная люминесценция (замедленная флуоресценция), которая происходит в результате поступления дополнительной энергии при столкновении частиц или при термической активации перехода молекул из T_1 - в S_1 -состояние с последующим излучением из него. Длительность свечения такой замедленной флуоресценции соизмерима с фосфоресценцией. Вынужденная люминесценция характерна для сложных органических молекул и наблюдается при низких температурах или в очень вязких средах.

Из многочисленных вариантов проявления эффекта люминесценции в аналитической химии наибольшее применение нашла флуоресценция, то есть случай, соответствующий переходам $S_1 \rightarrow S_0$, когда в качестве аналитического сигнала используется «мгновенное» излучение молекул после их возбуждения. При этом, как в любом спектральном методе, для идентификации излучающих молекул регистрируются спектры излучения (люминесценции), а для определения их концентрации — интенсивность излучения при определенных длинах волн.

Спектры люминесценции. Согласно уже упоминавшемуся выше (12.1) правилу Левшина, для многих веществ нормированные, то есть приведенные к одинаковым положениям максимумов полос, спектры поглощения и люминесценции зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси частот через точку пересечения спектров. Зеркальная симметрия (рис. 12.22) позволяет прогнозировать оптимальный интервал длин волн возбуждающего света.

Она характерна в основном для сложных молекул. Как уже отмечалось ранее, вклад колебательных подуровней в общую энергию электронных уровней как основного, так и возбужденного состояний молекулы приводит к появлению в спектрах люминесценции широких полос (50–100 нм) излучения. В то же вре-

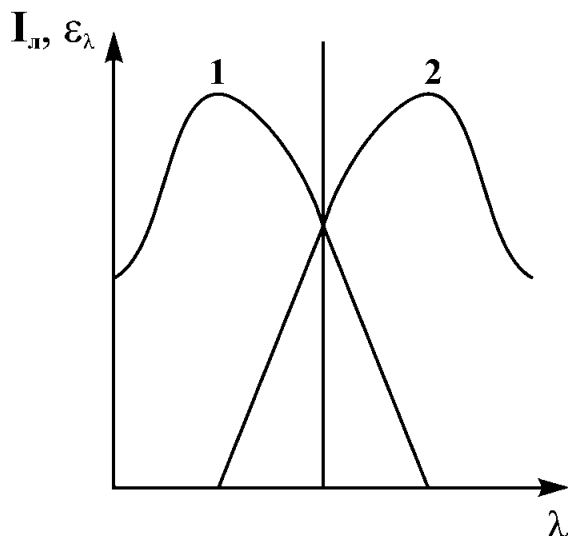


Рис. 12.22

Зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции раствора красителя родамина 6Ж в этаноле:

1 — спектр поглощения возбуждающего излучения (ϵ_λ — молярный коэффициент поглощения); 2 — спектр люминесцентного излучения (I_λ — интенсивность люминесценции; λ — длина волны).

мя существуют специальные экспериментальные приемы, позволяющие значительно уменьшить ширину полос в спектрах люминесценции. Это, прежде всего, регистрация спектров люминесценции при глубоком охлаждении (метод Шпольского). Но особенно эффективен метод синхронного сканирования. Синхронные спектры — спектры, получаемые при одновременном изменении длин волн возбуждения и испускания с постоянным сдвигом $\Delta\lambda$ между ними. С помощью современных спектрофлуориметров можно регистрировать синхронные спектры с шириной полосы излучения 8–10 нм. Узкий, резко выраженный пик излучения в синхронном спектре получается только в той области, где перекрываются спектры поглощения и люминесценции, и характерен для спектров с отчетливо выраженной колебательной составляющей. Для получения оптимального результата поддерживается небольшая постоянная разность длин волн ($\Delta\lambda \approx 3\text{--}5$ нм), хотя во многих случаях узкие пики получаются и при сдвиге $\Delta\lambda$, равном разности между максимумами длин волн испускания и поглощения. Достоинство этого метода заключается в хорошем разрешении полос испускания смеси люминесцирующих соединений, что очень важно при идентификации органических веществ.

Выход люминесценции. Способность к фотолюминесценции сложных молекул определяется главным образом их структурой. В случае комплексных соединений определяющую роль играет природа центральных атомов. Тенденцию к образованию флуоресцирующих комплексов проявляют, как правило, катионы, не обладающие хромофорными свойствами (Al^{3+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.). Напротив, катионы переходных металлов, обладающие хромофорными свойствами (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} и др.), значительно реже образуют флуоресцирующие комплексы, так как в подобных комплексах преобладает безызлучательная дезактивация энергии возбуждения.

Эффективность преобразования энергии возбуждения (E_π) в энергию излучения (E_λ) характеризуют абсолютным энергетическим ($\phi_{\text{эп}}$) и квантовым ($\phi_{\text{кв}}$) выходом люминесценции.

$$\phi_{\text{эп}} = E_\lambda / E_\pi \text{ и } \phi_{\text{кв}} = N_\lambda / N_\pi,$$

где N_λ и N_π — число излучаемых и поглощенных квантов света, соответственно. Соотношение между энергетическим и квантовым выходом:

$$\Phi_{\text{эн}} = E_{\text{л}} / E_{\text{п}} = \frac{h\nu_{\text{л}} \cdot N_{\text{л}}}{h\nu_{\text{п}} \cdot N_{\text{п}}} = \Phi_{\text{кв}} \frac{\nu_{\text{л}}}{\nu_{\text{п}}} = \Phi_{\text{кв}} \frac{\lambda_{\text{п}}}{\lambda_{\text{л}}}. \quad (12.12)$$

Из уравнения (12.12) следует, что величина $\Phi_{\text{эн}}$ зависит от длины волны поглощаемого при возбуждении излучения. Характер этой зависимости определяет закон Вавилова: «при возбуждении люминесценции коротковолновой частью спектра поглощения величина энергетического выхода растет пропорционально длине волны возбуждающего света; затем на некотором спектральном интервале выход не изменяет своей величины при увеличении длины волны возбуждающего света, после чего в области наложения спектров поглощения и спектров излучения происходит резкое падение выхода». Согласно закону Вавилова, при возбуждении флуоресценции излучением коротковолновой части спектра величина энергетического выхода до некоторого предела увеличивается пропорционально длине волны возбуждающего излучения. Интенсивность флуоресценции зависит от количества поглощенной при возбуждении световой энергии и квантового выхода. Чем больше квантовый выход, тем больше интенсивность флуоресценции при одинаковом количестве поглощенной энергии $E_{\text{п}}$. Регистрируемая величина квантового выхода всегда меньше теоретического значения из-за неизбежных потерь энергии излучения как вследствие проявления различных видов тушения люминесценции, так и при ее экспериментальной регистрации.

При низких концентрациях люминесцирующего вещества интенсивность люминесценции $I_{\text{л}}$ пропорциональна числу излучаемых квантов $N_{\text{л}}$:

$$I_{\text{л}} = K_{\text{л}} N_{\text{л}} = K_{\text{л}} \Phi_{\text{кв}} N_{\text{п}},$$

где $K_{\text{л}}$ — коэффициент пропорциональности. Число поглощенных квантов $N_{\text{п}}$ пропорционально интенсивности поглощенного возбуждающего излучения, которое определяется по разности интенсивности света до его поглощения (I_0) и после прохождения через поглощающий слой (I). Согласно основному закону светопоглощения, интенсивность прошедшего через поглощающий слой света равна:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} c l}.$$

$$\text{Соответственно, } N_{\text{п}} = K_{\text{п}}(I_0 - I) = K_{\text{п}} I_0 (1 - 10^{-\varepsilon_{\lambda} c l}),$$

$$\text{а } I_{\text{л}} = K_{\text{л}} \Phi_{\text{кв}} K_{\text{п}} (1 - 10^{-\varepsilon_{\lambda} c l}). \quad (12.13)$$

В результате разложения степенной функции $10^{-\varepsilon_{\lambda} c l}$ в ряд Тейлора получаем:

$$10^{-\varepsilon_{\lambda} c l} = 1 - 2,3 \cdot \varepsilon_{\lambda} c l + \frac{(2,3 \cdot \varepsilon_{\lambda} c l)^2}{2!} - \frac{(2,3 \cdot \varepsilon_{\lambda} c l)^3}{3!} + \dots \quad (12.14)$$

Учитывая, что люминесцентные методы применяются для определения малых концентраций веществ, произведение $\varepsilon_{\lambda} c l \ll 10^{-2}$. Поэтому в уравнении (12.14) третьим и последующими слагаемыми можно пренебречь, и уравнение (12.13) преобразовать в:

$$I_{\text{л}} = 2,3 \cdot g \cdot K_{\text{л}} \cdot K_{\text{п}} \cdot \Phi_{\text{кв}} \cdot I_0 \cdot \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (12.15)$$

где ε_{λ} — молярный коэффициент поглощения возбуждающего света, л·моль⁻¹·см⁻¹; l — толщина поглощающего слоя, см; c — молярная концентрация люминесцирующего вещества; g — приборный фактор (коэффициент), показывающий, какая часть

люминесцирующего излучения регистрируется; K_d , K_n — коэффициенты пропорциональности ($K_d K_n < 1$). Объединив все постоянные величины в уравнении (12.15) в одну, в окончательном виде:

$$I_d = K \cdot c. \quad (12.16)$$

Линейная зависимость, выраженная уравнением (12.16), лежит в основе люминесцентного метода анализа.

Тушение (гашение) люминесценции. Под тушением люминесценции понимается любой процесс физической или химической природы, который приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. К их числу относят все процессы, сопровождающиеся безызлучательными потерями молекулой избыточной энергии, полученной ею при возбуждении. Природа таких процессов может существенно различаться. Это и внутреннее тушение вследствие внутримолекулярных взаимодействий, и внешнее, которое наблюдается при межмолекулярном взаимодействии с молекулами посторонних веществ, присутствующими в растворе. Известны также температурное тушение (при повышении температуры), концентрационное тушение (при увеличении концентрации люминесцирующего соединения) и тушение растворителем.

В наиболее общем случае внешнего тушения примесями выделяют, в основном, два вида тушения, условно называемые статическим (I рода) и динамическим (II рода). При статическом тушении постороннее вещество взаимодействует с невозбужденными молекулами аналита, образуя новые химические соединения, которые либо вообще не способны люминесцировать, либо люминесцируют в другой спектральной области и с другим квантовым выходом. При этом люминесценция той части молекул люминофора, которая не вступила во взаимодействие с тушителем, остается без изменений. При динамическом тушении постороннее вещество взаимодействует с возбужденными молекулами с образованием продуктов, не способных к люминесценции, что неизбежно приводит к уменьшению числа центров свечения и интенсивности люминесценции. Иногда имеет место так называемый «эффект внутреннего фильтра» — уменьшение относительного выхода люминесценции, обусловленное частичным поглощением возбуждающего или испускаемого излучения (или того и другого одновременно) молекулами растворенных веществ и растворителя. Влияние растворителя может быть разнообразным в зависимости от степени полярности или поляризуемости его молекул, вязкости, способности к образованию водородных и координационных связей. В некоторых случаях растворитель может участвовать в статическом и динамическом тушении. Поэтому все эти факторы необходимо учитывать при выборе растворителя.

Из других видов тушения важное для аналитической практики значение имеет концентрационное тушение (или самотушение) люминесцирующего вещества. Линейная зависимость $I_d = f(c)$ соблюдается только при очень малых концентрациях люминесцирующего вещества (в среднем 10^{-6} – 10^{-8} моль·л⁻¹), а при увеличении концентрации линейная зависимость нарушается вследствие самопоглощения излучения раствором люминесцирующего вещества, а после достижения **пороговой концентрации** ($\sim 10^{-4}$ моль·л⁻¹) при дальнейшем ее увеличении интенсивность люминесценции даже может уменьшаться. Причины наблюдаемого концентрационного эффекта могут быть как физическими (реабсорбция люминесцирующего излучения), так и химическими, например, образование не люминесцирующих ассоциатов.

Измерение интенсивности люминесценции. Схема измерения интенсивности люминесценции отличается в зависимости от способов возбуждения молекул. В наиболее часто встречающемся случае фотолюминесценции подобная схема включает источник возбуждающего излучения. Принципиальная схема измерения интенсивности люминесценции показана на рисунке 12.23.

Излучение от источника возбуждения (1) направляется через светофильтр (или монохроматор) (2) к кювете с анализируемым раствором (3). Возникающее излучение проходит через светофильтр (4) и попадает на фотоэлемент (или фотоумножитель) (5), затем фототок усиливается электронным усилителем (6) и регистрируется измерительным прибором (7). Назначение светофильтров такое же, как и в фотометрическом анализе: первый светофильтр (2) выделяет (пропускает) свет в таком интервале длин волн, который максимально поглощается возбуждаемыми молекулами, а второй (4) — выделяет наиболее интенсивную спектральную область флуоресцирующего излучения. Оба светофильтра призваны обеспечить максимальную чувствительность флуориметрических определений. Часто для уменьшения погрешностей, связанных с нестабильностью интенсивности возбуждающего излучения, измеряют не абсолютную интенсивность флуоресценции, а относительную — по отношению к какому-либо внутреннему стандарту с максимумом флуоресценции в другой области, который вводят в одинаковых концентрациях во все анализируемые растворы. В некоторых случаях в качестве внутреннего стандарта используют часть возбуждающего излучения постоянной интенсивности (опорный сигнал).

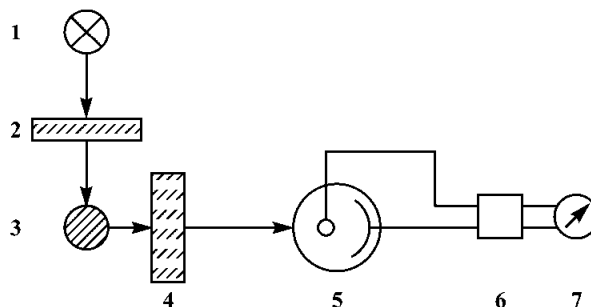


Рис. 12.23

Принципиальная схема измерения интенсивности люминесценции:

1 — источник возбуждающего излучения; 2, 4 — светофильтры; 3 — кювета с анализируемым раствором; 5 — фотоэлемент или фотоумножитель; 6 — электронный усилитель; 7 — регистрирующий прибор.

12.3.2. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Прямое флуориметрическое определение веществ. Главная область применения молекулярного флуоресцентного анализа — высокочувствительное количественное определение микроконцентраций (10^{-7} – 10^{-9} моль·л $^{-1}$) аналитов в растворе. Теоретическая чувствительность, вытекающая из уравнения (12.15), характеризуется минимальной определяемой концентрацией:

$$c_{\min} = I_{\text{фл}(\min)} / 2,3 \cdot g \cdot I_0 \cdot \Phi_{\text{кв}} \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot l, \quad (12.17)$$

где $I_{\text{фл}(\min)}$ — минимальное значение интенсивности флуоресценции, которое может быть надежно зарегистрировано используемыми измерительными приборами (флуориметром, спектрофлуориметром).

Как следует из уравнения (12.17), для повышения чувствительности желательно использовать более интенсивные источники возбуждения (I_0) в той спектральной области, где возбуждающее излучение максимально поглощается молекулами аналитов (ϵ_{λ} — максимальный), и стремиться обеспечить максимальный абсолютный квантовый выход флуоресценции ($\Phi_{\text{кв}}$). В идеальных условиях для

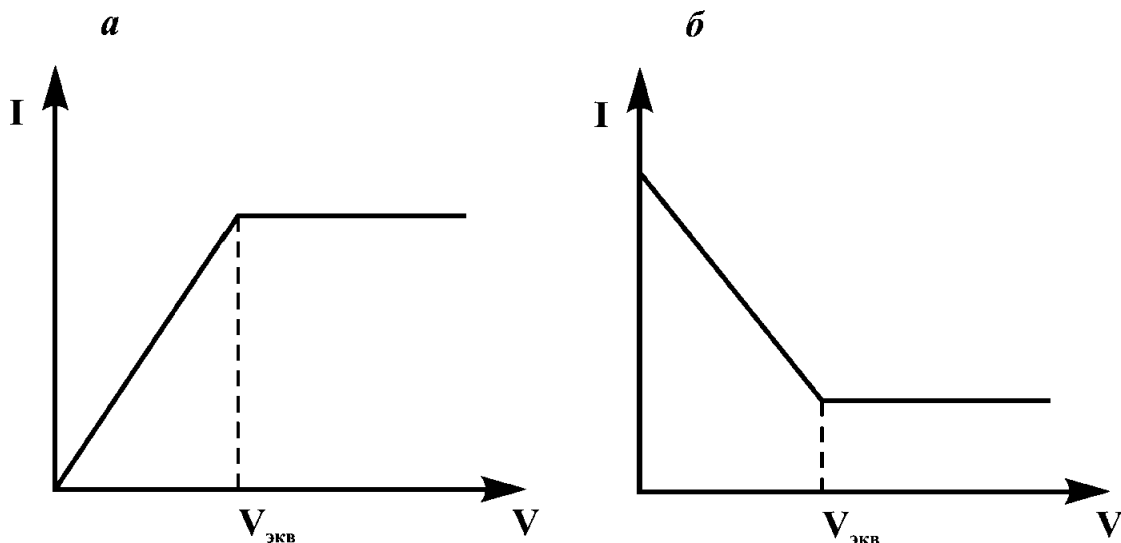


Рис. 12.24

Кривые люминесцентного титрования:

а — люминесценцией обладает только продукт реакции; б — люминесценцией обладает только аналит.

наиболее чувствительных детекторов предельно достигаемая минимальная концентрация может составлять порядка 10^{-12} моль·л⁻¹. Однако из-за влияния фона этот предел значительно превышает. Поэтому увеличение значений I_0 , ϵ_λ и l оправдано только до тех пор, пока это не приводит к пропорциональному увеличению фона. Во флуориметрическом анализе исключительно жесткие требования предъявляются к чистоте используемой посуды и реактивов, включая воду, на которой готовятся растворы. При соблюдении подобных предосторожностей пределы обнаружения (мкг·л⁻¹) находятся на уровнях: например, для Al — до $2 \cdot 10^{-1}$, Mg — до $1 \cdot 10^{-2}$, P — до $6 \cdot 10^{-4}$.

Люминесцентное титрование. Люминесцентное титрование предполагает нахождение КТТ по результатам измерения интенсивности люминесценции титруемого раствора. Кривые титрования строят в координатах $I_\lambda = f(V_{\text{титр}})$, по точке излома на которых находят затраченный на титрование эквивалентный объем титранта ($V_{\text{экв}}$) и по известным формулам титриметрии (см. гл. 2) находят содержание определяемого компонента. В зависимости от способности к люминесценции участников аналитической реакции, возможны различные варианты и, соответственно, различные кривые титрования. В любом варианте хотя бы один из компонентов реакции титрования (или оба) обязательно должен обладать способностью к люминесценции. Наиболее распространенными являются два варианта (рис. 12.24).

В первом не люминесцирующий определяемый компонент титруют стандартным раствором не люминесцирующего реагента с образованием люминесцирующего продукта реакции титрования (рис. 12.24а). Второй вариант предполагает люминесцирующий аналит, который титруют не люминесцирующим титрантом с образованием не люминесцирующего продукта реакции (рис. 12.24б).

Особым видом люминесцентного титрования является титрование с люминесцентным индикатором. Оно аналогично титрованию с визуальными индикаторами с той лишь разницей, что КТТ определяют не по появлению (или исчезновению) окраски, а по резкому изменению интенсивности или цвета люминесценции. С использованием люминесцентных индикаторов можно проводить титрование даже мутных и окрашенных растворов.

Контрольные вопросы

1. На каком явлении основаны фотометрические методы анализа? Что служит аналитическим сигналом в фотометрических методах?
2. Почему молекулярные спектры поглощения имеют форму широких полос?
3. Чем различаются фотоколориметрия и спектрофотометрия?
4. Общая схема фотометрического анализа. Роль стадии пробоподготовки. На каких реакциях основаны стадии пробоподготовки в прямых и косвенных фотометрических методах определения аналитов?
5. На каких принципах основан выбор органических фотометрических реагентов?
6. Какой смысл вкладывается в понятие «контрастность фотометрической реакции» и как она учитывается при выборе фотометрических реагентов?
7. Молярный коэффициент поглощения. От каких факторов зависит его величина и в каких диапазонах он может изменяться?
8. Основные характеристики процесса поглощения света растворами.
9. Причины отклонения от основного закона светопоглощения.
10. На чем основывается выбор оптимальных условий фотометрического определения аналитов?
11. Экстракционно-фотометрическое определение аналитов.
12. Как проводится спектрофотометрическое определение концентрации нескольких (2, 3) компонентов при их совместном присутствии, когда их спектры поглощения полностью или частично перекрываются?
13. В чем заключается сущность и проявляются преимущества дифференциальной спектрофотометрии?
14. Сущность и достоинства производной спектрофотометрии.
15. В чем заключается сущность спектрофотометрического титрования? Приведите примеры кривых титрования и объясните их вид.
16. Основные спектрофотометрические методы определения состава светопоглощающих соединений и их физико-химические принципы.
17. Основные спектрофотометрические методы определения констант устойчивости и молярных коэффициентов поглощения светопоглощающих соединений.
18. Какое характеристическое свойство аналитов лежит в основе люминесцентного метода анализа? В чем оно заключается? Чем различаются флуоресценция и фосфоресценция?
19. На каком принципе основаны прямые и косвенные методы люминесцентного определения аналитов?
20. В чем состоит сущность правила Стокса — Ломмеля?
21. В чем сущность закона Вавилова и правила зеркальной симметрии Левшина?
22. По какому принципу выбираются светофильтры для возбуждения и регистрации фотолюминесценции.
23. От каких факторов зависит чувствительность люминесцентного определения веществ?
24. Достоинства и недостатки люминесцентных методов анализа по сравнению с фотометрическими.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, ЕЕ ВАРИАНТЫ. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ

13.1. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОТОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ ВЕЩЕСТВ, СОПРОВОЖДАЮЩЕГОСЯ ВОЗБУЖДЕНИЕМ ИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

В общем случае возбуждение колебательных состояний молекулы при ее взаимодействии с фотонами может происходить в нескольких основных вариантах, определяемых энергией последних.

1. Энергия фотонов соответствует разности энергий колебательных состояний молекулы, то есть находится в диапазоне 10^{-2} – 10^{-1} эВ. В этом случае возможна резонансная абсорбция фотонов, проявляющаяся в виде характеристических спектров поглощения в инфракрасной области, имеющих тонкую вращательную структуру. Поскольку каждый переход с одного колебательного уровня на другой сопровождается множеством вращательных переходов, в ИК-спектрах, подобно электронным спектрам, отсутствуют индивидуальные спектральные линии, а есть полосы поглощения, но здесь они более узкие. Есть своя специфика в представлении ИК-спектров. Электронные спектры строятся в координатах оптическая плотность A от λ , а ИК-спектры — пропускание T от λ или, чаще, от ν . Если же энергия фотона соответствует разности энергий вращательных состояний молекулы, то резонансное поглощение фотона проявляется в виде спектра поглощения в дальней инфракрасной области. Характеристические колебательно-вращательные спектры молекул в инфракрасной области служат основой как для качественного, так и для количественного молекулярного анализа, а кроме того, для структурных исследований молекул. Вращательные спектры в дальней инфракрасной области в качестве аналитических сигналов широкого распространения в аналитической химии не получили.

2. Энергия фотона превышает уровни энергии колебательных переходов основного электронного состояния, но недостаточна для резонансного электронного перехода. В этой ситуации взаимосвязь состояний электронной оболочки молекулы и колебательных состояний ионных остовов (ядер с внутренними электронами оболочки) составляющих ее атомов приводит к тому, что энергия колебаний индуцированного налетающим фотоном электрического диполя будет частично переходить в энергию колебаний и вращения молекулы. В результате этого налетающий фотон теряет часть своей энергии на величину, соответствующую энергии коле-

баний (вращения). Соответственно, в среде, наряду с фотонами первоначальной частоты, будут распространяться фотоны измененных частот (как уменьшенных, так и увеличенных), представляющих собой комбинации частот налетающих фотонов и частот колебаний молекулы. Такое излучение регистрируется в виде так называемого «спектра комбинационного рассеяния», также имеющего тонкую вращательную структуру. Расстояния (в единицах частоты) от комбинационных частот до основной (неизменной) частоты равны частотам колебаний атомов в молекуле. Спектры комбинационного рассеяния света как ИК-спектры служат основой как для качественного и количественного молекулярного анализа, так и для структурных исследований молекул. Особенно эффективно их применение в структурных исследованиях совместно с колебательно-вращательными спектрами поглощения молекул.

3. В условиях, близких к термодинамическому равновесию, поглощенная энергия, то есть энергия возбужденных колебательных состояний молекул, распределяется между всеми ее степенями свободы. В том числе, определенная ее часть превращается в теплоту поглощающей фотоны среды, то есть вызывает ее разогрев. Факт разогрева среды может быть установлен многими способами, в том числе и спектральными оптическими — методами оптической калориметрии. Эти методы известны в аналитической химии в двух вариантах — оптоакустическом и фототермическом (метод тепловой линзы).

Каждый из названных вариантов взаимодействия фотонов с молекулами может рассматриваться как специфический способ проявления присущих определенным типам молекул характеристических свойств в форме аналитических сигналов, объединенных общим понятием «колебательные спектры». В то же время каждый вид взаимодействий имеет свою специфику, проявляющуюся как в технике получения аналитической информации, так и в ее содержании.

13.2. ИК-СПЕКТРОМЕТРИЯ

13.2.1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Если разность энергий между двумя последовательными энергетическими состояниями молекулы составляет 0,1 эВ, то переход между ними сопровождается излучением или поглощением кванта энергии с частотой $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ или с длиной волны $\sim 12,5 \text{ мкм}$, то есть относится к ИК области спектра. С этим колебательным переходом связано также и изменение вращательной энергии. Вращательную структуру колебательных спектров можно наблюдать для паров относительно простых молекул с небольшим числом атомов (до 6–8). Для более сложных молекул вследствие взаимодействия колебаний и вращений вращательные линии поглощения взаимно перекрываются, образуя общий контур колебательно-вращательной полосы. Для жидких и твердых веществ вращательная структура колебательных переходов также не наблюдается вследствие межмолекулярных взаимодействий, и колебательно-вращательный спектр представляет собой ряд полос поглощения от нескольких единиц до нескольких десятков и даже сотен обратных сантиметров. Наиболее информативным участком ИК-спектра является область от 2 до 25 мкм, или от 5000 до 400 см^{-1} . Несколько менее информативна область спектра от 25 до 100 мкм, то есть от 400 до 100 см^{-1} . В далекой ИК области спектра, начиная

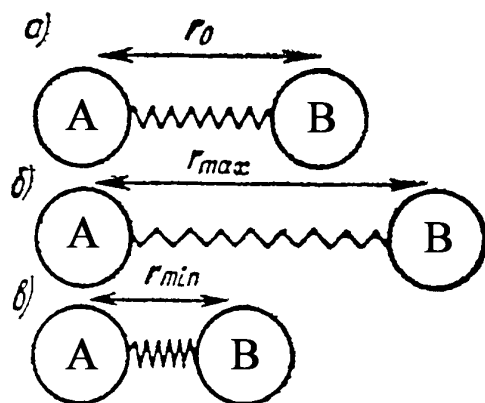


Рис. 13.1

Модель колебательного движения двухатомной молекулы:

a — равновесное положение ионных остовов атомов A и B ; $б$ — максимальное и $в$ — минимальное удаление остовов атомов в процессе колебательного движения.

примерно с 250 мкм, проявляются линии поглощения чисто вращательного спектра. Они обусловлены переходами между соседними вращательными уровнями при одном и том же электронном и колебательном состоянии. Разность энергий между ними составляет примерно 0,005 эВ (или 40 см^{-1}).

Основная информация, которую дает колебательная спектроскопия, состоит в установлении характера взаимосвязи между наблюдаемыми характеристическими спектрами молекулы, ее строением и силами, действующими между атомами. Характер этой взаимосвязи и служит основой молекулярного спектрального анализа. Для описания колебательных спектров молекул в ИК области используются хорошо развитые представления о нормальных колебаниях атомов (ядер) в молекуле, их симметрии и о правилах отбора, определяющих возможность или невозможность (малую вероятность) того или иного квантового колебательного перехода в молекуле.

Наиболее просто описываются колебания в двухатомной молекуле на основе классического представления колебаний (рис. 13.1). Согласно этой модели, при отклонении атомов A и B от равновесного положения на величину Δr возникает сила F , стремящаяся вернуть систему в равновесное состояние. Если возвращающая сила прямо пропорциональна смещению (но направлена в противоположную сторону), то можно записать, что

$$F = -f\Delta r, \quad (13.1)$$

то есть движение этих атомов можно рассматривать как простое гармоническое колебание (молекула — гармонический осциллятор). Коэффициент пропорциональности f в уравнении (13.1) получил название силовой постоянной химической связи данной молекулы.

График зависимости потенциальной энергии двух атомов, участвующих в гармоническом колебании, от расстояния между ними должен представлять собой параболу (рис. 13.2), симметричную относительно межъядерного расстояния r_0 . Мерой кривизны этой потенциальной кривой вблизи r_0 является силовая постоянная f .

Колебательную энергию молекулы, являющейся простым гармоническим осциллятором, в квантовой механике описывают выражением:

$$E_{\text{кол}} = h\nu(\nu + \frac{1}{2}), \quad (13.2)$$

где ν — колебательное квантовое число, которое может принимать только положительные целочисленные (0, 1, 2, 3, ...) значения; ν — частота гармонических

колебаний. Для гармонического осциллятора разрешены переходы только с $\Delta v = \pm 1$. Дополнительным условием является изменение дипольного момента молекулы при колебании. Это означает, например, что если двухатомная молекула состоит из одинаковых атомов и поэтому не имеет дипольного момента, то она не способна к поглощению ИК-излучения. При комнатной и близкой к ней температурах большинство молекул находится в основном колебательном состоянии (колебательное квантовое число v_0 , энергия этого состояния E_0), и ИК-излучение вызывает переход с уровня с колебательным квантовым числом v_0 и энергией E_0 на уровень с колебательным квантовым числом v_1 и энергией E_1 . Этому переходу соответствует энергия $\Delta E_1 = E_1 - E_0$, которой, в свою очередь, соответствует частота поглощенного кванта ν_1 , определяемая как

$$\nu_1 = \Delta E_1 / h,$$

получившая название основной частоты (на рисунке 13.2 это переход «а»). Для гармонического осциллятора в спектре поглощения, согласно правилу отбора, должна наблюдаться только одна полоса с частотой ν_1 . Однако в спектре реальной двухатомной молекулы наблюдается несколько полос поглощения, то есть реальные молекулы не являются гармоническими осцилляторами, и потому потенциальную энергию колебательного движения реальной молекулы описывают более сложным, чем (13.2), выражением. Переходы «б» и «в» (см. рис. 13.2) осуществляются при удвоенной и утроенной частотах $\nu_2 = (E_2 - E_0)/h \approx 2\nu_1$ и $\nu_3 = (E_3 - E_0)/h \approx 3\nu_1$. Зависимость $E = f(r)$ для реальной молекулы описывается не параболой, а некоторыми несимметричными кривыми потенциальной энергии, что и определяется ангармоничностью колебаний.

Ангармоничность колебаний проявляется в следующем:

1. Нарушаются правила отбора. В результате этого происходят переходы при изменении Δv колебательного квантового числа, равном +2, +3 и т. д. (переходы «б» и «в» на рисунке 13.2). Их называют соответственно первым, вторым и т. д. обертонами.

2. Изменяются расстояния между уровнями — они располагаются плотнее друг к другу по мере увеличения v .

Интенсивность первого обертона примерно на один порядок меньше интенсивности основного колебания, а второго — на два порядка.

Более сложной задачей является описание характера колебаний и, соответственно, спектров многоатомных молекул. Колебательные спектры многоатомных молекул определяются независимыми колебаниями атомов в молекуле, называемыми нормальными колебаниями. Для расчета числа колебательных степеней

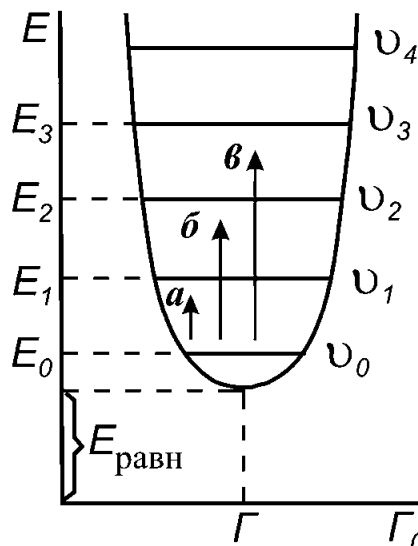


Рис. 13.2

Зависимость потенциальной энергии E гармонического осциллятора от межатомного расстояния r :

ν_1 — энергетические колебательные уровни молекулы; a — переход, которому соответствует основная частота ν_1 ; b — первый обертоны $\nu_2 = 2\nu_1$; v — второй обертоны $\nu_3 = 3\nu_1$.

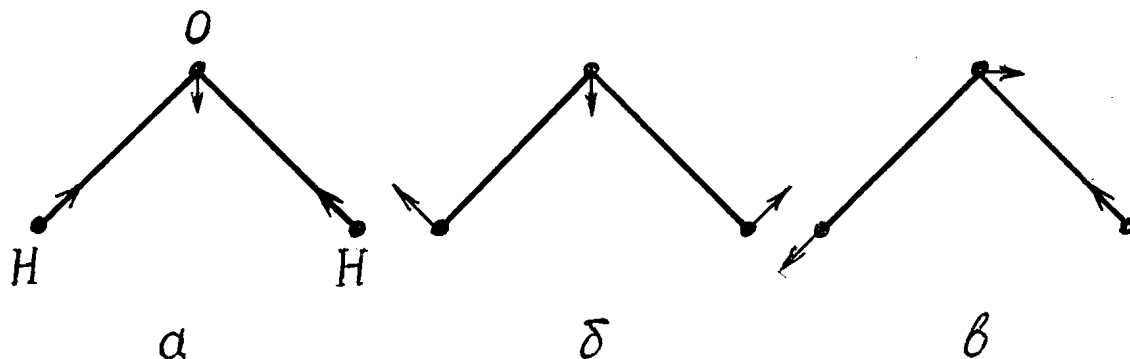


Рис. 13.3

Нормальные колебания молекулы воды:

a — валентное симметричное; *b* — деформационное симметричное; *в* — валентное антисимметричное.

свободы молекулы учитывается, что n атомов, входящих в состав молекулы, имеют $3n$ степеней свободы. Из них три характеризуют поступательное движение молекулы в целом. Кроме того, молекулы имеют три степени свободы вращения (линейные молекулы — две). Следовательно, нелинейные молекулы имеют $3n - 6$ колебательных степеней свободы, а линейные — $3n - 5$. При нормальных колебаниях все атомы колеблются в фазе и с одной и той же частотой. Положение центра масс молекулы не меняется.

Колебательные движения атомов в молекуле разделяются на два типа:

- > валентные колебания — в этом случае движения атомов происходят вдоль валентной связи;
- > деформационные колебания — колебательные движения атомов, при которых происходит изменение величины угла между двумя связями.

В целом колебательная энергия молекулы может быть представлена суммой энергий, соответствующих отдельным нормальным колебаниям.

Во многих молекулах атомы в равновесном состоянии расположены симметрично относительно некоторых плоскостей, осей или относительно некоторой точки (центра). В связи с этим принято говорить, что молекула в равновесной конфигурации обладает симметрией по отношению к плоскости, оси и центру симметрии. По отношению к элементам симметрии колебания могут быть либо симметричными, либо антисимметричными.

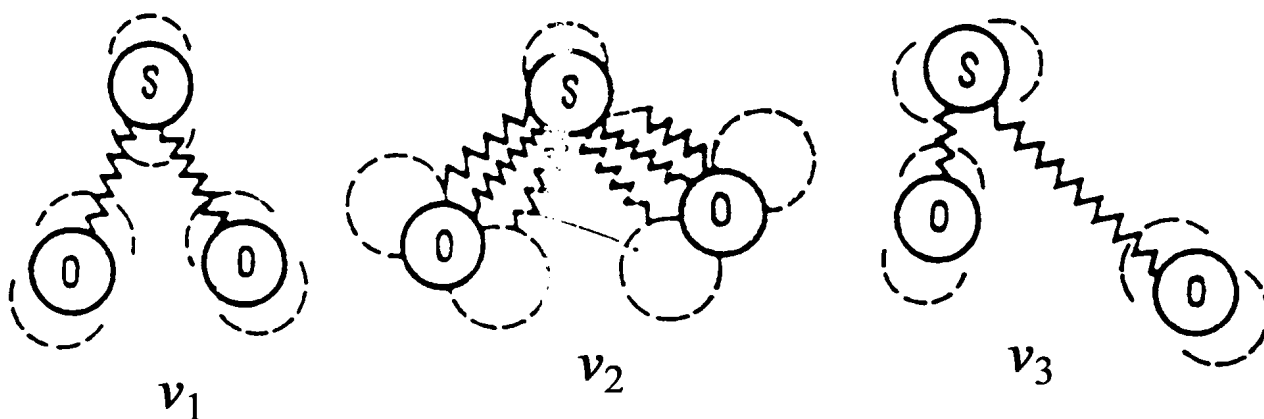


Рис. 13.4

Нормальные колебания молекулы SO_2 :

ν_1 — симметричное валентное колебание с частотой 1151 см^{-1} ; ν_2 — деформационное колебание с частотой 519 см^{-1} ; ν_3 — антисимметричное валентное колебание с частотой 1361 см^{-1} .

На рисунке 13.3 изображены три нормальных колебания молекулы воды. Стрелками указаны направления относительных смещений атомов в каждом из трех нормальных колебаний. Совокупность таких нормальных колебаний присуща каждой многоатомной молекуле.

В качестве другой иллюстрации может служить молекула SO_2 . Она нелинейна и, согласно правилу $3n-6$, должна иметь три ν_i , схематически изображенные на рисунке 13.4. Нормальное колебание ν_1 симметричное валентное, ν_3 — антисимметричное валентное, ν_2 — деформационное. Экспериментальное изучение спектра поглощения SO_2 указывает на наличие не трех, а семи полос в спектре (табл. 13.1).

Таблица 13.1

Полосы поглощения в инфракрасном спектре молекулы SO_2

Максимумы полос ν , см^{-1}	Отнесение
519	ν_2 деформационное
606	$\nu_1 - \nu_2$ разностное (комбинированное)
1151	ν_1 симметрично-валентное
1361	ν_3 антисимметрично-валентное
1871	$\nu_1 + \nu_3$ комбинированное
2305	$2\nu_1$ обертона полосы
2499	$\nu_1 + \nu_3$ комбинированное

Появление четырех дополнительных полос объясняется следующим образом. Разностная полоса с частотой 606 см^{-1} отвечает переходу из состояния, в котором возбуждено нормальное колебание ν_2 , в состояние с возбуждением колебания ν_1 . Полосы при 1871 и 2499 см^{-1} , именуемые составными или комбинированными, получаются в результате одновременного возбуждения колебаний $\nu_2 + \nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$. Полоса при 2305 см^{-1} является первым обертоном полосы ν_1 . Приведенный пример показывает, что даже в случае достаточно простых многоатомных молекул ИК-спектр их может быть достаточно сложным.

Для более сложных молекул точный анализ часто в плане отнесения их к определенным переходам бывает невозможен. Для анализа спектров многоатомных молекул используют концепцию групповых частот, основанную на том экспериментальном факте, что многие функциональные группы, входящие в состав различных соединений, поглощают ЭМИ одних и тех же длин волн независимо от строения молекулы, в которую эти группы входят. Так, например, частота полосы поглощения карбонильной группы CO , связанной с валентным колебанием, независимо от того, в состав какой молекулы она входит, остается почти неизменной ($1700 \pm 150 \text{ см}^{-1}$). Однако, если частоты колебаний двух разных групп в молекуле близки по величине, между колебаниями возникает взаимодействие, приводящее к образованию смешанных термов, что затрудняет анализ спектра.

В целом поглощение и испускание света молекулами в ИК области обусловлены колебаниями с одинаковыми частотами (нормальные частоты) всех атомов молекулы. Движение отдельных атомов отличается лишь направлением и амплитудой. Экспериментальные исследования колебательных спектров показали, что существующие частоты можно привести в соответствие с колебаниями отдельных

атомов или групп атомов в молекуле. Частоты групповых колебаний называют характеристическими. Так оказалось, что спектры всех парафиновых углеводородов характеризуются наличием нескольких частот в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям С–Н-связи в группах CH , CH_2 и CH_3 ; гомологический ряд моноолефинов — углеводородов, содержащих одну двойную связь между атомами углерода, характеризуется наличием частоты в области 1650 см^{-1} , связанной с валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{C}$; ацетиленовые соединения, для которых характерна тройная связь между атомами углерода, имеют частоту в области 2100 см^{-1} , относящуюся к ее валентным колебаниям. Существование характеристических частот можно понять на основе следующих соображений. Колебания некоторой группы атомов или связей обычно слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. В этом случае частота колебаний данной группы или связи зависит только от строения этой группы и характера рассматриваемой связи и слабо зависит от окружающих ее атомов и связей. Вследствие этого ряд различных молекул, содержащих данную группу атомов или связей, в общем случае будет характеризоваться различными колебательными спектрами. Однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот, характеристических для данной группы атомов или связей. Установлены следующие основные признаки характеристичности частот:

1. Частоту можно считать характеристической, если ее значение намного отличается от значений частот, характерных для других групп атомов, входящих в молекулу. Так, например, валентные частоты группы CH -молекул углеводородов лежат в области 2900 см^{-1} ; ближайшие деформационные частоты, связанные с изменениями углов HCH и SCH , находятся около 1450 и 1200 см^{-1} соответственно; частоты, связанные с изменением связей $\text{C}-\text{C}$, располагаются в области ниже 1200 см^{-1} . Таким образом, валентные частоты $\text{C}-\text{H}$ можно считать характеристическими. Характеристическими также являются частоты изменения углов HCH . Они могут взаимодействовать только между собой. Этому же условию удовлетворяют частоты двойных связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$ и другие, лежащие в интервале $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, и частоты тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{N}\equiv\text{N}$ в области 2100 см^{-1} .

По этому же признаку характеристическими считаются частота 1410 см^{-1} для группы $=\text{CH}_2$ -олефинов, а частоты $\sim 700\text{ см}^{-1}$ и $\sim 600\text{ см}^{-1}$ — для связей $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{Br}$ соответственно. Наличие любой из этих частот в спектре является достаточно надежным свидетельством существования в молекуле соответствующих им связей.

2. Характеристическими обычно являются частоты, связанные с изменением расстояния между двумя атомами, сильно различающимися по своим массам, например, $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ ($\sim 3650\text{ см}^{-1}$), $\text{N}-\text{H}$ ($3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$), $\text{Si}-\text{H}$ ($2300\text{--}2100\text{ см}^{-1}$), $\text{P}-\text{H}$ ($2440\text{--}2350\text{ см}^{-1}$), $\text{S}-\text{H}$ ($2600\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) и др.

Установление характеристических частот позволяет определять по ИК-спектру присутствие в молекуле различных групп атомов и связей и тем самым устанавливать строение самой молекулы и, соответственно, идентифицировать вещество. Таким образом, характеристические частоты являются основным аналитическим сигналом в молекулярном спектральном анализе. Для структурного анализа используется не только величина самих характеристических частот, но и результаты установления отклонений полос в спектрах от характеристических значений.

В общем случае характеристичными признаками являются не только частоты колебаний (или спектры). Таковыми могут быть и значения интенсивностей

инфракрасных полос поглощения (в смысле энергии, поглощенной молекулой), линии спектра комбинационного рассеяния, поляризация линий комбинационного рассеяния, а также форма (ширина) полос ИК-поглощения или линий спектра КР. Таким образом, помимо основного параметра характеристичности — частоты колебаний, — могут иметь место и другие характеристические параметры. Из них наиболее важными параметрами ИК-полос поглощения молекулы и линий ее спектра КР являются частоты полос или линий и их интенсивности. При этом интенсивность является характеристическим параметром, более чувствительным к особенностям электронной структуры молекулы, нежели характеристическая частота. Это связано с тем, что именно интенсивность ИК-излучения, поглощенного молекулой, связана с изменениями электронного заряда молекулы при колебаниях ее атомов. При их колебаниях молекула испытывает деформации, которые приводят к изменению электронной структуры отдельных связей. Поэтому интенсивность ИК-полосы поглощения содержит информацию о распределении электронной плотности в молекуле, а также о том, каким образом происходит перераспределение плотности электронного заряда (облака) валентной оболочки при колебаниях молекулы. Чтобы получить такую информацию для отдельных молекул, необходимо измерить интенсивности их ИК-полос в газовой фазе, то есть в условиях отсутствия межмолекулярных взаимодействий. Фактором, существенно осложняющим интерпретацию характеристики интенсивности, является большая чувствительность интенсивности ИК-полосы поглощения (относительно ее частоты) к форме колебаний. Поэтому при отсутствии характеристичности колебаний по форме отсутствует и характеристичность колебаний по интенсивности при сохранении характеристичности колебаний по частоте. Например, колебания двойной связи $C=O$ (карбонильная связь) в органических молекулах являются приближенно характеристичными по частоте, меняющейся в разных соединениях примерно в пределах от 1550 до 1800 см^{-1} , и не характеристичными по интенсивностям, которые могут существенно изменяться. В частности, например, для линий спектра КР при переходе от молекулы ацетона CH_3COCH_3 к молекуле ацетофенона $C_6H_5COCH_3$ частота связи $C=O$ изменяется незначительно ($\sim 50\text{ см}^{-1}$), от 1708 до 1653 см^{-1} , а интенсивность изменяется почти в 20 раз. Отсюда следует, что выводы о структуре молекул можно делать не только на основе характеристичности колебаний, но и по отклонениям от их характеристичности, которые в общем случае различны в зависимости от того, с какими другими структурными элементами взаимодействует данный структурный элемент в молекуле. Приведенный пример с ацетоном и ацетофенолом хорошо это иллюстрирует. Таким образом, если по присутствию характеристических полос или линий можно делать выводы о присутствии в молекуле определенных структурных элементов, то по изменению параметров этих полос (в первую очередь интенсивности) можно делать выводы о взаимных влияниях структурных элементов.

Наиболее устойчивые характеристические признаки (в том числе и по интенсивности) наблюдаются в том случае, когда имеет место характеристичность колебаний по форме, и в особенности в случае колебаний, при которых изменяется лишь одна определенная связь или один определенный угол, что, как правило, является результатом слабости взаимодействия соответствующей координаты с остальными. Так, например, критерий характеристичности интенсивности выполняется для неплоских деформационных колебаний $=C-H$ -связей в олефинах типа $RCH_2=CH_2$ с частотами 909 и 992 см^{-1} . Подобными же свойствами обладают неплос-

кие деформационные колебания =C-H -связей олефинов ряда $\text{R}_2\text{R}_2\text{C=CH}_2$ с частотой 890 см^{-1} , а также некоторых других веществ.

В настоящее время накоплен обширный материал по характеристичности колебаний и найдены характеристические частоты различных типов связей и различных структурных элементов, содержащих две или более связей. В большом числе случаев установлены и изменения этих характеристических частот в зависимости от того, в состав каких молекул входит соответствующий структурный элемент.

13.2.2. ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ

Исходя из отмеченной выше аналитической информативности различных областей спектра, для целей молекулярного спектрального анализа по ИК-спектрам поглощения обычно используют область спектра от 1 до 25 мкм и значительно реже — область от 25 до 50 мкм. Измерение спектров поглощения производят при помощи спектрометра или спектрофотометра, которые обычно состоят из нескольких основных узлов. Такими узлами являются: 1) источник излучения, 2) монохроматор, 3) приемник ИК-излучения, 4) система регистрации, 5) держатель твердых образцов или кювета — для жидких или газообразных образцов. Принципиальные схемы однолучевого и двухлучевого ИК-спектрометров приведены на рисунке 13.5.

Излучение от источника, имеющего непрерывный спектр ИК-излучения, проходит через кювету с анализируемым веществом и через кювету сравнения с растворителем в двухлучевом приборе и направляется на входную щель монохроматора. После прохождения через диспергирующий элемент (призма, дифракционная решетка) монохроматора развернутый в спектр поток ИК-излучения через выходную щель, сканируясь последовательно по длинам волн, попадает в приемник излучения, который преобразует принятый оптический сигнал в электрический и посылает его в систему обработки и измерения. В двухлучевом спектрофотометре предусмотрено устройство, позволяющее с помощью перемещаемого фотометрического клина уравнивать потоки излучения, проходящие через кюветы. Кроме того, в двухлучевых спектрометрах при

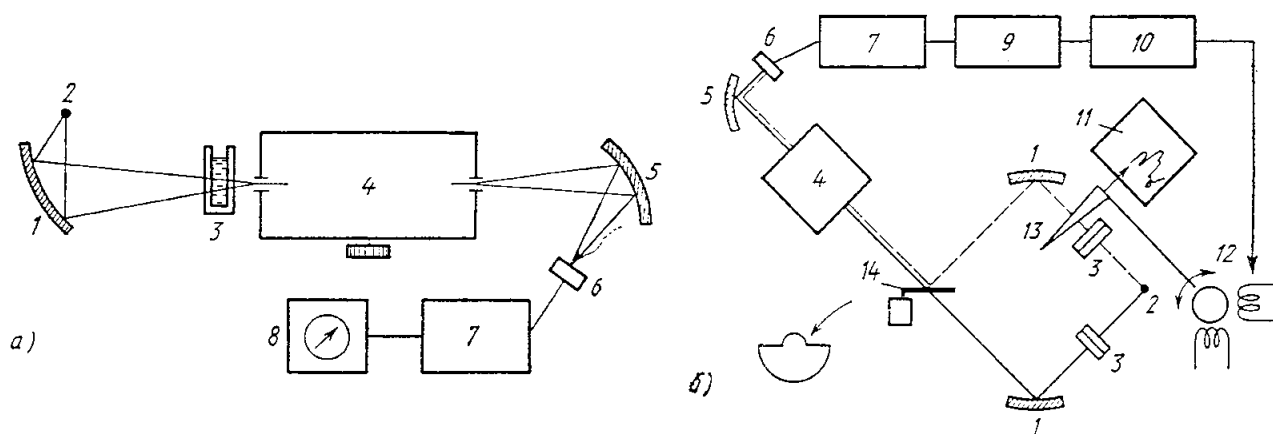


Рис. 13.5

Схематическое изображение ИК-спектрометров однолучевого (а) и двухлучевого (б) типов: 1 — зеркало осветителя; 2 — источник излучения сплошного спектра; 3 — абсорбционная кювета; 4 — монохроматор; 5 — сферическое зеркало; 6 — приемник излучения; 7 — усилитель; 8 — измерительная система; 9 — синхронный детектор; 10 — усилитель мощности; 11 — блок регистрации; 12 — сервомотор; 13 — фотометрический клин; 14 — зеркальный обтюратор.

записи спектров поглощения растворов автоматически учитывается поглощение растворителя. На рисунке 13.6 в качестве примера приведены ИК-спектры жидкого и газообразного иодистого метила CH_3I . Различие в этих спектрах проявляется в том, что в газе на колебательный спектр «а» налагается регистрируемая вращательная структура «б».

Монохроматоры ИК-спектрометров имеют зеркальную оптику (параболические и сферические зеркала). Диспергирующим устройством в них являются призмы и дифракционные решетки (эшелетты). В области длин волн 10^{-6} – 10^{-4} м используют призмы. В области от 10^{-4} до 10^{-3} м применяются только дифракционные решетки. Материалы, употребляемые для изготовления призмы ИК-спектрометров, и соответствующие им рабочие области ИК-спектра представлены в таблице 13.2.

Таблица 13.2

Материалы, использующиеся для изготовления призмы и окошек для ИК области спектра

Материал	Область прозрачности для призм, μ
Стекло	До 2,5
Кварц	3,5
Фтористый литий	6
Фтористый кальций (флюорит)	9
Хлористый натрий (каменная соль)	15
Хлористый калий (сильвин)	21
Бромистый калий	27
Хлористое серебро (только для окошек)	28
Бромоводород калия	40
Иодистый цезий	55

Для анализа по ИК-спектрам газообразных объектов требуются специальные кюветы с длинными путями поглощения. Жидкости анализируют в кюветах, изготовленных из тех же материалов, что и призмы. Твердые образцы для записи спектров поглощения требуют определенных способов пробоподготовки. Один из них заключается в том, что тонко измельченный образец смешивают с парафиновым маслом (или гексахлорбутадиеном) и полученную пасту тонким слоем наносят между пластинками из хлористого натрия или других пригодных по своим опти-

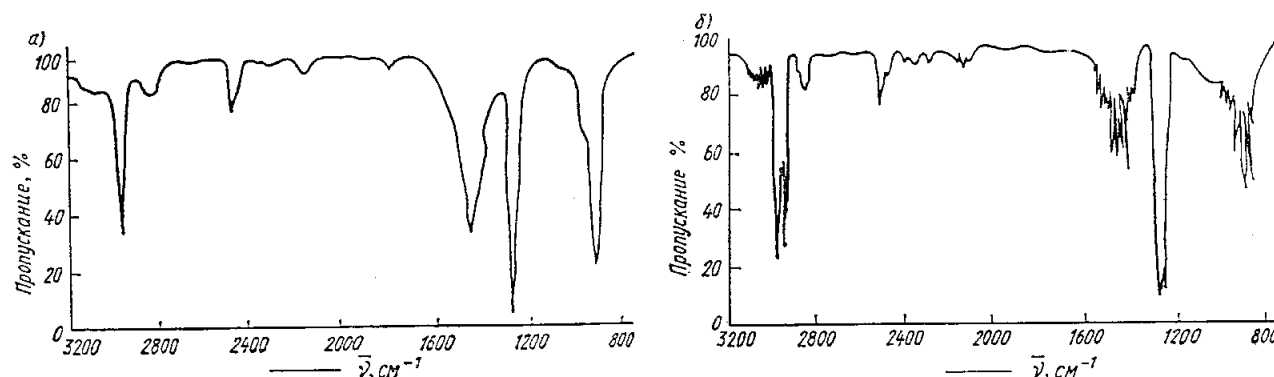


Рис. 13.6

Инфракрасный спектр CH_3I :
а — жидкий; б — газообразный.

ческим свойствам материалов. Другой распространенный способ — прессование галогенидов щелочных металлов (чаще бромистого калия) с пробой образца анализируемого вещества до образования тонкого прозрачного диска.

Агрегатное состояние вещества оказывает существенное влияние на ИК-спектр вещества. Известны случаи, когда спектр вещества, находящегося в конденсированном состоянии, содержит больше полос поглощения, чем в газообразном. Частоты колебаний общих полос при этом могут отличаться. В качестве примера в таблице 13.3 приведены частоты нормальных колебаний газообразного и кристаллического диоксида серы.

Таблица 13.3

Частоты нормальных колебаний SO_2 в различных агрегатных состояниях

Состояние	Частоты, см^{-1}		
	ν_1	ν_2	ν_3
Кристалл	1151	518	1362
Газ	1144	528	1322, 1310

Смещение частот колебаний объясняется тем, что в молекулярных кристаллах имеет место межмолекулярное взаимодействие (которое практически отсутствует в газе). Появление дополнительных частот в спектре кристаллов может быть вызвано расщеплением вырожденных частот за счет наложения локальной симметрии, вследствие взаимодействия колебаний частиц в решетке и по другим причинам. По аналогии при анализе жидких образцов заметную роль в этом плане играет и взаимодействие растворенных веществ с молекулами растворителя.

Как уже отмечалось выше, для измерения спектров поглощения необходим источник ИК-излучения с непрерывным спектром. Этому требованию удовлетворяют твердые тела, накаливаемые до температуры от 1500 К и выше. На практике используются в основном два типа таких источников света, накаливаемых электрическим током — штифт Нернста и силитовый стержень. Штифт Нернста представляет собой стержень, изготовленный из тонко измельченной смеси оксидов циркония, тория, церия и др. Смесь этих оксидов особым образом цементируется и прессуется. Силитовый стержень, называемый еще глобаром, изготавливается из карбида кремния. В таблице 13.4 представлены некоторые характеристики штифта Нернста и силитового стержня.

Таблица 13.4

Характеристики штифта Нернста и силитового стержня

Характеристики	Штифт Нернста	Силитовый стержень
Длина	15 мм	100 мм
Диаметр	1,5 мм	4–6 мм
Рабочее напряжение	100 В	35–50 В
Сила тока	0,5–0,9 А	3–5 А
Мощность	50 Вт	150–250 Вт
Температура	1600–1700°C	1200°C
Длина волны максимума излучения	1,4 μ	1,8 μ

Радиационные свойства штифта Нернста и силитового стержня несколько отличаются. Первый имеет повышенную яркость в коротковолновой ИК области, и наоборот, излучательная способность силитового стержня выше в длинноволновой области спектра ($\lambda > 10$ мкм). Еще одним источником являются лазеры, излучающие в ИК области.

В ИК-спектроскопии главным образом используют термические приемники излучения, функционирование которых основано на превращении излучения в тепловую энергию. Поглощенное приемником излучение вызывает повышение его температуры. Для измерения весьма малых изменений температуры при этом используются физические свойства веществ, существенно зависящие от нее. К таким свойствам относятся: термоэлектрический эффект, изменение электрического сопротивления в зависимости от температуры, увеличение давления газа. На использовании этих явлений основано устройство термопар, болометров и оптико-акустических приемников излучения.

13.2.3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ ИК-СПЕКТРОВ

Качественный анализ. Все многообразие задач качественного анализа по ИК-спектрам можно разделить на две категории. К первой относятся задачи установления строения индивидуального соединения при минимуме априорной информации о нем (известны лишь температуры плавления и кипения, в некоторых случаях — брутто-формула). Для второй категории задач известно, что исследуемое вещество представляет собой смесь компонентов, относящихся к определенному классу соединений. И требуется определить состав смеси.

В первом случае вначале регистрируется спектр в области от 3800 до 1400 см⁻¹, а затем — в более низкочастотной области, придерживаясь следующей последовательности операций:

а) регистрируют все полосы, поглощение которых составляет более 10%, прежде всего в трех частях первой области спектра: 3600–2950, 2850–1850 и 1850–1450 см⁻¹. С помощью справочных данных по ИК-спектрам делают предварительное отнесение обнаруженных интенсивных полос;

б) полосы первой части рассматриваемой области спектра (3600–2950 см⁻¹) однозначно могут быть приписаны N–H, OH-связям или тем и другим. Отсутствие полос может служить строгим свидетельством отсутствия этих групп в исследуемом образце;

в) полосы второй части этой области (2850–1850 см⁻¹) рассматриваются с точки зрения возможности отнесения их к карбоновым кислотам, гидрохинону, сероводороду, тройной связи C≡C, α-амино- или амидокислоте. Отождествление нуждается в подтверждении присутствия принадлежащих тем же структурам соответствующих полос в других областях спектра;

г) полосы в диапазоне частот 1850–1450 см⁻¹ рассматриваются совместно с полосами в других областях спектра;

д) если все или некоторые полосы остаются не отнесенными к тем или иным связям за счет существования полос в других областях спектра, то на основании справочных данных выбираются все структурные группы, которые могут вызывать поглощение при данных частотах;

е) полосы поглощения, вызываемые валентными колебаниями двойной связи между углеродными атомами, обычно имеют низкую интенсивность поглощения.

При этом наложение на них полос большой интенсивности может приводить к смещению максимума полосы $C=C$;

ж) далее следует рассмотрение длинноволновой области спектра для дополнительного подтверждения присутствия NH_2 -амидов, эфиров, сложных эфиров, фенольных и нитрогрупп;

з) если твердый образец исследуемого вещества для регистрации спектра был приготовлен не в парафиновом масле, анализируются типы $C-H$ -валентных связей. Легко различимы метильные, метиленовые и изопропиловые группы.

Решение задачи определения состава смеси веществ, относящихся к априори известному узкому классу соединений, осуществляют по следующей схеме: наряду с измерением спектра неизвестной смеси, измеряют спектры веществ, близких по составу к определяемым компонентам.

Качественный анализ по ИК-спектрам приложим и к установлению состава полимеров, и, в частности, к установлению их структуры. Общим ограничением метода является его сравнительно невысокая чувствительность, связанная с низкими значениями молярных коэффициентов поглощения ИК-излучения.

Количественный анализ. Количественный молекулярный анализ по ИК-спектрам поглощения обычно применяют к смесям, которые состоят из не взаимодействующих и неассоциирующих компонентов. В этом случае ИК-спектр смеси получается аддитивно из спектров ее отдельных составляющих. В основе количественного определения аналитов по спектрам поглощения лежит закон Бугера — Ламберта — Бера, распространяющийся на всю оптическую область спектра.

При известном качественном составе смеси первым решается вопрос, в каком агрегатном состоянии — твердом, жидком (в растворе) или газообразном — предпочтительнее вести анализ. Для этой цели регистрируют спектры компонентов при различных толщинах слоя (или давлениях, в случае паров) или в различных растворителях, изменяя в определенных пределах концентрацию аналитов. Определяют длины волн или волновые числа, соответствующие максимумам полос поглощения. Основываясь на справочных данных, производят отождествление наблюдаемых полос поглощения с отдельными формами колебаний молекулы. Далее выбирают полосу (или полосы) поглощения, наиболее пригодную для анализа. Такая полоса называется аналитической полосой. Длина волны и волновое число ее максимума обозначают как $\lambda_{\text{анал}}$ и $\nu_{\text{анал}}$. Главные требования к аналитической полосе:

- › она должна быть по возможности свободна от наложения полос в спектрах других компонентов анализируемой смеси или растворителя;
- › она должна обеспечивать наибольшую чувствительность, определяемую величиной соответствующего ей коэффициента поглощения.

Наиболее простыми объектами анализа являются однокомпонентные системы. При этом в фотометрическом отношении однокомпонентной системой считают смесь нескольких не взаимодействующих веществ, каждое из которых может быть определено по отдельной изолированной полосе поглощения. Многокомпонентными считают смеси двух и более не взаимодействующих веществ, аналитические полосы которых налагаются друг на друга.

В случае однокомпонентной смеси для определения содержания того или иного компонента записывают контур его полосы поглощения в анализируемой смеси и в смесях — стандартных образцах идентичного с анализируемым образцом состава, содержащих определяемый компонент при различных концентрациях. На основе

измерений стандартных образцов строят градуировочную зависимость $C = f(T)$, по которой затем находят концентрацию аналита в анализируемом образце.

Возможности проведения анализа сложных смесей, являющихся многокомпонентными системами, ограничены. В этом случае задача разрешима при условии, что оптическая плотность каждой из выбранных аналитических полос представляет собой сумму оптических плотностей, создаваемых отдельными компонентами. Общее решение задачи можно проиллюстрировать на примере анализа условной четырехкомпонентной системы: A, B, C, D . Для определения концентраций компонентов необходимо выбрать четыре аналитических полосы, максимумы которых соответствуют волновым числам $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$ и каждая из которых является суммой поглощений отдельных компонентов. Для каждой из аналитических полос:

$$\begin{aligned} A_{\nu_A} &= \varepsilon_{\nu_A}^A \cdot C^A \cdot X + \varepsilon_{\nu_A}^B \cdot C^B \cdot X + \varepsilon_{\nu_A}^C \cdot C^C \cdot X + \varepsilon_{\nu_A}^D \cdot C^D \cdot X; \\ A_{\nu_B} &= \varepsilon_{\nu_B}^A \cdot C^A \cdot X + \varepsilon_{\nu_B}^B \cdot C^B \cdot X + \varepsilon_{\nu_B}^C \cdot C^C \cdot X + \varepsilon_{\nu_B}^D \cdot C^D \cdot X; \\ A_{\nu_C} &= \varepsilon_{\nu_C}^A \cdot C^A \cdot X + \varepsilon_{\nu_C}^B \cdot C^B \cdot X + \varepsilon_{\nu_C}^C \cdot C^C \cdot X + \varepsilon_{\nu_C}^D \cdot C^D \cdot X; \\ A_{\nu_D} &= \varepsilon_{\nu_D}^A \cdot C^A \cdot X + \varepsilon_{\nu_D}^B \cdot C^B \cdot X + \varepsilon_{\nu_D}^C \cdot C^C \cdot X + \varepsilon_{\nu_D}^D \cdot C^D \cdot X, \end{aligned} \quad (13.3)$$

где $A_{\nu_A}, A_{\nu_B}, A_{\nu_C}$ и A_{ν_D} — оптические плотности четырех аналитических полос $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$ для смеси; C^A, C^B, C^C, C^D — концентрации в смеси компонентов A, B, C и D ; $\varepsilon_{\nu_j}^i$ — коэффициенты поглощения отдельных компонентов при волновых числах $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$; X — толщина поглощающего слоя.

Уравнения (13.3) представляют собой линейную систему с четырьмя неизвестными C^A, C^B, C^C, C^D . Коэффициенты этой системы состоят из 16 произведений $\varepsilon_{\nu_j}^i$ и четырех измеряемых значений A_{ν_j} . Значения $\varepsilon_{\nu_j}^i$ определяются путем измерения пропускания чистых компонентов при каждом из четырех выбранных волновых чисел. При подстановке найденных значений система может быть решена относительно искомых концентраций.

Частным случаем анализа многокомпонентных систем является структурно-групповой анализ. В проблеме анализа таких распространенных объектов как нефтепродукты имеется много случаев, где методами определения индивидуальных компонентов смесей нельзя пользоваться непосредственно, главным образом, вследствие большой сложности состава. В этих случаях предпочтительными оказываются методы, дающие возможность количественно определять структурно-групповой состав сложных смесей. Например, в случае насыщенных углеводородов — производить количественное определение содержания метильных CH_3^- , а в парафиновых и нафтеновых (циклопарафиновых) углеводородах — метиленовых CH_2 -групп.

Методы структурно-группового анализа основаны на тех же принципах, что и анализ многокомпонентных смесей. Для количественного определения n видов структурных групп нужно иметь n спектральных областей, в которых преимущественно поглощала бы только одна из этих n групп. Так, общее содержание метильных групп (CH_3) определяют по интегральному поглощению в области $1410\text{--}1330\text{ см}^{-1}$, парафиновые метиленовые группы (CH_2) — по интегральному поглощению в области $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, циклогексановые и циклопентановые метиленовые группы — по оптической плотности при 2962 и 2924 см^{-1} после учета поглощения парафиновых CH_2 - и CH_3 -групп.

Показатели поглощения полос, характерных для отдельных функциональных групп в различных углеводородах (например, нормальных и различных разветвленных парафинов), неодинаковы. Вследствие этого необходимо пользоваться средними значениями показателей поглощения, установленными на основании

результатов предварительных измерений оптической плотности аналитических полос для большого числа различных парафинов и нафтен. Кроме того, положение максимумов полос поглощения метильных групп в области $1410\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ и метиленовых — в области $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ для различных компонентов смеси не имеет одного определенного значения, а распределено в указанных интервалах частот. Для учета этого обстоятельства необходимо пользоваться средними интегральными показателями поглощения. Иллюстрациями может служить определение CH_3 - и CH_2 -групп в нефтепродуктах.

Определение количества CH_3 -групп. Поглощение в области спектра $1410\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ обусловлено только метильными группами. На основании измерения спектров большого числа индивидуальных углеводородов (н-парафинов, изо-парафинов, нафтен) определяются средние интегральные показатели поглощения CH_3 -групп парафинов и нафтен. Они оказались равными $0,033 \pm 0,003$ л/г·мм для парафиновых углеводородов и $0,037 \pm 0,004$ л/г·мм — для нафтовых углеводородов. Для анализа смесей сложного состава удовлетворительные результаты дает использование среднего интегрального показателя поглощения (0,035). При учете фона средний интегральный показатель поглощения, отнесенный к одной группе CH_3 , не зависит от молекулярной массы углеводорода. Поэтому его можно использовать для определения тяжелых нефтепродуктов вплоть до C_{32} .

Определение CH_2 -групп. Исследование спектров большого числа парафиновых и нафтовых углеводородов показало, что поглощение в области $800\text{--}720\text{ см}^{-1}$ вызвано CH_2 -группами нормальных и изопарафинов; кольцевые CH_2 -группы нафтен в этой области спектра не поглощают. Существует зависимость между значением волнового числа максимума полосы поглощения и числом групп CH_2 в линейной цепи парафинового углеводорода. Эта зависимость представлена ниже:

Число CH_2 -групп	1	2	3	4	5	6
Область поглощения, см^{-1}	785–786	743–734	729–726	726–724	724–723	724–722

Все цепи, состоящие более, чем из шести CH_2 -групп, поглощают при одном и том же волновом числе 722 см^{-1} .

Промышленные образцы отдельных фракций нефти содержат углеводороды с различными длинами цепей. По этой причине для количественного определения содержания CH_2 -групп, также как и при определении CH_3 -групп, пользуются средним интегральным коэффициентом поглощения в области спектра $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, рассчитанным на одну CH_2 -группу. Было найдено, что средний показатель поглощения CH_2 -группы парафиновых углеводородов равен $0,0048 \pm 0,0007$ л/г·мм и $0,00500 \pm 0,00125$ л/г·мм — для нафтовых углеводородов.

Для определения концентрации нафтен необходимо знать показатели поглощения CH_2 -групп циклопентанового и циклогексановых колец. С этой целью измеряют оптическую плотность гомологов циклопентана и циклогексана при волновых числах 2962 и 2924 см^{-1} . Пользуясь ранее измеренными показателями поглощения для CH_2 - и CH_3 -групп парафиновых углеводородов на этих частотах и значениями их концентраций, вводят поправки в измеренную оптическую плотность нафтен на присутствие CH_2 - и CH_3 -групп в боковых цепях. Остаточную оптическую плотность используют для определения показателя поглощения при 2962 и 2924 см^{-1} CH_2 -групп в циклопентановом и циклогексановых кольцах и нахождения их концентраций.

Для проведения анализа по полосам поглощения, расположенным в области 3000 см^{-1} , образцы смесей различных углеводов готовят в виде растворов в CCl_4 , а в области спектра ниже 800 см^{-1} используют непосредственно смеси углеводов в нерастворенном состоянии.

13.3. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

13.3.1. ПРИРОДА СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Колебательное движение атомов в молекулах, помимо поглощения квантов ИК-излучения, можно вызвать и косвенным образом, а именно — возмущением электронов. Для этого анализируемое вещество облучается видимым светом или УФ-излучением, волновое число ν_0 которого достаточно сильно отличается от волнового числа ν_A , поглощаемого этим веществом излучения (как в ИК, так и в видимой и в УФ областях спектра). В этом случае взаимодействие света с молекулой приводит к тому, что поперечное поле E световой волны, действуя на подвижные электрические заряды молекулы (электроны), заставляет их периодически смещаться. Вследствие этого в молекуле под действием переменного электрического поля индуцируется электрический дипольный момент P , который периодически изменяется во времени с частотой колебаний световой волны ν_0 . Связь между P и E описывается формулой $P = \alpha \cdot E$, где коэффициент α характеризует способность зарядов молекулы смещаться под действием электрического поля и называется поляризуемостью молекулы. Направления векторов P и E не обязательно совпадают, поскольку молекула может обладать оптической анизотропией (неодинаковым проявлением оптических свойств по разным направлениям).

Поляризуемость молекулы зависит от строения ее электронной оболочки, а соответственно, и от межъядерных расстояний. Поэтому при колебании молекулы ее поляризуемость изменяется, являясь функцией нормальных координат молекулы. Колеблющийся с частотой ν_0 индуцированный молекулярный диполь является источником вторичного излучения, частота которого характеризуется тем же значением ν_0 , что и частота падающего (первичного) излучения. Однако электроны, входящие в структуру молекулы, неодинаково отзываются на электрическое поле падающей волны. Часть электронов образует общую оболочку молекулы. Эти электроны наиболее подвижны. Другие электроны связаны с ядрами атомов, образующими «скелет», или остов, молекулы. Положительно заряженные ядра атомов и связанные непосредственно с ними электроны создают внутреннее электрическое поле молекулы, в котором находится ее внешнее электронное облако. Если молекула совершает некоторое нормальное колебание, то конфигурация расположения ядер изменяется с частотой ν_i этого колебания. Все другие величины, характеризующие свойства молекулы, могут изменяться только с той же частотой. Однако амплитуда изменения характерных для молекулы параметров может быть различной. С аналитической точки зрения наиболее важны две характеристики молекулы: дипольный момент и поляризуемость.

Колебания заряженных остовов атомов могут приводить к изменению дипольного момента молекулы, которым она обладает по своей природе. И обратно: элек-

ромагнитное поле с частотой такого колебания может непосредственно раскачивать остовы атомов и тем самым возбуждать их колебания той же частоты. Возникающее при этом электромагнитное излучение поглощается молекулой. Подобное колебание молекулы проявится в ИК-спектре поглощения. Колебания остовов атомов могут изменять способность внешнего электронного облака молекулы деформироваться под действием электромагнитной волны. Этот процесс проявляется в изменении поляризуемости молекулы во время данного нормального колебания. При этом важна не сама величина поляризуемости, а ее способность к изменениям.

Если на невозмущенную молекулу падает электромагнитная волна большой частоты (видимый или УФ-диапазон), то такая волна не раскачивает непосредственно остовы атомов. Для этого ее частота слишком велика. Она деформирует электронное облако и тем самым влияет на силы взаимодействия атомных остовов. В результате равновесная конфигурация молекулы нарушается, и в ней возбуждаются некоторые нормальные колебания, энергетически связанные с падающей волной. Таким образом происходит сложный процесс взаимодействия атомных остовов молекулы с ее электронной оболочкой, приводящий к явлению комбинационного рассеяния света, то есть к явлению модуляции рассеиваемой электронным облаком световой волны нормальными колебаниями скелета молекулы. В результате в спектре рассеянного света наряду с рэлеевской компонентой ($\nu = \nu_0$), связанной с упругими взаимодействиями, наблюдаются парные линии при $\nu_0 \pm \nu_p$. При этом разность волновых чисел $|\Delta\nu| = \nu_0 - (\nu_0 \pm \nu_p) = \pm \nu_p$ соответствует волновым числам ν_p определенных нормальных колебаний молекулы. Совокупность таких линий составляет спектр комбинационного рассеяния молекулы (рамановский спектр). А в этом спектре наряду с линиями, характеризующимися более низкими волновыми числами ($\nu_0 - \nu_p$), называемыми стоксовыми, появляются существенно более слабые антистоксовы линии ($\nu_0 + \nu_p$), смещенные в коротковолновую область. Они возникают в том случае, когда энергия колебательно-возбужденной молекулы суммируется (см. ниже) с энергией падающей волны. В целом спектр рассеянного излучения выглядит так, как это схематично представлено на рисунке 13.7.

Впервые спектры комбинационного рассеяния (КР) наблюдались в 1928 году одновременно Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом (СССР) на кристаллическом кварце и Раманом (Индия) — в жидкости. С позиций квантовой механики явление КР и, в частности, происхождение антистоксовых компонент спектра, а также факт значительно меньшей их интенсивности можно достаточно просто

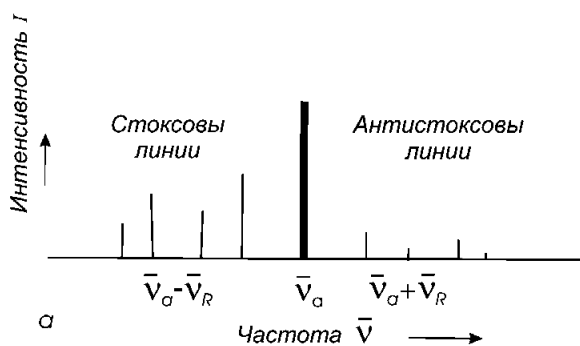


Рис. 13.7

Схема спектра комбинационного рассеяния света

объяснить, пользуясь схемой энергетических уровней некоторой гипотетической молекулы (рис. 13.8). Случаю «а» соответствует переход из невозбужденного электронного состояния E_{30} в возбужденное электронное состояние E_{31} , а также из невозбужденного колебательного состояния $\nu = 0$ в возбужденное колебательное состояние $\nu = 1$. Первый переход соответствует поглощению молекулой кванта света видимого или УФ-диапазона, второй — поглощению небольшого кванта ИК-излучения. При

КР света молекула реально не поглощает квант видимого или УФ-излучения, но «усваивает» его небольшую часть, переходя из одного колебательного состояния в другое. Энергия кванта падающего света $h\nu_0$ может оказаться недостаточной для того, чтобы молекула могла, поглотив его, перейти в возбужденное электронное состояние. Однако он все же способен настолько «сотрясти» электронную оболочку молекулы, что появляется достаточно высокая вероятность изменения ее колебательного состояния. И если при этом в начале процесса молекула находилась в невозбужденном колебательном состоянии с $\nu = 0$, то она переходит в возбужденное колебательное состояние с $\nu = 1$ через некоторое промежуточное высокоэнергетическое колебательное состояние (см. рис. 13.8, случай «б»). Рассеянный при этом квант имеет энергию $h\nu'$, удовлетворяющую равенству: $h\nu' = h\nu_0 - h\nu_k$, где $h\nu_k$ — колебательная энергия E_k молекулы в первом возбужденном колебательном состоянии. Излучение с энергией $h\nu'$ соответствует стоксовым линиям в спектре КР.

Если же молекула в начале процесса находилась в возбужденном колебательном состоянии, то результатом процесса может стать ее переход в невозбужденное состояние (например, переход $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$). Тогда рассеянный квант $h\nu''$ будет больше падающего (в соответствии со схемой на рисунке 13.8, случай «в»): $h\nu'' = h\nu_0 + h\nu_k$.

Второй случай объясняет формирование антистоксовых компонент спектра КР. И так как количества молекул в возбужденных колебательных состояниях невелики и быстро падают (по закону распределения Больцмана) с ростом номера колебательного квантового числа ν , рассмотренная схема объясняет причину значительно меньшей интенсивности антистоксовых компонент по сравнению с интенсивностью стоксовых. Например, на колебательном уровне, частота перехода в который $\nu_k = 1000 \text{ см}^{-1}$, при $T = 300 \text{ К}$ находится лишь 0,7% всех молекул. В то же время основное количество всех молекул находится в невозбужденном состоянии и принимает участие в формировании стоксовых компонент КР.

Рассматривая вопрос об интенсивностях линий спектра КР, необходимо иметь в виду, что линии КР будут обладать не равной нулю интенсивностью лишь в том случае, когда при данном нормальном колебании с частотой ν_i меняется поляризуемость молекулы, то есть способность ее электронного облака к деформациям. При этом для поглощения ИК-излучения с частотой ν_i необходимо, чтобы при нормальном колебании изменялся электрический дипольный момент молекулы. Следовательно, условия, определяющие интенсивность линий в спектрах КР и ИК-спектрах поглощения, различны, что связано со свойствами симметрии соответствующего нормального колебания. Иллюстрацией, объясняющей подобные различия, может служить молекула CO_2 , линейная структура которой представлена на рисунке 13.9.

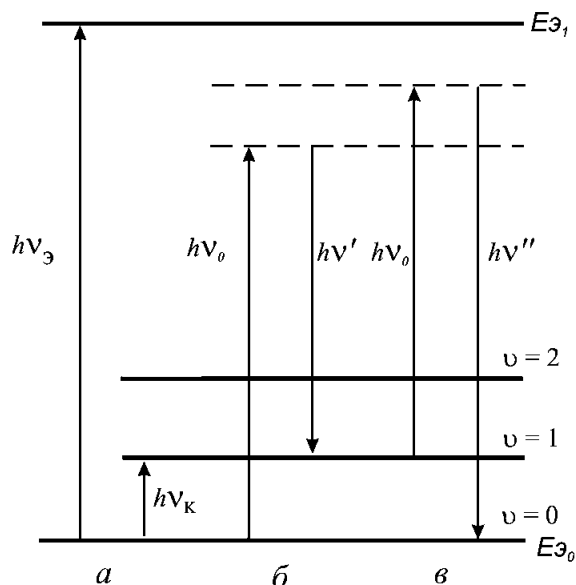


Рис. 13.8

Схема переходов при поглощении и комбинационном рассеянии света

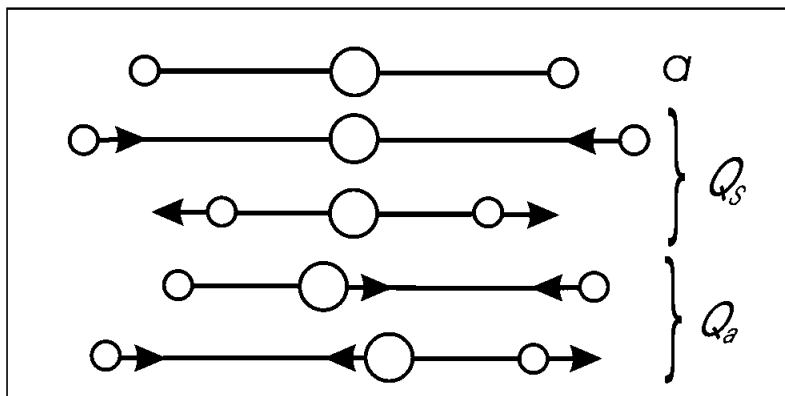


Рис. 13.9

Колебания молекулы CO_2 :
 a — равновесная конфигурация;
 Q_s — симметричные колебания; Q_{as} —
 антисимметричные колебания.

Как видно, эта молекула обладает центром симметрии. В случае симметричных колебаний молекулы ее дипольный момент не меняется: как и в покое молекуле, он остается все время равным нулю. Поляризуемость же молекулы при симметричных колебаниях существенно изменяется, так как меняется расстояние между ядрами, что, в свою очередь, изменяет способность электронного облака молекулы деформироваться под действием электрического поля волны. Таким образом, симметричные относительно центра симметрии колебания активны в спектрах КР и неактивны в ИК-спектрах поглощения. Если же колебание антисимметрично относительно центра симметрии, то при таком колебании форма молекул искажается, и молекула приобретает электрический дипольный момент, меняющийся в процессе колебания. Поляризуемость при таком колебании не меняется, поэтому оно неактивно в спектре КР и активно в ИК-спектре. Таким образом, при наличии в молекуле центра симметрии колебания, разрешенные в спектре КР, запрещены в ИК-спектрах, и наоборот. Это правило носит название альтернативного запрета (см. табл. 13.5).

Оно свидетельствует о том, что метод КР нельзя рассматривать как универсальный или, наоборот, как альтернативный методу абсорбционной ИК-спектрометрии. Напротив, эти два метода дополняют друг друга и их совместное использование позволяет получать более полную информацию о молекулах.

Упрощенные формулы для оценки интенсивности линий КР, рассеиваемой в полный телесный угол Ω молекулами в 1 см^3 за 1 с, для стоксовой компоненты имеют вид:

$$I_c = KI_0\sigma N[1 - \exp(-E_i/kT)],$$

а для антистоксовой компоненты —

$$I_a = KI_0\sigma N[\exp(E_i/kT) - 1]^{-1},$$

где K — константа; I_0 — интенсивность падающего излучения; σ — сечение рассеяния; N — число рассеивающих частиц в 1 см^3 ; E_i — энергия колебательно-вращательного i -го уровня; k — постоянная Больцмана; T — температура, К.

Из приведенных формул следует, что интенсивность линий в спектре КР прямопропорциональна интенсивности падающего излучения, концентрации рассеивающих частиц и сечению рассеяния, упрощенная формула для оценки величин которого имеет вид: $\sigma = a(\nu_0 - \Delta\nu)^4$, где a — константа, учитывающая вырождение нормального колебания, амплитуду нулевых колебаний и характер поляризуемости молекулы. Из последнего выражения следует, что в аналитическом плане в качестве возмущающего выгодно использовать коротковолновое излучение. Последний эффект, обеспечивающий возможность повышения интенсивности

Нормальные колебания молекулы CO_2

Тип колебания	Обозначение	Активность молекулы CO_2 в спектрах		Волновое число, см^{-1}
	ν^{as}	Активна	Неактивна	2348
	ν^s	Неактивна	Активна	$\left. \begin{matrix} 1388 \\ 1255 \end{matrix} \right\} \nu^{as} + 2\delta$
	$\delta \left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} e$	Активна	Неактивна	667

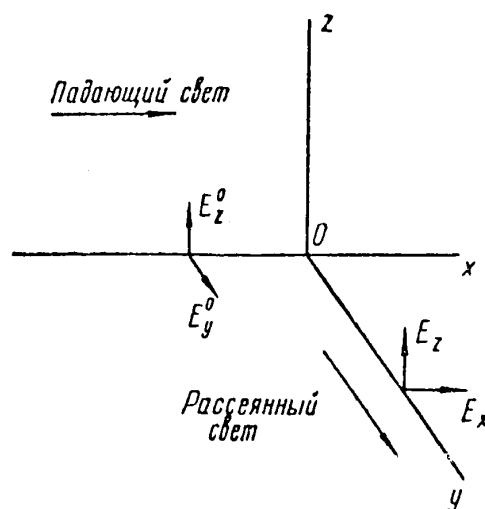
$\oplus \ominus$ — колебательное движение соответственно вверх и вниз относительно плоскости чертежа. Два значения волнового числа ν^{as} объясняются взаимодействием основного колебания с частотой ν^{as} и первым обертоном частоты 2Δ .

рассеянного излучения, имеет первостепенное значение при аналитическом применении явления КР света, так как интенсивность линий КР составляет 10^{-8} – 10^{-7} , а в лучшем случае 10^{-6} – 10^{-5} от интенсивности падающего излучения.

Наиболее важными в аналитическом отношении параметрами линий спектра КР являются: их положение в спектре (волновые числа), интенсивность и состояние поляризации. Кроме того, немаловажной характеристикой линий КР являются параметры их контуров распределения интенсивности (форма и ширина линий). Последние связаны с особенностями состояния поляризации рассеянного излучения на молекулах, обладающих оптической анизотропией. В этом случае, как указывалось выше, направления векторов P и E не совпадают. Наиболее существенной особенностью состояния поляризации рассеянной волны является то, что в электрическом поле рассеянного излучения появляется компонента, перпендикулярная плоскости, в которой лежит вектор E падающей волны и направление наблюдения n (рис. 13.10), то есть имеет место деполяризация света. Последняя характеризуется отношением $I_y/I_x = \rho$, называемым степенью деполяризации рассеянного света. Эта величина является важной характеристикой конкретной линии спектра КР. Для измерения степени деполяризации необходимо последовательно измерить интенсивности I_y и I_x и определить их отношение. Существуют различные способы измерения этой величины. Величины степени деполяризации для линейно-поляризованного и естественного света близки для твердых веществ и заметно различны — для жидкостей и газов. Эти различия обусловлены беспорядочной ориентацией молекул в жидкостях и газах, вследствие чего интенсивность и степень деполяризации представляют собой результат усреднения этих величин по всем возможным ориентациям молекул.

Рис. 13.10

Составляющие электрического вектора электромагнитной волны в рассеянном свете



13.3.2. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СРЕДСТВА СПЕКТРОСКОПИИ КР

Особенности аналитической техники в спектроскопии КР. Все особенности используемой техники измерений в спектрах КР определяются двумя обстоятельствами. Во-первых, это чрезвычайно низкая интенсивность спектров КР и наличие очень интенсивной линии рэлеевского рассеяния. Во-вторых, довольно узкий интервал частот ($\Delta\nu$), в котором сосредоточен весь спектр КР ($\sim 2000 \text{ см}^{-1}$), имеющий аналитическую значимость. С учетом низкой интенсивности спектров КР, они возбуждаются наиболее интенсивными линиями классических источников света (таких, например, как ртутная лампа) или излучением лазера. При использовании классических источников света необходимо обеспечивать хорошее освещение рассеивающего объекта. С этой целью в аналитических системах применяются специальные осветительные устройства различных типов. С учетом того, что линии рассеяния гораздо шире, чем линии эмиссии, а также того, что в спектре КР имеет место довольно плотное расположение линий, для лучшего разрешения спектров необходимо применять спектральные приборы с достаточно высокой угловой и линейной дисперсией, а также большой светосилы.

Общая схема спектрометра КР. Принципиальная схема установки для наблюдения КР света представлена на рисунке 13.11.

От источника 1 на исследуемый или анализируемый образец 2 направляется монохроматическое излучение. Сосуд с исследуемым веществом имеет с одной стороны плоское стеклянное окошко, через которое регистрируется аналитический сигнал, а с другой стороны заканчивается рогом, который покрывается черным лаком для снижения «паразитного» рассеяния света. Рассеянный свет через линзу 3 отбирается под прямым углом к направлению падающего излучения в спектральный прибор. Используются как однолучевые, так и двухлучевые системы. В однолучевых приборах рассеянный свет проходит через монохроматор и попадает на фотоумножитель. Далее этот сигнал подается в блок обработки и измерения. В двухлучевых приборах регистрируют отношение интенсивностей линий КР к интенсивности света источника сравнения. Блок-схема двухлучевой системы приведена на рисунке 13.12.

Свет, рассеянный анализируемым веществом, находящимся в кювете К (путь 1—1—1—1), направляется с помощью конденсорной линзы L_1 на входную щель Π_1 монохроматора М. Перед щелью помещается диск модулятора П. Свет пучка сравнения (путь 2—2—2—2) непосредственно от источника возбуждения И проходит через оптический клин ОК и направляется на щель Π_2 . Линза L_2 используется как конденсорная для проектирования изображения источника И на щель Π_2 . Пучок сравнения модулируется в противофазе с основным пучком. Измеряемый пучок света из выходной щели Π_2 монохроматора направляется на фотоумножитель

(ФЭУ). Пучок сравнения, минуя монохроматор, попадает на тот же ФЭУ. Возбуждающая линия в этом пучке выделяется фильтром Ф. Полученный электрический сигнал усиливается предварительным усилителем ПУ и основным селективным усилителем У, настроенным на частоту модуляции. Далее свет идет на синхронный детектор. Опорный сигнал для детектора берется

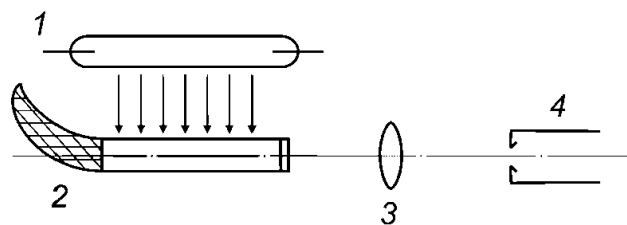


Рис. 13.11

Схема установки для наблюдения комбинационного рассеяния света

Появился специальный термин «лазерная спектроскопия КР». Этот термин не совсем точен, так как в развитии этого направления параллельно с применением лазеров как источников возбуждающего излучения происходило значительное усовершенствование спектральной аппаратуры и приемников излучения. Но, тем не менее, именно лазеры дали мощный толчок для развития этого направления метода. Лазер как будто специально создан для возбуждения спектров КР света, настолько в нем удачно сочетаются все положительные свойства, необходимые для такого источника. В излучении лазера имеется небольшое число линий (часто — всего одна), причем паразитный сплошной фон весьма слаб. Линии имеют большую интенсивность при малой собственной спектральной ширине. Из лазера излучение выходит почти параллельным пучком. Благодаря этому световым пучком легко управлять: передавать при помощи плоских зеркал на большие расстояния по ломаному пути, а затем концентрировать внутри небольшого объема рассеивающего вещества при помощи линзы. Схемы установки для спектрометрии КР с применением лазеров представлены на рисунке 13.13.

Применение лазеров, кроме того, позволило значительно снизить количество вещества, необходимого для выполнения анализа. При применении несложной стандартной вспомогательной аппаратуры удается получать спектры КР жидкостей и кристаллов при пробе массой порядка 10^{-3} г. Благодаря этому стали доступны для анализа трудные для синтеза, а также редкие природные вещества. Большая мощность лазерного возбуждающего излучения позволила значительно сократить время получения спектров.

Применение лазеров значительно облегчило и измерение спектров КР как при низких, так и при высоких температурах рассеивающего вещества. В зависимости от решаемой аналитической задачи образец может быть помещен в криостат или печь. В любое из этих устройств достаточно легко ввести луч лазера. Рассеянный свет выходит через специальное окно. При помощи сравнительно несложной аппаратуры удается получать спектры КР в интервале температур от 4,2 К (температура жидкого гелия) до 1000°C . Такие измерения в условиях вариации температуры представляют интерес при изучении фазовых состояний и переходов между ними в кристаллах.

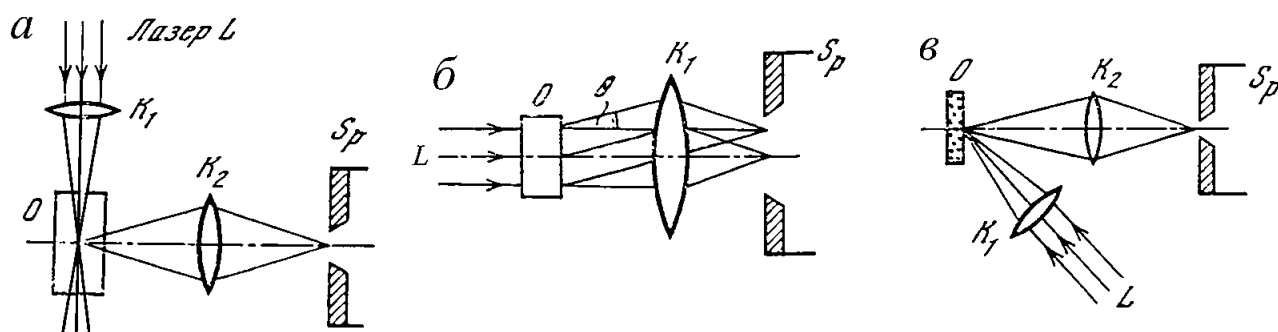


Рис. 13.13

Схемы установок для получения спектров комбинационного рассеяния света с использованием лазеров:

a — прозрачный объект (жидкость или кристалл), наблюдение под углом 90° к падающему пучку; *б* — прозрачный объект (кристалл), наблюдение на просвет; *в* — порошок, наблюдение отражения света; K_1, K_2 — конденсорные линзы; O — образцы; S_p — щель спектрального прибора; L — пучок лазерного излучения.

13.3.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СПЕКТРОМЕТРИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Особенности пробоподготовки. Качество спектров КР анализируемого образца во многом зависит от того, насколько тщательно проба подготовлена для анализа, и в первую очередь от того, насколько хорошо она очищена от мешающих примесей. В частности, при анализе жидкостей на присутствующих в ней взвешях будет происходить рэлеевское рассеяние, и в спектре появится непрерывный фон, интенсивность которого может быть достаточной для маскировки спектра КР. Причиной сильного фона может стать и флуоресценция ничтожно малых количеств примесей. В первом случае приходится использовать методы предварительной фильтрации с использованием фильтров с минимальным размером пор. Во втором — прибегать к сорбционным или экстракционным методам очистки, выбор которых определяется спецификой примесных компонентов.

Качественный анализ. Порядок операций: получение спектра; измерение положения линий по линейной шкале и определение их частот; расшифровка спектра, то есть отнесение найденных в спектре линий к тем или иным индивидуальным веществам (ИВ), присутствие которых из априорных соображений можно ожидать в анализируемом образце. Спектры КР света известных ИВ имеются в виде табличных данных по классам соединений в специальных справочных изданиях и компьютерных базах данных. Для качественного анализа недостаточно идентифицировать одну-две линии соединения. Критерием надежной идентификации может служить совпадение нескольких линий по частотам и соотношениям их интенсивностей с линиями в спектрах ИВ. Некоторое несовпадение может быть вызвано как погрешностью измерений спектра, так и возможной неточностью справочных табличных данных по частотам в спектре ИВ.

Анализ по спектрам КР отличается высокой селективностью. Так, например, по спектрам КР можно отличить поворотные изомеры парафиновых углеводородов, которые существуют всегда вместе и относительное содержание которых зависит от температуры. Хорошо выявляется также и таутомерия. Например, в КР спектре этилацетоацетата наблюдаются две характерные частоты: 1632 см^{-1} и 1725 см^{-1} , соответствующие его кето- и энольной формам. При этом первая частота отвечает колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ и относится к энольной форме молекулы, а вторая — колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ и характеризует кетоформу молекулы. Наличие указанных частот позволяет качественно отличать две формы молекулы, а по относительной интенсивности наблюдаемых линий судить об относительной концентрации двух таутомеров.

Количественный анализ. В основе количественного анализа смесей ИВ по спектрам КР лежат общие для спектральных методов положения:

- › интенсивность линий спектра КР данного компонента смеси пропорциональна числу молекул этого компонента в анализируемом объеме пробы;
- › интенсивность линий спектра КР данного компонента смеси не зависит от присутствия других компонентов.

Поскольку КР является некогерентным излучением, в случае неполярных молекул имеет место пропорциональная зависимость интенсивности рассеянного света от числа рассеивающих частиц в единице объема анализируемого вещества: $I = kC$, где k — обобщенный коэффициент пропорциональности, C — концентрация рассеивающих молекул. С учетом этой зависимости метод оказывается наиболее удобным для определения концентраций углеводородных жидкостей. В этом случае концентрация того или иного углеводорода в смеси может быть определена

исходя из измерений интенсивностей линий этого углеводорода в анализируемой смеси, и в чистом веществе при условии одинакового рассеивающего объема. Определение концентрации того или иного компонента смеси проводится по формуле: $C = (I_k \rho / I_0 \rho_c) \cdot 100$, где I_k — интенсивность линии КР в анализируемой смеси; I_0 — интенсивность той же линии в чистом анализе (или табличное значение ее интенсивности); ρ_c — плотность смеси; ρ — плотность анализа, которому принадлежит измеряемая линия.

Во многих случаях вследствие межмолекулярного взаимодействия не только нарушается пропорциональность связи между интенсивностью и концентрацией, но изменяется положение комбинационных линий. Например, в жидкостях с водородной связью линия связи ОН является довольно размытой, ее полуширина и положение зависят от температуры, наличия ионов и полярных молекул в растворе и др.

Большое значение как для качественного, так и для количественного молекулярного анализа смесей органических веществ имеют характеристические частоты. По присутствию характеристической частоты в спектре можно сделать заключение о том, что в компонентах смеси присутствует определенная группа атомов. Это имеет значение как для установления строения молекул, так и для количественного определения группы соединений, имеющих одинаковую характеристическую частоту. Измеряя интенсивность линии в спектре КР, которая соответствует характеристической частоте, можно установить содержание группы веществ (соединений, имеющих данную связь). Например, по интенсивности линии с частотой 1640 см^{-1} двойной связи $\text{C}=\text{C}$ удастся определять содержание алкенов в жидком моторном топливе:

Соединение	Характеристическая частота, см^{-1}
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1620
$\text{H}_3\text{CHC}=\text{CH}_2$	1647
$\text{RHC}=\text{CH}_2$	1642
$\text{H}_3\text{HC}=\text{CHR}$	1658

Свою специфику анализ по спектрам КР имеет в приложении к газообразным объектам. Эта специфика связана с низкой концентрацией светорассеивающих частиц. Поэтому в «долазерную» эпоху анализ газовой (паровой) фазы был связан со значительными трудностями из-за низкой интенсивности аналитических спектров КР света. Времена экспозиции составляли многие часы и даже десятки часов. И только появление лазерных источников излучения большой интенсивности открыло возможность использования спектров КР в анализе газов и паров. В практике газового анализа регистрируемые спектры КР представляют собой совокупность линий, образующих отдельные полосы, обусловленные переходами между колебательно-вращательными уровнями основного электронного состояния молекулы. Ширина полос не превышает 3 см^{-1} (что в видимой области спектра составляет $\sim 0,1 \text{ нм}$) и увеличивается при повышении давления или температуры газа. В качестве аналитической выбирают наиболее интенсивную стоксову компоненту в спектре КР, образующуюся при переходе на первый возбужденный колебательный уровень ($\nu = 1$) рассеивающей молекулы газа. Информацию о концентрации аналитических частиц в газовой смеси можно получить двумя способами: традиционным приемом построения градуировочного графика по стандартным газовым смесям или используя расчетную методику на основа-

нии справочных данных относительных сечений рассеяния молекул основного компонента и примесей.

Еще одним свидетельством высокой селективности спектров КР является проявление в них изотопных эффектов, то есть различий для изотопов одного и того же элемента. Различие в энергиях колебательно-вращательных уровней изотопных молекул приводит к смещению линий в спектрах КР, что в принципе позволяет использовать метод КР света для анализа изотопного состава газов. Наибольшие возможности для изотопного анализа открывают вращательные спектры КР. Так, изотопный анализ водорода, азота и кислорода проводится при возбуждении КР излучением Ar^+ -лазера ($\lambda_0 = 488 \text{ нм}$). Регистрируются относительные интенсивности вращательных компонент спектров рассеяния.

Исследование структуры молекул. Несмотря на появление целого ряда аналитических приложений, спектрометрия КР преимущественно остается исследовательским методом. В целом колебательные спектры характеризуются рядом признаков, которые определяются внутренними свойствами молекул и особенностями межмолекулярного взаимодействия. К таким признакам (свойствам) относятся:

- › число линий колебательного спектра и значения их частот;
- › поляризация линий комбинационного рассеяния;
- › контур линий и их интенсивность;
- › зависимость свойств спектров от температуры исследуемого вещества, агрегатного состояния, типа растворителя и др.

Уже само число наблюдаемых линий в спектре указывает на большую или меньшую сложность молекулы. Наиболее простые молекулы, содержащие небольшое число атомов, дают спектры КР с небольшим числом линий. Многоатомным молекулам соответствуют довольно сложные спектры. Частоты наблюдаемых линий в ряде случаев позволяют обнаруживать отдельные связи и даже группы атомов в молекулах.

Изучение поляризации линий КР позволяет делать выводы о симметрии молекул, а также о характере их колебаний. Контур спектральных линий зависят как от характера внутримолекулярных колебаний, так и от силы межмолекулярного взаимодействия. Влияние температуры или типа растворителя приводит к изменению межмолекулярных сил связей, что отражается на ширине и интенсивности наблюдаемых полос.

О характере информации, получаемой из спектров КР для относительно простых молекул, можно судить на примере спектров молекулы воды. Водяные пары имеют очень сильные полосы поглощения на частотах 1595, 3651 и 3755 см^{-1} . С другой стороны, в комбинационном спектре паров воды наблюдается поляризованная и интенсивная линия с частотой 3654 см^{-1} . Она соответствует симметричному колебанию молекулы H_2O . Тот факт, что эта частота наблюдается и в спектре комбинационного рассеяния ($\nu_s = 3651 \text{ см}^{-1}$), свидетельствует о нарушении альтернативного запрета и, таким образом, об «изогнутости» молекулы $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Антисимметричное колебание имеет частоту $\nu_{as} = 3755,8 \text{ см}^{-1}$ (в спектре КР не проявляется) и деформационное $\delta_s = 1595 \text{ см}^{-1}$. На основании наблюдаемых частот можно вычислить угол между связями (он равен 120°).

В случае структурного анализа многоатомных молекул методы ИК-абсорбционной и КР-спектроскопии взаимно дополняют друг друга. Например, сопоставление частот ИК- и КР-спектров паров бензола (табл. 13.6) показывает, что молекула имеет центр симметрии (выполняется альтернативный запрет).

Параметры ИК-спектра и спектр КР бензола (C_6H_6); частота — в $см^{-1}$. (Обозначения: с. — сильная линия; о.с. — очень сильная линия; сл. — слабая линия; о.сл. — очень слабая линия; ср. — линия средней интенсивности; отс. — отсутствует в спектре).

ИК-спектр	КР-спектр
Отс.	404 (о.сл.)
Отс.	6056 (ср.)
671 (с.)	Отс.
Отс.	848,9 (сл.)
Отс.	991,1 (о.с.)
1037 (с.)	Отс.
Отс.	1178 (с.)
1485 (с.)	Отс.
Отс.	1574,8 (ср.)
Отс.	1606,4 (ср.)
Отс.	3061,9 (о.с.)
3099 (с.)	Отс.

В спектрах КР собственные частоты считаются характеристическими, если их значения остаются практически неизменными для большого числа молекул независимо от наличия в них других связей и групп атомов. Характеристические частоты наиболее важных структурных групп в спектрах КР приведены в таблице 13.7.

Понятие характеристичности колебаний является в определенной степени условным и имеет свои границы применимости. В некоторых случаях замена атома в молекуле приводит к настолько существенному перераспределению амплитуд нормального колебания, что понятие характеристичности теряет свой смысл, и уже невозможно по определенной частоте судить о присутствии того или иного структурного элемента в молекуле. Причиной такого изменения формы колебания является взаимодействие между колебаниями, которое оказывается тем большим, чем меньше отличаются частоты колебаний до замены и после замены атома. В данном случае основную роль во взаимодействии играет явление механического резонанса. Учитывая отмеченные ограничения в характеристичности полос в КР-спектрах, для обеспечения максимально высокой достоверности выводов необходимо использование не только колебательных спектров, но и других методов физико-химического анализа, в частности уже отмечавшееся параллельное использование ИК- и КР-спектров.

13.4. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

13.4.1. ПРОЦЕССЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Характеристические свойства молекул, проявляемые в способности поглощать кванты ЭМИ в ИК области спектра, лежат в основе еще двух групп аналитических методов. В разделе 13.2 рассмотрен вариант абсорбционной ИК-спектрометрии,

Характеристические частоты (см⁻¹) различных групп атомов в спектрах КР

Группа	Валентное колебание	Группа	Валентное колебание	Группа	Валентное колебание
	3300		2050		700
	3020		1650		1100
	2960		900		1000
	3680		1100		1450
	2570		650		1450
	3350		560		300
	1700		500		—
	2100		—		—

в которой аналитическими сигналами являются абсорбционные спектры и величина пропускания. В то же время, как уже отмечалось выше, возможен вариант получения аналитической информации из наблюдений за процессами абсорбции ИК-излучения при измерении в качестве аналитического сигнала количества тепловой энергии, поглощенной аналитами в результате безызлучательных переходов в молекулах, поглотивших кванты света.

Методы последней группы объединяются общим понятием «оптокалориметрические». Эти методы дополняют обычную классическую калориметрию с применением прямых измерений количества тепла или температуры (см. гл. 5) и оптотермическую калориметрию — оптоакустические методы и методы, основанные на регистрации влияния термического воздействия на оптические характеристики (например, показатель преломления) аналитов (метод тепловой линзы). При этом измерение в качестве аналитического сигнала поглощенного излучения проводится при нулевом фоне, практически при таком же соотношении сигнал/шум, как в случае флуоресценции. Энергия, поглощенная молекулой, либо переизлучается, либо превращается в тепло, выделяющееся в окружающую среду, например, в растворитель.

Использованию калориметрии для измерения количества поглощенной энергии излучения до недавнего времени мешало отсутствие достаточно интенсивного потока фотонов для достижения ощутимого изменения температуры поглощающей среды. Появление лазеров устранило это препятствие. Тем не менее, до сих пор известно всего несколько примеров использования стандартной, или термопарной, калориметрии для измерения поглощения растворов и тем более газов, хотя такой подход получил широкое распространение для измерения поглощения твердых веществ. Эпитет «термопарная» в данном случае говорит о калориметрии с наиболее простым и доступным способом регистрации количества выделившегося тепла.

Главная трудность состоит в том, что для достижения измеримого изменения температуры требуются относительно большие времена регистрации аналитического сигнала. Другая трудность состоит в том, что невозможно отличить селективное поглощение от поглощения рассеянного в поглощающем растворе излучения. Кроме того, большинство лазеров с высокой средней мощностью не обладают достаточно широким диапазоном перестройки для получения полос излучения, максимально адекватных наиболее распространенным аналитам. Эти причины препятствуют широкому использованию термопарной калориметрии для ИК-спектрофотометрических измерений.

Большее внимание привлекли две другие группы методов регистрации постэффектов поглощения ИК-излучения растворами и газами. Первая из них использует модулированное или импульсное облучение анализируемого образца с акустической регистрацией термически индуцированного расширения жидкости или газа. Методы этой группы объединяются общим понятием фотоакустической или оптоакустической спектрометрии.

Вторая группа методов в качестве аналитического сигнала использует термически индуцированное изменение показателя преломления и имеет несколько разновидностей по способу его регистрации. Сюда относятся тепловые линзы, фотоотклонение, интерферометрия и др. Во второй группе одним из первых появился и получил наибольшее распространение метод тепловой линзы.

13.4.2. ОПТОАКУСТИЧЕСКАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ (ОАК)

Оптоакустический эффект и его аналитическая информативность.

Оптоакустический эффект — это генерация акустических волн вследствие поглощения модулированных электромагнитных волн. Этот эффект открыт Беллом еще в XIX столетии. Он довольно слабый (в энергию акустических колебаний преобразуется менее 10^{-6} энергии поглощенного света). В связи с этим он вскоре был практически забыт. Интерес к нему возродился только в 1950-х гг., когда были разработаны и стали доступны мощные источники света — дуговые лампы, а затем и лазеры, а также были разработаны высокочувствительные детекторы звуковых сигналов (микрофоны, гидрофоны, тонкопленочные пьезоэлектрические датчики и т. п.).

ОАК оказался одним из наиболее чувствительных, пригодных для спектроскопических исследований и анализа, методов как для газовых, так и для конденсированных сред. Он нашел множество уникальных применений: например, в спектроскопических исследованиях непрозрачных и порошкообразных веществ, в изучении процессов преобразования энергии, а также в целях получения изображений подповерхностной структуры твердого вещества без разрушения образца. Наибольшее распространение ОА-метод получил в газовом анализе, обеспечивая достижение весьма низких пределов обнаружения. Так, при использовании инфракрасного излучения лазера он позволяет обнаруживать метан в азоте при концентрации $\sim 10^{-6}\%$ мол.

Основные элементы аналитической системы для ОАК-анализа газов включают источник света, ОАК-ячейку с датчиком, средство модуляции либо световой волны (например, прерывание луча внешним модулятором или обеспечение пульсации лазерного излучения), либо поглощения исследуемым образцом. В ОАК-анализаторах применяются источники света двух типов. Первый включает в себя дуговые лампы, лампы накаливания и глобары. Эти источники до сих пор используют потому, что они дешевы, обычно компактны, надежны и перекрывают широкий спектральный диапазон от УФ до дальней ИК области. Однако они обладают рядом недостатков, включающих низкую спектральную яркость, неспособность работать в режиме быстрой модуляции или быстрого включения и необходимость в использовании внешнего спектрального селектирующего устройства (монокроматора). Второй тип источников света — это лазеры, излучение которых обладает высокой спектральной яркостью и направленностью, без труда может быть модулировано находящимися как вне, так и внутри резонатора устройствами, характеризуется узким контуром спектральных линий, что избавляет от неизбежных потерь энергии при прохождении света через монокроматор. К недостаткам лазеров относится большая стоимость и ограниченная область перестройки.

В ОАК-ячейке для газового анализа поглощенная молекулами энергия расходуется, во-первых, на нагрев газа и стенок кюветы в процессах безызлучательного девозбуждения. Во-вторых, на излучение новых фотонов с энергией $h\nu_k$ (флуоресценцию). И, в-третьих, на протекание различных фотохимических процессов, например, фотодиссоциации или фотоионизации. Из перечисленных каналов девозбуждения (релаксации) только один — безызлучательная релаксация в объеме газа за счет межмолекулярных столкновений — приводит к преобразованию поглощенной энергии падающего или зондирующего излучения в теплоту газа. В связи с этим необходимо создать условия, в которых время $\tau_{\text{вр-кол}}$ преобразования поглощенной энергии по этому каналу было бы много меньше времени релаксации

поглощенной энергии на стенках кюветы $\tau_{\text{ст}}$ или за счет флуоресценции $\tau_{\text{фл}}$. Уменьшение числа возбужденных молекул за счет фотохимических процессов имеет существенное значение лишь при поглощении излучения в УФ, в некоторых случаях — в видимой, областях спектра и обычно не принимается во внимание.

Соотношение времен безызлучательной релаксации $\tau_{\text{вр-кол}}$ и $\tau_{\text{ст}}$ зависит от давления газа и размеров кюветы. Они сравнимы при давлениях 0,06–0,8 кПа и диаметре кюветы 1 см. При больших давлениях $\tau_{\text{вр-кол}}$ значительно меньше $\tau_{\text{ст}}$. Так, при давлении в кювете порядка атмосферного $\tau_{\text{вр-кол}} \approx (10^{-5} - 10^{-9})$ с, а $\tau_{\text{ст}} \approx (1 - 10^{-2})$ с. Для увеличения эффективности преобразования поглощенной энергии в теплоту иногда используют разбавление смеси газом, эффективно тушащим возбужденные состояния поглощающих молекул, что позволяет уменьшить $\tau_{\text{вр-кол}}$. Положительный эффект также достигается при фокусировании излучения, что при малых вместимостях кювет позволяет заметно увеличить $\tau_{\text{ст}}$. Третьим каналом расхода поглощенной молекулами энергии — флуоресценцией можно пренебречь, так как для большинства молекулярных газов в ИК-области спектра $\tau_{\text{фл}} \approx (10^{-4} - 10^{-7})$ с.

Выше перечислены первичные процессы и явления, положенные в основу ОА-преобразования энергии зондирующего излучения в теплоту газовой среды. Вторичными процессами являются возникновение акустических колебаний в газе и преобразование их энергии в электрический сигнал. Разогрев газа в зоне облучения, обусловленный увеличением кинетической энергии молекул газа, приводит к повышению давления в этой зоне с последующим распространением этой энергии в виде волны по всему объему кюветы. Амплитуда и частота возникновения таких колебаний в кювете определяется теплодинамическими параметрами газа, интенсивностью и частотой зондирующего излучения. Кроме того, амплитуда колебаний может усиливаться за счет резонансных эффектов в кювете. Колебания давления газа в кювете преобразуются в электрический сигнал с помощью специального датчика, чувствительным элементом которого является эластичная мембрана. Деформация мембраны при воздействии на нее акустических волн с помощью устройств различного типа преобразуется в электрический сигнал.

Таким образом, ОА-эффект является сложным, многостадийным процессом поглощения и преобразования энергии зондирующего излучения в электрический сигнал, эффективность которого характеризуется коэффициентом чувствительности α и зависит от многих параметров (давления и природы газа, особенностей конструкции и материала кюветы, интенсивности и частоты модуляции излучения, параметров используемых микрофонов). Зависимость между величиной измеряемого сигнала U и концентрацией C_x определяемого компонента газовой смеси выражается формулой: $C_x = U/\alpha$. Величина α для каждого конкретного ОА-спектрометра определяется экспериментально с помощью различных градуировочных процедур (например, по стандартным смесям или по поглощению на полосах, интенсивность, форма и спектральный коэффициент поглощения которых заранее известны).

Техника ОАК. Существующие в настоящее время ОА-спектрометры можно разделить на две группы — недисперсионные и лазерные. Принципиальным отличием ОА-методов, используемых в этих приборах, является применение различных источников излучения. В случае недисперсионных (некогерентных) используются источники, излучающие в широкой области спектра и обладающие относительно малой спектральной мощностью излучения; в лазерных (когерентных) — излучающие в узкой области спектра и имеющие большую спектральную мощность.

Излучение в недисперсионных ОА-системах создается тепловыми или газоразрядными источниками. В большинстве таких систем в настоящее время используют тепловые источники — нагретую до 973–1173 К нихромовую проволоку в виде цилиндра диаметром 3 и высотой 4 мм. Мощность и спектральные характеристики излучения таких источников приближаются к излучению абсолютно черного тела, нагретого до указанных выше температур. Источником излучения может служить и штифт Нернста с максимумом излучения в ИК области спектра ($\lambda \approx 4,3$ мкм). Излучение модулируется с помощью обтюратора, прерывающего с заданной частотой поток излучения в рабочей кювете. Тепловые источники излучения характеризуются малым потреблением энергии (несколько Вт), стабильностью и простотой эксплуатации. Еще одним специфическим источником излучения является СВЧ-полупроводниковый генератор — источник излучения в субмиллиметровом диапазоне; излучение в этом случае модулируется путем изменения напряжения на СВЧ-генераторе.

Применение лазеров в ОА-методе началось с 1968 года. В настоящее время в качестве источников излучения используют непрерывные и импульсные лазеры различных типов, генерирующие излучение в ИК области спектра. В лазерных ОА-системах селективность определяется монохроматичностью зондирующего излучения и возможностью настройки его на максимум линии или полосы поглощения определяемого компонента газовой смеси. В недисперсионных ОА-системах селективность достигается путем использования как избирательных ОА-приемников (ОАП) излучения, заполненных определяемым газом и регистрирующих, соответственно, излучение только в области поглощения молекул газа, так и элементами предварительной селекции зондирующего излучения — фильтрами. Большая спектральная мощность лазерного излучения и возможность прямого детектирования поглощенной энергии в рабочей абсорбционной кювете позволяет достигать в лазерном варианте ОА-метода значительно большей чувствительности по примесным компонентам газовой среды, нежели в его недисперсионном варианте.

Недисперсионный и лазерный варианты ОА-метода предъявляют различные требования к абсорбционным кюветам и ОА-приемникам. Возможность прямого детектирования поглощающего газа в абсорбционной ячейке с лазерным зондированием позволяет совместить ее в единой конструкции с микрофонным ОА-датчиком, которую иногда называют спектрофоном.

В ОА-системе недисперсионного типа кювета представляет собой металлический или стеклянный цилиндр, торцевые окошки которого изготовлены из материала, пропускающего зондирующее излучение. Чаще всего это: синтетический сапфир, пропускающий излучение от 0,25 до 5 мкм; фторид бария — от 0,2 до 12 мкм; кварцевое стекло — от 0,2 до 2,5 мкм; флюорит — до 8 мкм. При работе в далекой ИК-области (до 20–30 мкм) окошки изготавливают из хлорида серебра. Конструкция кюветы обычно предусматривает возможность организации потока анализируемого газа, а в некоторых случаях — и изменения толщины его поглощающего слоя. Оптикоакустический приемник представляет собой двухкамерную кювету с прозрачным торцевым окошком. Лучеприемную камеру заполняют определяемым газом или его смесью с непоглощающим излучение газом (азотом или другим инертным газом). Оптикоакустический датчик — это плоский конденсаторный микрофон с эластичной металлической мембраной и неподвижным электродом. Пространство лучеприемной камеры через капилляр соединено с камерой конденсатора, что

обеспечивает компенсацию медленных изменений температуры и давления газа, заполняющего ОА-приемник.

В лазерном варианте ОА-системы наибольшее распространение получили однокамерные цилиндрические абсорбционные кюветы, конструктивно совмещенные с микрофонным датчиком акустических колебаний. Используются спектрофоны как резонансного, так и нерезонансного типов, с одно- и многократным прохождением через них зондирующего излучения. Резонансный спектрофон представляет собой камеру, в которой генерируется стоячая акустическая волна при совпадении частоты модуляции излучения с частотой собственных колебаний резонатора. Возникающий при этом акустический резонанс усиливает измеряемый ОА-сигнал. В качестве ОА-датчиков в спектрофонах чаще всего используют конденсаторные или электретные микрофоны цилиндрической или плоской конфигурации. Чувствительным элементом в электретном микрофоне является специальная пленка, изготавливаемая из электрически поляризующегося материала (полимерной пленки или керамики). В другом варианте конструкции ОА-датчики преобразуют энергию акустических колебаний в электрический сигнал за счет изменения емкости конденсатора, образованного мембраной и неподвижным электродом. Другой принцип, положенный в основу работы ОА-датчика, состоит в том, что лазерный луч от зеркальной мембраны направляется на фотосопротивление. В этом случае преобразование энергии акустических колебаний происходит за счет изменения освещенности фотосопротивления при деформациях мембраны. Такой подход обеспечивает максимально высокую чувствительность измерений.

Специфика общих схем ОА-газоанализаторов также определяется источниками излучения.

Используются два основных варианта недисперсионных ОА-систем: одноканальные и двухканальные (рис. 13.14). В первом (рис. 13.14а) излучение от источника света 1, модулированное обтюратором 2 (обычно дисковым с прорезями в виде щелей или сегментов) и прошедшее фильтрующие элементы 3 (газонаполненные кюветы или фильтры из цветных стекол), пропускается через рабочую абсорбционную кювету 4 с анализируемым газом. Далее излучение попадает в лучеприемную камеру 5 ОА-приемника, заполненную определяемым компонентом анализируемого газа. Оптоакустический сигнал в приемнике пропорционален селективно поглощаемой энергии излучения, прошедшего рабочую кювету. Одноканальный ОА-газоанализатор позволяет либо регистрировать изменение содержания определяемого компонента в потоке анализируемого газа, либо (при предварительной градуировке) определять абсолютную концентрацию поглощающего газа в рабочей кювете. Основными недостатками этой схемы являются большая погрешность определения из-за существенного влияния внешних условий. Значительно снизить погрешность результатов анализа позволяет использование двухканальных систем (рис. 13.14б), в которых применяется канал, формирующий опорный сигнал сравнения. Двухканальные системы существуют в нескольких вариантах. В дифференциальной ОА-системе с непосредственным отсчетом модулированное излучение от источников света 1 проходит одновременно рабочую абсорбционную кювету 4 и кювету сравнения 6. Затем оно попадает в ОА-приемник с общей лучеприемной камерой 5. Излучение, прошедшее кювету сравнения 6, создает опорный сигнал, и ОА-датчик выделяет разностный сигнал от двух каналов. В отсутствие определяемого компонента в рабочей кювете система балансируется путем диафрагмирования потока через кювету сравнения, и на выходе ОА-датчика

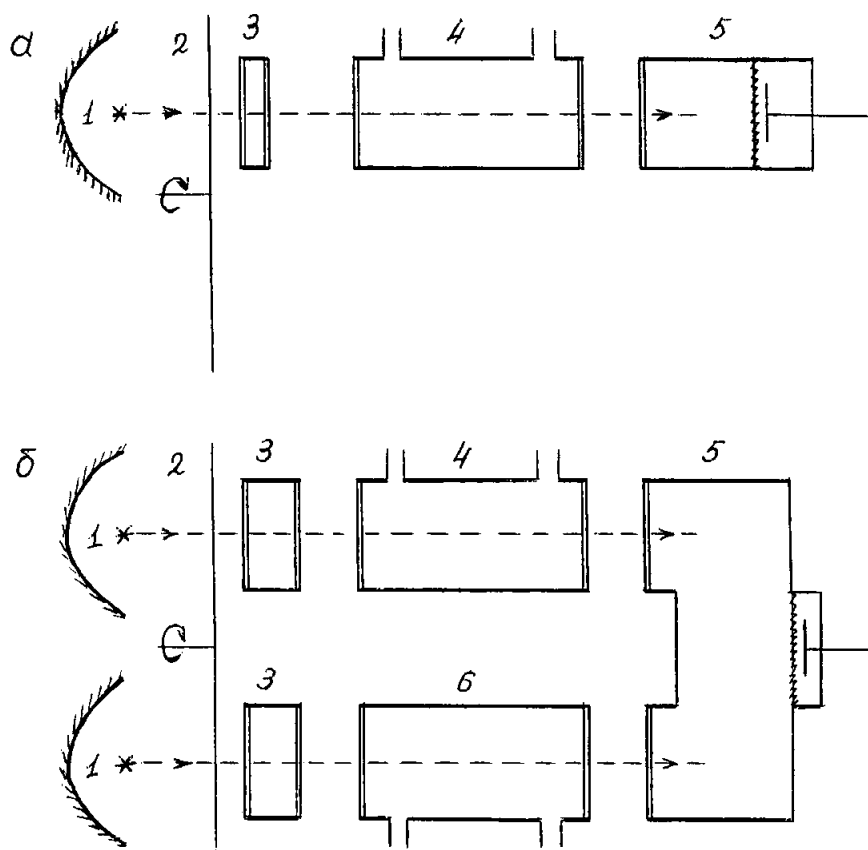


Рис. 13.14

Основные схемы одно- (а) и двухканального (б) недисперсионного оптикоакустического газоанализатора: 1 — источник света; 2 — обтюратор; 3 — фильтры; 4 — абсорбционная кювета; 5 — камеры оптикоакустического приемника; 6 — кюветы сравнения.

сигнал равен нулю. При напуске в рабочую камеру анализируемого газа ОА-датчик фиксирует разбаланс каналов. Сигнал разбалансировки каналов и является в данном случае аналитическим сигналом.

Лазерные ОА-системы работают по однолучевой схеме. Эффективность лазерных ОА-анализаторов определяется уровнями стабилизации и учета флуктуаций мощности лазерного излучения, фонового шума окошек абсорбционных кювет, температурных параметров спектрофонов.

Аналитические возможности оптикоакустического метода. Оптикоакустический метод широко применяется для решения таких задач, как анализ сложных газовых смесей и технологических газов; определение загрязнений в атмосферном воздухе и при производстве чистых газов; анализ изотопного состава и его изменений в газах. Оптикоакустический метод позволяет решать эти задачи с большой точностью [$\approx(2-10)\%$ отн.] и экспрессностью (время определения составляет несколько секунд) в широком интервале концентраций (динамический диапазон большинства ОА-систем составляет 4–5 порядков). Существующие анализаторы недисперсионного типа позволяют определять содержания газов, поглощающих в ИК области спектра CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 в интервале от десятков до сотых долей процента (мол.) с точностью 1–10% отн. Благодаря высокой селективности обеспечивается возможность изотопного анализа газов: водорода, азота и кислорода.

13.4.3. ФОТОТЕРМИЧЕСКАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ. МЕТОД ТЕПЛОВОЙ ЛИНЗЫ

В группу методов оптической калориметрии помимо оптоакустических входят методы, в которых в качестве аналитического сигнала используются другие термические эффекты, являющиеся следствием поглощения аналитами тепловой энергии безызлучательных переходов в молекулах. В частности, в наиболее известном варианте метода тепловой линзы (МТЛ) в качестве аналитического сигнала регистрируется изменение величины показателя преломления или вызванные им следствия. В этом случае в объеме анализируемого вещества в точке фокусировки лазерного луча и ее окрестностях в результате воздействия импульса излучения формируется пространственная неоднородность показателя преломления в форме двояковогнутой (рассеивающей) линзы. В связи с этим МТЛ основан на измерении изменений величины показателя преломления непосредственно самого анализируемого образца либо материала, находящегося в непосредственном тепловом контакте с ним, вызванных изменением температуры образца. Облучая образец, можно создать в среде переменный показатель преломления и затем оптическими методами зарегистрировать его соответствующее неоднородное распределение. С учетом коэффициента температурного изменения показателя преломления можно рассчитать распределение температуры в образце. Используя данные о тепловых свойствах материала, можно вычислить энергию, выделившуюся в образце, и, в конечном итоге, его поглощающую способность. При этом рассматривается общий случай взаимодействия ИК-излучения с веществом, когда длина волны падающего света далека от характеристических полос поглощения вещества, а температурные условия — от фазовых переходов и критических точек. Одним из вариантов регистрируемого аналитического сигнала в МТЛ может быть изменение расходимости пучка лазерного излучения, являющееся следствием рассеивающей тепловой линзы. Известно, что наибольшее изменение расходимости пучка при неизменной поглощательной способности аналита достигается для данной линзы при ее размещении на расстоянии от точки максимальной фокусировки излучения (шейки каустики радиусом w_0), равном z/z' ; $z' = \pi \cdot w_0^2 / \lambda$ (конфокальный параметр линзы).

Схема, позволяющая осуществлять высокочувствительное детектирование эффекта тепловой линзы, а следовательно, и поглощения вещества, показана на рисунке 13.15.

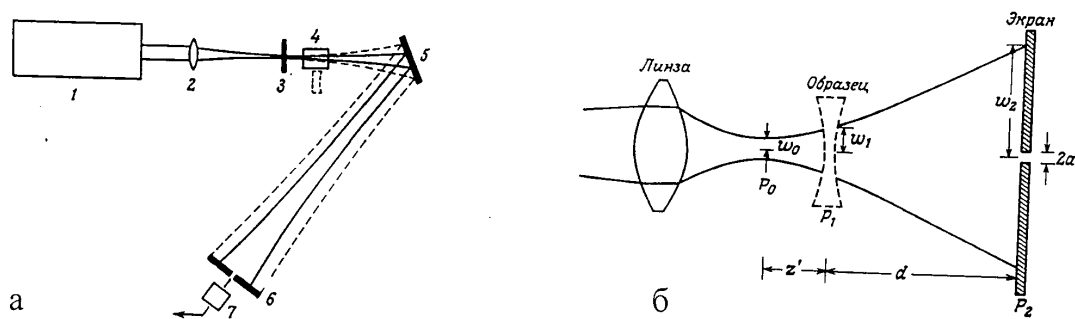


Рис. 13.15

Оптическая схема:

а — системы для аналитических измерений с использованием эффекта тепловой линзы в однолучевом варианте: 1 — лазер; 2 — линза; 3 — затвор; 4 — кювета; 5 — зеркало; 6 — узкая диафрагма; 7 — приемник излучения; штриховые линии отмечают рост радиуса пучка света в присутствии тепловой линзы; *б* — измерения сигнала от эффекта тепловой линзы: P_0 — плоскость максимальной фокусировки, куда лазерный пучок фокусируется входной линзой до радиуса шейки каустики w_0 ; P_1 — плоскость, где расположена кювета с образцом; z' — расстояние, на котором радиус пучка расширяется до w_1 ; P_2 — плоскость, в которой находится экран; d — расстояние, на котором радиус пучка испытывает расширение до w_2 .

Излучение лазера 1 вспомогательной линзой 2 формирует каустику пучка перед кюветой с образцом на расстоянии, равном конфокальному параметру. Изменение радиуса лазерного пучка регистрируется в дальней зоне после отражения от зеркала 5 с помощью узкой диафрагмы 6 и фотоприемника 7. Шейка каустики обычно формируется линзой с фокусным расстоянием от 20 до 60 см. Кювета с образцом размещается таким образом, чтобы ее середина находилась на расстоянии, равном конфокальному параметру, за плоскостью максимальной фокусировки, то есть там, где $w_1 = w_0 \sqrt{2}$. Диафрагма и фотоприемник располагаются в дальней зоне. Приемник регистрирует интенсивность лазерного излучения на оси, то есть мощность излучения, проходящего через диафрагму. Размер диафрагмы выбирается таким, чтобы вырезалась относительно малая доля (10^{-4} – 10^{-6}) всей площади поперечного сечения пучка в плоскости P_2 . Затвор 3, расположенный в фокальной плоскости линзы 2, позволяет быстро перекрывать лазерный пучок. В результате измерения находится изменение интенсивности пучка (интенсивность обратнопропорциональна w_2^2), из которого затем находится изменение величины w_1 . Это однолучевой вариант измерительной схемы. Метод тепловой линзы, не являясь абсолютным, требует для своей реализации построения градуировочных характеристик по стандартным образцам, к которым предъявляется ряд специфичных требований:

- 1) стандартный образец не должен испытывать фотохимических превращений в диапазонах используемых мощностей и длин волн лазерного излучения;
- 2) его спектр поглощения в растворе должен быть широким и бесструктурным, особенно в том случае, когда применяются плавно перестраиваемые лазеры;
- 3) квантовая эффективность безызлучательной диссипации энергии, вводимой в вещество стандартного образца за счет поглощения света, должна быть близка к единице либо, по крайней мере, известна;
- 4) максимальная чистота и по возможности слабое поглощение в рабочей области спектра.

Последнее требование практически полностью исключает применение растворителей с водородсодержащими молекулами, поскольку для обертонов их валентных колебаний, которые приходятся на видимую область спектра, коэффициент поглощения может достигать 10^{-3} см^{-1} . Для анализа с применением тепловой линзы одним из наиболее подходящих растворителей является четыреххлористый углерод. В качестве растворяемого вещества для построения градуировочной характеристики удобно использовать J_2 , так как полоса поглощения этой молекулы простирается через всю сине-зеленую область спектра, в которой находятся интенсивные линии генерации аргонового лазера. Наиболее эффективно применение метода тепловой линзы в анализе жидкостей, поскольку для них имеют место максимально высокие значения dn/dT . В то же время метод может использоваться и для анализа газовых сред.

Пределы обнаружения аналитических методик с использованием эффекта тепловой линзы находятся в тех же диапазонах, что и у лазерных оптоакустических, то есть от 10^{-3} до $10^{-6}\%$ мол. В этом случае коэффициент температурного изменения показателя преломления dn/dT , измеряемый в единицах K^{-1} , выражается $dn/dT = (\partial n/\partial T)_\rho + (\partial n/\partial \rho) \cdot (\partial \rho/\partial T)$ и определяется главным образом изменением плотности вещества, то есть вторым членом в данном уравнении. Так как большинство жидкостей при нагревании расширяется, то величина dn/dT имеет отрицательное значение. В частности, для широкораспространенного органического

аналита бензола $dn/dT = -3,9 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, а соответствующее изменение показателя преломления равно:

$$\Delta n = (dn/dT) \cdot \Delta T = -4,3 \cdot 10^{-7}. \quad (13.4)$$

Несмотря на то, что эта величина довольно мала, можно показать возможность достаточно точного измерения. Так, обычная призма имеет на длине волны 600 нм дисперсию показателя преломления $dn/d\lambda$, равную примерно $3 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$. Уже это соображение свидетельствует о принципиальной возможности достаточно точного измерения приведенной в (13.4) величины Δn . Вторым аргументом: у типовой линзы с фокусным расстоянием 1 м кривизна поверхностей такова, что она эквивалентна изменению показателя преломления, равному $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Это означает, что пучок лазерного излучения радиусом 0,1 см, падающий на линзу, как бы чувствует изменение показателя преломления, равное $7,5 \cdot 10^{-5}$, от оси к своему краю. Это также свидетельствует о возможности достаточно точного измерения указанной в (13.4) величины Δn .

В настоящее время известно несколько аналогов «тепловой линзы», основанных на оптических методах регистрации фототермических эффектов с помощью призм, интерферометров, дифракционной решетки, действующей в проходящем свете, неплоского зеркала и др. Но самым распространенным из них до сих пор остается метод «тепловой линзы», частично из-за того, что эффект, лежащий в основе этого метода, первым из современных фототермических эффектов был обнаружен и понят.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы называют колебаниями в молекуле? Опишите условия их возникновения.
2. Основные типы колебаний в молекулах.
3. В каком диапазоне энергий квантов электромагнитного излучения происходят колебательные переходы в молекулах?
4. Какова природа тонкой структуры колебательного спектра молекулы?
5. Закон изменения интенсивности света ИК-излучения, проходящего через поглощающую среду.
6. Влияние агрегатного состояния вещества на колебательный спектр.
7. Источники света, используемые в ИК-спектрофотометрии.
8. Аналитическая информативность ИК-спектрофотометрии.
9. Какой фактор ограничивает чувствительность ИК-спектрофотометрии?
10. Природа спектра комбинационного рассеяния (КР).
11. Условия формирования стоксовых и антистоксовых компонентов спектра КР.
12. Особенности пробоподготовки в КР-спектрофотометрии.
13. Природа оптоакустического эффекта и его основное аналитическое применение.
14. Механизм фотоколориметрического эффекта и возможные схемы его аналитического применения.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТЬ

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

14.1. ЯДРА АТОМОВ КАК НОСИТЕЛИ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

14.1.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНЫХ ЯДЕР

Атомные ядра состоят из нуклонов — положительно заряженных протонов и нейтральных нейтронов, близких друг к другу по массе: $m_p = 1,67239 \cdot 10^{-24}$ г, $m_n = 1,67460 \cdot 10^{-24}$ г. Число протонов Z определяет заряд ядра и, следовательно, порядковый номер соответствующего элемента в периодической системе. Сумма $Zm_p + Nm_n = A$ определяет атомную массу. Для каждого элемента Z — постоянная величина, N — число нейтронов в ядре — переменная, соответствующая существованию нескольких изотопов — атомов, ядра которых имеют одинаковый заряд и различную массу. Нуклидом называется ядро определенного вида с заданным числом протонов Z и нейтронов N . Таким образом, изотопы — нуклиды с одинаковыми Z , но различными N ; кроме того, существуют изобары — нуклиды с одинаковыми массовыми числами A ; изотоны — нуклиды с одинаковыми N , но различными Z ; изомеры — нуклиды в возбужденном состоянии с измеримым временем полураспада.

Помимо Z и N и их соотношения, важнейшими характеристиками ядер являются энергия связи $E_{\text{св}}$, собственный механический момент (спин) J , радиус ядра R и несферичность $\Delta R/R$, дипольный магнитный момент μ и электрический квадрупольный момент Q .

В ядерной физике, как и в атомной, масса измеряется в атомных единицах (а. е. м.), которая равна $1/12$ массы атома углерода, то есть $1,6582 \cdot 10^{-24}$ г, или 931,44 МэВ. Разность между массой ядра в а. е. м. и его массовым числом A называется дефектом массы ядра. Дефект массы связан с такой характеристикой ядра, как энергия связи. По определению энергии связи $E_{\text{св}}$ — энергия, необходимая для полного расщепления ядра на составляющие его нуклоны, то есть это разность массы ядра и суммы масс составляющих его частиц, выраженная в единицах энергии.

14.1.2. РАДИОАКТИВНОСТЬ И СХЕМЫ РАСПАДА РАДИОАКТИВНЫХ ЯДЕР

В зависимости от соотношения нуклонов в ядре (Z/N) ядра атомов могут быть стабильными или подверженными радиоактивному распаду. В среднем Z/N для стабильных ядер атомов легких элементов близко к единице, и несколько уменьшается к тяжелым элементам. Исключение составляет стабильный изотоп водорода — протий, ядро которого состоит из одного протона. При отклонении соотношения Z/N , соответствующего для данного элемента области существования стабильных ядер, в меньшую сторону начинается область нейтроноизбыточных ядер, при отклонении в большую — нейтронодефицитных. Чем больше величина этого отклонения, тем менее устойчивыми становятся ядра, что находит свое отражение в уменьшении их периодов полураспада. Соотношение нуклонов в ядре определяет схему их радиоактивного распада. Для нейтроноизбыточных ядер характерен распад с испусканием β^- -частиц. В процессе такого распада один из нейтронов в ядре распадается с образованием протона, что приводит к образованию ядра с Z , на 1 большим Z материнского ядра, и с соотношением Z/N , сдвинутым в область стабильных ядер. Для нейтронодефицитных ядер средних масс характерен позитронный распад с испусканием β^+ -частиц, а для больших масс — распад с испусканием α -частиц — ядер гелия (рис. 14.1, 14.2 и 14.3 соответственно).

Два последних случая соответствуют образованию ядер с меньшим Z (на 1 или 2, соответственно). Независимо от природы заряженных частиц, в большинстве случаев радиоактивный распад сопровождается γ -излучением. Испускание квантов γ -излучения является следствием переходов дочернего ядра с возбужденных уровней на его более низкие возбужденные уровни или в основное состояние. Кроме того, в случае позитронного распада происходит аннигиляция — взаимодействие позитронов с электронами с образованием квантов γ -излучения с энергией 511 кэВ, являющихся характеристичными для радиоактивных ядер, подверженных β^+ -распаду.

Различие при α - и β -распаде состоит в том, что β^- - и β^+ -частицы имеют сплошной спектр энергий от максимального значения, характерного для данной пары ядер (материнского и дочернего), до нуля. При энергии β^- - и β^+ -частиц, меньшей максимальной, избыточная энергия, равная разности между максимально возможным и любым другим значением энергии β -частиц, образующихся при данном акте радиоактивного распада, уносится образующимися при β -распаде нейтри-

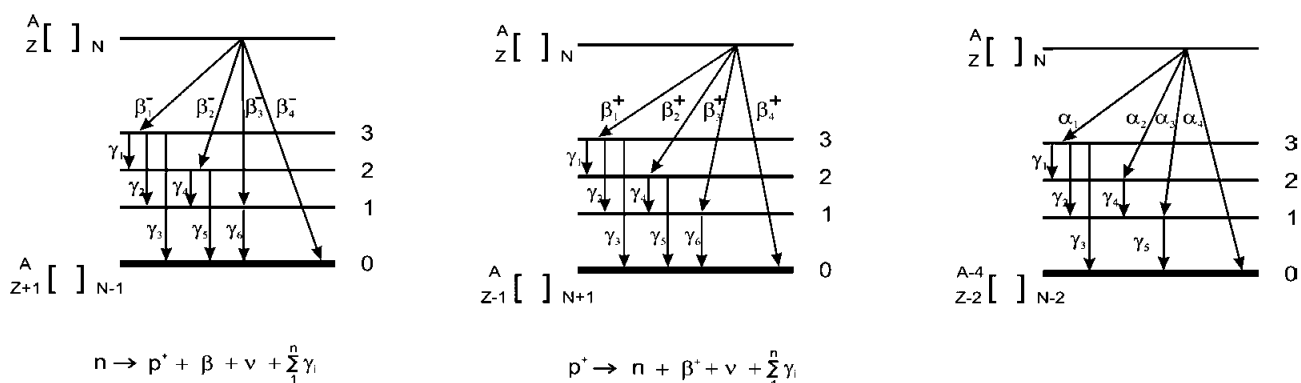


Рис. 14.1

Схемы распада радиоактивных ядер:

1 — β^- -распад, 2 — β^+ -распад, 3 — α -распад; p^+ — протон; n — нейтрон; ν — нейтрино; 0, 1, 2 и 3 — соответственно, основное состояние и возбужденные уровни дочернего ядра.

но — ν . Энергия α -частиц — строго определенная, причем при α -распаде может образовываться несколько групп α -частиц с различными энергиями в зависимости от того, в каком из возбужденных состояний образуется дочернее ядро. При этом в большинстве случаев дочерние ядра, образовавшиеся в результате α - и β -распада, находятся в возбужденном состоянии и выделяют избыточную по отношению к основному состоянию энергию в форме одного или каскада γ -квантов.

Наконец, в редких случаях β - и α -распад может происходить сразу в основное состояние дочернего ядра без высвечивания избыточной энергии в виде γ -квантов. В этом случае о соответствующих радионуклидах говорят как о так называемых «чистых» β - и α -излучателях. Во всех случаях суммарная энергия

$$\beta_{\max}^- + \nu + \sum_{i=1}^n \gamma_i = \Delta mc^2 \quad \text{и} \quad \alpha + \sum_{i=1}^n \gamma_i = \Delta mc^2,$$

где β_{\max}^- — максимальная энергия β^- -частиц для данной пары материнского и дочернего ядер, Δm — разность их масс m_M и m_D , n — число γ -квантов в каскаде при переходе из возбужденного состояния дочернего ядра в основное.

Из всех видов радиоактивных излучений наиболее характеристическим с аналитической точки зрения является γ -излучение. Для β -частиц характеристична лишь их граничная энергия. α -излучение, хотя и имеет вполне определенный для каждого радиоактивного ядра спектр энергий, крайне неудобно для регистрации из-за его ничтожной проникающей способности; даже самопоглощение в источнике излучения может вносить очень серьезные ошибки при измерениях его интенсивности. Поэтому сегодня радиоаналитические методы в подавляющем числе случаев ориентированы на измерение спектра γ -излучения.

14.1.3. РАДИОАКТИВНОСТЬ И ЗАКОН РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

Радиоактивный распад — явление статистическое. Вероятность распада ядер за единицу времени λ называется постоянной распада. Это означает, что из N одинаковых нестабильных ядер за единицу времени в среднем будет распадаться λN ядер. Таким образом, скорость радиоактивного распада $\frac{dN}{dt}$, то есть уменьшение числа радиоактивных ядер в единицу времени, составит:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N.$$

Знак минус означает, что общее число радиоактивных ядер во времени уменьшается. Постоянная распада λ не зависит от времени. Отсюда

$$N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (14.1)$$

где N_0 — число радиоактивных ядер в произвольно выбранный начальный момент времени $t = 0$. Активность A радиоактивных ядер есть функция от их числа, имеющегося на момент времени измерения ее величины:

$$A = \lambda N.$$

Периодом полураспада $T_{1/2}$ называется время, за которое число радиоактивных ядер уменьшается вдвое, то есть, согласно (14.1),

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (14.2)$$

Если исходное ядро может испытывать не один, а несколько типов распада, например, α - и β -распад, закон распада уже не будет описываться одиночной экспонентой. Вероятности, а следовательно, и константы распада аддитивны, так как они независимы, то есть

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \dots$$

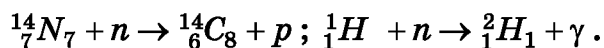
Среднее время жизни одного радиоактивного ядра, или просто время его жизни, будет $\tau = (N_0/\lambda)/N_0 = 1/\lambda$. Время жизни ядра равно времени, за которое начальное число радиоактивных ядер уменьшается в e раз.

Из (14.2) следует, что время жизни τ примерно в 1,44 раза больше периода полураспада $T_{1/2}$.

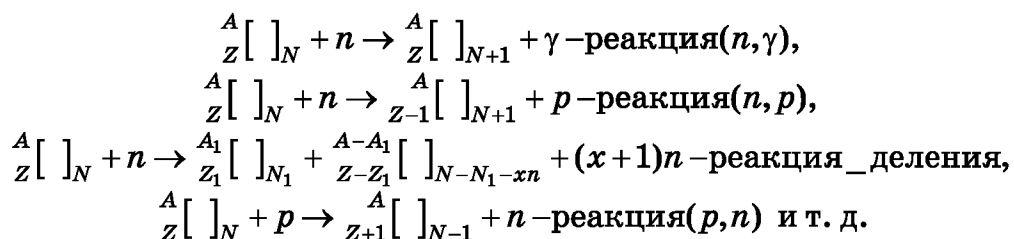
14.1.4. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЯДЕР

Согласно своей генетической природе, радиоактивные ядра бывают естественными и искусственно синтезированными. Образование искусственных радиоактивных ядер происходит в результате ядерных реакций стабильных ядер с ядерными частицами: нейтронами, протонами, ядрами других атомов, реже — с квантами γ -излучения. В результате таких взаимодействий во вновь образующихся ядрах происходит изменение соотношения Z/N и, в зависимости от природы ядерных частиц, они попадают в область нейтроноизбыточных, стабильных или нейтронодефицитных ядер атомов того же или другого элемента. Другим способом образования радионуклидов является радиоактивный распад других радиоактивных ядер, называемых искусственными.

Естественные радионуклиды являются или следствием далеких процессов образования Солнечной системы (уран, торий), или дочерними в цепочке их радиоактивного распада, или образуются в природе под действием космического излучения (^{14}C , ^3H):



Искусственные радионуклиды получают на ядерных реакторах и ускорителях заряженных частиц в результате разнообразных ядерных реакций:



Направленность ядерной реакции определяется природой участвующих в реакции ядерных частиц и их энергией. Вероятность протекания ядерной реакции между налетающей частицей и ядром мишени называется сечением данной реакции и обозначается σ . Численно σ есть вероятность того, что попавшая в ядро бомбардирующая его частица вызовет соответствующую реакцию. Скорость образования R радиоактивных нуклидов в результате ядерной реакции в первом приближении может быть представлена как

$$R = \sigma \cdot N_x \cdot \Phi,$$

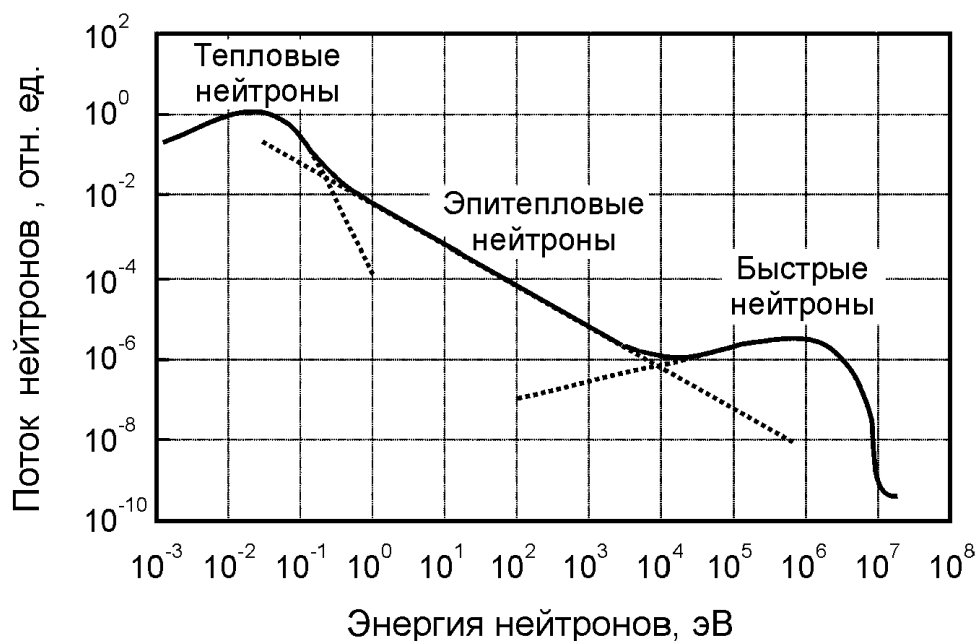


Рис. 14.2

Типичный спектр нейтронов ядерного реактора

где N_x — число ядер мишени в облучаемом образце, Φ — поток бомбардирующих частиц ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), σ — сечение реакции (см^2). Поскольку большинство сечений имеет порядок 10^{-24} см^2 , их величину принято выражать в барнах ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$). Сечения реакций не являются постоянными величинами для ядерных частиц того или иного типа и не могут быть выражены в виде простых аналитических функций. Реальные сечения ядерных реакций меняются с изменением энергии налетающих частиц, они могут иметь узкие резонансы при определенных значениях энергии.

На практике для аналитической химии и препаративного получения радионуклидов наибольшее значение имеет реакция (n, γ) . Для ее осуществления в качестве источника нейтронов используются: ядерные реакторы, нейтронные генераторы и радиоизотопные (ампульные) источники нейтронов.

Ядерные реакторы являются наиболее мощными источниками нейтронов. Спектр нейтронов ядерного реактора очень широк. В нем выделяют 3 компонента — тепловые, эпитепловые (резонансные) и быстрые нейтроны (рис. 14.2). Тепловые нейтроны — это нейтроны с энергией $< 0,5 \text{ эВ}$.

Нейтроны ядерного реактора находятся в тепловом равновесии с атомами материала реактора. При комнатной температуре они имеют энергетическое распределение Максвелла — Больцмана со средней энергией $0,025 \text{ эВ}$ и наиболее вероятной скоростью 2200 м/с . Как правило, 90–95% нейтронного потока составляют тепловые нейтроны. Реактор мощностью 1 МВт обеспечивает нейтронный поток $\Phi \sim 10^{13} \text{ (см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1})$. Тепловые нейтроны с энергией $0,025 \text{ эВ}$ способны активировать почти все химические элементы, начиная с натрия. При этом под активацией понимается образование радионуклидов соответствующего элемента.

Эпитепловые нейтроны имеют энергии в диапазоне от $0,5 \text{ эВ}$ до $\sim 0,5 \text{ МэВ}$. Их доля в реакторе $\sim 2\%$. Как тепловые, так и эпитепловые нейтроны вызывают в

мишени реакции (n, γ). Доля быстрых нейтронов ($>0,5$ МэВ) в реакторе составляет $\sim 5\%$. Они вызывают реакции (n, p), (n, n') и ($n, 2n$) и практически не вызывают реакции (n, γ).

Нейтронные генераторы — это ускорители заряженных частиц, в которых нейтроны образуются в результате вторичных ядерных реакций в веществе соответствующих мишеней. Чаще всего для этого используются реакции: ${}^2\text{H}(d, n){}^3\text{He}$ и ${}^3\text{H}(d, n){}^4\text{He}$. В результате этих реакций получаются нейтроны с энергиями $\sim 2,5$ МэВ и $\sim 14,1$ МэВ. Так как сечения этих реакций достаточно велики при небольших энергиях дейтронов, можно обойтись небольшими ускорителями. Обычный выход нейтронов в нейтронных генераторах $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Быстрые нейтроны в основном используются для активации легких элементов (C, N, O), плохо активирующихся тепловыми нейтронами.

Радиоизотопные (ампульные) источники нейтронов. В радиоизотопных источниках используются нейтроны спонтанного деления (${}^{252}\text{Cf}$) или реакций типа (α, n) и (γ, n). Один миллиграмм ${}^{252}\text{Cf}$ испускает $2,28 \cdot 10^9$ нейтронов в секунду с энергией 1,5 МэВ. Нейтронный источник, использующий реакции (α, n), должен содержать альфа-источник и легкий изотоп (Li, Be, B), на котором происходит реакция (α, n). Использование легких изотопов связано с тем, что энергия альфа-частиц должна быть больше высоты кулоновского барьера. В противном случае сечение реакции будет сильно подавлено. Например, в Po/Be-источнике используется смесь металлического порошка бериллия с небольшим количеством α -излучателя — 210-полония. В этом источнике нейтроны образуются в реакции ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$. Образующиеся нейтроны обладают практически сплошным спектром энергий от 0 до 13 МэВ. Источником нейтронов, основанным на фотоядерной реакции (γ, n), является смесь радия и бериллия. В этом случае источник нейтронов представляет собой систему из двух запаянных ампул. Внутри ампулы с порошком бериллия помещается ампула с солями радия таким образом, чтобы на бериллий действовало только гамма-излучение, проходящее через стенки внутренней ампулы. Нейтроны образуются по реакции ${}^9\text{Be}(\gamma, n){}^8\text{Be}$. Такой источник испускает монохроматические нейтроны с энергией 110 кэВ. Интенсивность радиоизотопных источников — 10^6 – 10^8 нейтронов/с.

Радиоизотопные генераторы. Вариант получения радионуклидов в результате радиоактивного распада материнских изотопов в настоящее время реализован в форме генераторов радионуклидов. Последние представляют собой устройства, в которых материнский радиоизотоп жестко фиксирован в какой-либо твердофазной матрице, из которой дочерний радионуклид может периодически (по мере накопления) извлекаться в раствор. Чаще всего в качестве таких матриц используются сорбенты, селективные к материнскому радиоизотопу по отношению к дочернему. Типичным примером подобных устройств является генератор технеция- ${}^{99m}\text{Tc}$, широко используемого для медицинской диагностики. Он образуется по схеме ${}^{99}_{42}[\text{Mo}] \rightarrow \beta^- \rightarrow {}^{99m}_{43}[\text{Tc}]$. На сорбенте удерживается материнский изотоп — молибден-99, и из него в необходимый момент времени элюируется технеций.

Для аналитической химии представляют интерес как ядерные реакции, приводящие к возникновению радиоактивных ядер, так и сами радионуклиды, независимо от предыстории своего происхождения. В первом случае речь идет о методах активационного анализа, во втором — об аналитических аспектах применения метода «меченых атомов».

14.2. АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

14.2.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА

Активационный анализ — метод определения элементного состава веществ, основанный на ядерных реакциях образования в объекте анализа радионуклидов и их определении. Впервые предложен венгерскими химиками Д. Хевеши и Г. Леви в 1936 г. При проведении активационного анализа в принципе можно использовать любые ядерные реакции, но предпочтительными являются реакции (n, γ) и (γ, n) , с учетом большой проникающей способности внутри нейтронов и γ -лучей, что практически исключает матричные влияния и необходимость в адекватных стандартных образцах. При этом существуют два варианта активационного анализа: неdestructивный и destructивный. Первый предполагает определение образовавшихся радионуклидов непосредственно в образце по их γ -излучению. Во втором радионуклиды выделяют с помощью радиохимических процедур, и только после этого определяют вид и активность образовавшихся в анализируемом образце радиоактивных изотопов. Каждый радиоактивный изотоп обладает своими, свойственными только ему одному, индивидуальными характеристиками: периодом полураспада $T_{1/2}$, типом и энергией излучения $E_{\text{изл}}$. Поэтому, если определить вид излучения и измерить $E_{\text{изл}}$ и (или) $T_{1/2}$ изотопов, присутствующих в активированном образце, то по справочным данным можно провести их идентификацию, а соответственно, и идентификацию ядер атомов, из которых они образовались.

Наиболее привлекательным вариантом является неdestructивный анализ. Однако даже при использовании гамма-спектрометрической аппаратуры число определяемых этим методом элементов ограничено, если в величине сечения активации сигма или в относительном содержании элементов в образце имеются большие отличия.

В случае destructивного активационного анализа можно воспользоваться более простыми приемами регистрации радиоактивных излучений, чем γ -спектрометрия высокого разрешения, но при этом резко увеличивается трудоемкость и снижается точность анализа.

Для количественного активационного анализа используется взаимосвязь между активностью образовавшегося радиоактивного изотопа и параметрами условий облучения. Если атомные ядра подвергаются облучению потоком ядерных частиц, и в результате ядерных превращений образуются новые радиоактивные ядра, то их активность через время t определяется соотношением:

$$A_t = N_0 \sigma \Phi (1 - e^{-0,693t/T}), \quad (14.3)$$

где A_t — активность радионуклида, образовавшегося к моменту времени t от начала облучения; N_0 — число исходных атомов с ядрами, вступающими в используемую ядерную реакцию; σ — сечение захвата ядром частиц или γ -квантов, которыми производится облучение; Φ — величина потока этих частиц или γ -квантов. Для практических расчетов это выражение преобразуется в:

$$A_t = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \Phi W \cdot j}{3,7 \cdot 10^{10} A} (1 - e^{-0,693t/T}), \quad (14.4)$$

где W — величина навески облучаемого элемента; j — доля изотопа, вступающего в соответствующую ядерную реакцию, в природной смеси изотопов определяемого

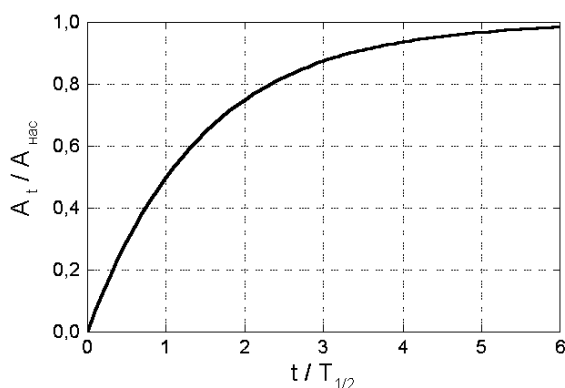


Рис. 14.3

Изменение активности радионуклида $A_t/A_{\text{нас}}$ как функция времени облучения $t/T_{1/2}$

тем более вероятен процесс образования соответствующего радионуклида. Важным параметром оптимизации в выборе условий осуществления активационного анализа является длительность облучения t . Предельно достигаемая в выбранных условиях облучения активность целевого радионуклида называется активностью насыщения $A_{\text{нас}}$. Характер изменения доли от этой предельной величины $A_t/A_{\text{нас}}$, получаемой к моменту времени t , в зависимости от соотношения этого времени и периода полураспада радионуклида иллюстрирует зависимость, приведенная на рисунке 14.3. После облучения в течение 4 периодов полураспада величина активности составляет 90% от активности насыщения.

Количественный активационный анализ может быть выполнен абсолютным (безэталонным) или относительным способом. В первом случае количество определяемого элемента в образце рассчитывается непосредственно по уравнению (14.4) с введением поправки на время, прошедшее после прекращения облучения до момента измерения активности. Точность абсолютного метода невелика (20–50%), поскольку не всегда с достаточной точностью известны сечения захвата и величина потока ядерных частиц. Поэтому он не получил широкого распространения.

Более предпочтительна относительная схема активационного анализа. Она предусматривает одновременное облучение образцов с неизвестным содержанием определяемых элементов и образцов сравнения, для которых это содержание строго определено. Далее следуют элементарные расчеты:

$$W_{\pi} = \frac{W_{\text{ос}} A_{\pi}}{A_{\text{ос}}},$$

где W_{π} и $W_{\text{ос}}$ — массы навесок пробы и образца сравнения, A_{π} и $A_{\text{ос}}$ — соответствующие им активности.

При этом и облучение, и измерение активности анализируемого образца сравнения проводятся в одно и то же время в строго идентичных условиях. В таком случае нет необходимости учитывать коэффициенты эффективности регистрации радиоактивного излучения при определении A_{π} и $A_{\text{ос}}$ и вводить поправки на радиоактивный распад регистрируемых радионуклидов. Их период полураспада учитывается при выборе времени проведения измерений активности. Измерение активности нуклидов с малыми периодами полураспада выполняется как можно ближе ко времени окончания облучения, обязательно в одно и то же время и за

элемента; A — атомная масса элемента; $3,7 \cdot 10^{10}$ — нормировочный коэффициент для получения величины A_i в традиционных единицах радиоактивности — Кюри.

Приведенная функциональная зависимость является общей для ядерных реакций с участием любых ядерных частиц и γ -квантов. Изменяется только сечение захвата σ и конечный продукт ядерной реакции. σ является главной характеристической величиной в активационном анализе, определяющей пределы обнаружения того или иного элемента. Чем больше сечение захвата,

один и тот же интервал времени. Для долгоживущих радиоактивных ядер наилучшая чувствительность и селективность обычно достигаются при проведении измерений по прошествии времени, достаточного для распада короткоживущих радиоактивных ядер, которые одновременно образовались в образце и могут мешать определению целевого радионуклида. На рисунке 14.4 приведены кривые распада для двух радиоактивных компонент, различающихся периодом полураспада ($T_{1/2} = 24$ ч и $T_{1/2} = 4$ ч).

Видно, что если целевым является радионуклид с $T_{1/2} = 24$ ч, то наилучшим временем для начала измерения его активности является время спустя 20 часов после облучения.

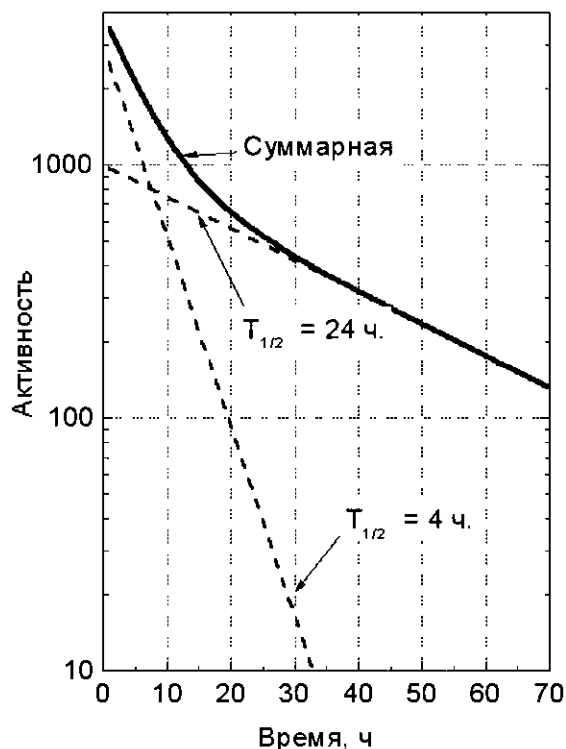


Рис. 14.4

Диаграмма распада смеси двух параллельно распадающихся нуклидов с периодами полураспада, равными 4 и 24 ч

14.2.2. РАЗНОВИДНОСТИ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Варианты методов активационного анализа различаются в первую очередь в зависимости от природы и энергии ядерных частиц, вызывающих реакцию образования целевых радионуклидов. По этому признаку различают четыре разновидности активационных методов: нейтронный активационный анализ на тепловых (медленных) нейтронах, активационный анализ на быстрых нейтронах, активационный анализ на заряженных частицах и фотонный активационный анализ. Все перечисленные разновидности активационного анализа основаны на использовании в качестве характеристического свойства способности ядер атомов вступать в ядерные реакции с образованием определенных радионуклидов. Регистрируемыми аналитическими сигналами при этом служат радиоактивные излучения образовавшихся радионуклидов. Еще одна разновидность активационного анализа, основанная на проявлении ядрами атомов тех же характеристических свойств, предполагает регистрацию в качестве аналитического сигнала ядерных излучений, испускаемых непосредственно в процессе ядерных реакций. Метод получил название мгновеннорадиационного анализа.

Нейтронно-активационный анализ (НАА). Среди методов активационного анализа наибольшее распространение получил НАА из-за того, что ядра большинства изотопов вероятнее всего активируются нейтронами и благодаря тому, что нейтронные источники достаточно разнообразны и доступны. Различия сечений захвата нейтронов отдельными изотопами достигают сотен тысяч раз и более, поэтому НАА обладает высокой специфичностью. Около 70% элементов имеют нуклиды, позволяющие использовать нейтронно-активационный анализ для их идентификации и количественного определения. С помощью НАА определяют следовые количества примесей в материалах, используемых в реакторо- и ракетостроении (например, $10^{-4}\%$ гафния в цирконии), в полупроводниковой

технике (чувствительность НАА к мышьяку, присутствие которого в германиевых транзисторах должно быть строго ограничено, достигает 10^{-10} – 10^{-11} г) и т. д. НАА пригоден для определения таких редких элементов, как золото (при его содержании до 10^{-9} – $10^{-10}\%$) и платина (до 10^{-5} – $10^{-6}\%$). Независимо от определяемых элементов максимальная чувствительность НАА достигается при использовании в качестве источника нейтронов ядерных реакторов, обеспечивающих наибольшую плотность нейтронного потока тепловых нейтронов.

Активационный анализ на заряженных частицах. Активацию заряженными частицами (протон, дейтрон и частица) применяют в тех случаях, когда отсутствует подходящий источник нейтронов, или когда образовавшийся в результате реакции с нейтронами изотоп непригоден для анализа, например, из-за малого сечения ядерной реакции его образования или схемы распада, исключающей характеристическое γ -излучение. Это касается в первую очередь легких элементов. В активационном анализе на заряженных частицах используют почти исключительно легкие частицы, то есть протоны (p), дейтроны (d), тритоны (t), ^3He и α -частицы. Наиболее подходящим источником этих частиц является циклотрон, в котором они ускоряются до необходимой энергии.

В отличие от нейтронов, заряженные частицы быстро тормозятся в веществе и теряют свою энергию, что делает практически неразрешимой задачу облучения пробы и образца сравнения в строго идентичных условиях. Предельно возможная толщина активируемой пробы зависит от типа и энергии частицы, а также от атомного номера компонентов матрицы. Анализ с активацией заряженными частицами позволяет получать низкие пределы обнаружения для легких элементов, но при наличии большого числа альтернативных методов в настоящее время практически не применяется.

Гамма-активационный анализ. В большинстве случаев активация γ -фотонами вызывает реакцию (γ, n). Энергетический порог реакции с образованием фотонейтронов обычно несколько выше 5 МэВ, но для достижения низких пределов обнаружения необходимо использовать фотоны более высоких энергий. Пробы облучают γ -лучами, которые возникают в качестве тормозного излучения на бетатронах или линейных ускорителях. Иногда в гамма-активационном анализе в качестве источников излучения используют радионуклиды: ^{124}Sb или ^{241}Am . Исходя из величин сечений активации, γ -лучами пользуются для активации некоторых элементов с низкой атомной массой, таких как кислород, азот и углерод.

Мгновеннорadiaционный анализ. В мгновеннорadiaционном анализе присутствие элементов в образце определяется по ядерным излучениям, испускаемым непосредственно в ходе ядерных реакций, происходящих в мишени при взаимодействии с ядерными частицами. Пределы обнаружения при этом могут быть достаточно низкими, но обычно уступают пределам, которые достигаются в идеальных условиях обычного активационного анализа.

Одним из важных преимуществ мгновеннорadiaционного анализа является возможность исследования распределения элементов по глубине в объеме или в приповерхностной области образца. Зависимость свойств испускаемых излучений от глубины обусловлена энергетическими потерями налетающих частиц по мере их проникновения в образец, а также энергетическими потерями, испытываемыми испускаемыми в реакциях заряженными частицами при выходе их из образца.

Поскольку анализ с помощью ядерных реакций позволяет практически бесфоновое обнаружение легких элементов ($Z \leq 15$), то метод позволяет измерять рас-

пределение по глубине чрезвычайно малых концентраций примесей в приповерхностной области. Его преимуществами являются быстрота анализа (поскольку регистрация излучения выполняется непосредственно во время облучения, а не после него) и высокая чувствительность, благодаря возможности продлить облучение так долго, сколько требуется для получения надежной статистики счета при измерении интенсивности излучения.

14.3. МЕТОД ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ (МИР)

В основе метода изотопного разбавления лежит допущение, что разные нуклиды одного и того же элемента химически эквивалентны. Это допущение с большой степенью точности справедливо для подавляющего числа химических элементов. Изотопные эффекты, то есть различия в химическом поведении, заметно могут проявляться только у изотопов самых легких элементов — водорода и лития.

Принцип метода становится понятен из рассмотрения схемы анализа. При определении элемента Э методом изотопного разбавления в анализируемый раствор, содержащий неизвестное количество x этого элемента, вводят известное количество по активности (A_0) его радиоактивного изотопа Э*, не содержащего его стабильных изотопов и, соответственно, имеющего бесконечно малую массу (радиоактивный изотоп без носителя) или содержащего известное количество стабильных изотопов — m' . После смешения и создания условий, гарантирующих установление изотопного равновесия между различными химическими формами Э и Э*, из aliquoty полученного раствора выделяют Э в форме малорастворимого соединения ЭМ и получают m (г) осадка ЭМ с активностью A . Если радиоактивный изотоп вводился в анализируемый раствор без носителя, из пропорции $\frac{x}{mF} = \frac{A_0}{A}$ следует $x = mF \frac{A_0}{A}$, где F — фактор пересчета массы ЭМ на массу Э. Если изотоп вводился с носителем в количестве m' , то $x = mF \frac{A_0}{A} - m'$. Пропорциональность активности изотопа количеству определяемого компонента исключает необходимость в достижении полноты осаждения, что является существенным достоинством метода изотопного разбавления. Соответственно, нет необходимости количественно выделять осадок. Необходимо только с максимальной точностью определить массу выделенной части осадка. Предел обнаружения МИР определяется возможностями применяемого метода определения массы выделенной доли аналита.

На фоне многочисленных методов элементного анализа МИР в последние годы практически полностью потерял свое значение.

14.4. РАДИОНУКЛИДЫ КАК ТРАССЕРЫ ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Количественное определение содержания элементов или их соединений — далеко не единственная и отнюдь не всегда самая сложная проблема, стоящая перед аналитиками. Чтобы понять, как, например, микроэлементы мигрируют в почвах или морской воде и усваиваются растениями, как влияют на загрязнение окружающей среды выбросы промышленных предприятий, необходимо знать распределение элемента между различными формами его существования в объекте анализа. Кроме того, подавляющее большинство методов разделения веществ основано на закономерностях межфазного распределения, изучение которых

предшествует выбору условий разделения. Наконец, очень важно бывает проследить не только закономерности распределения элементов, но и пути их миграции. Причем здесь речь может идти о контроле за миграцией как в технологических процессах, так и в живых организмах. Во всех случаях исследования процессов межфазного распределения и миграции, а также контроля за ними, «меченые атомы», то есть атомы с радиоактивными ядрами, являются наиболее информативным и универсальным средством. Причем при условии корректной постановки эксперимента методические проблемы в методе радиоактивных индикаторов ограничиваются только определением величины активности той или иной пробы. Корректность эксперимента в данном случае заключается в учете кинетики изотопного обмена. Как бы ни была мала концентрация радионуклидов, при введении метки необходимо учитывать в форме какого химического соединения находится радионуклид в исходном препарате и принимать во внимание формы существования контролируемого элемента в объекте исследования.

Примером сложной проблемы, возникающей при введении радиоактивной «метки», является приготовление воды, «меченой» радиоактивным изотопом водорода — тритием. Если в исходном препарате тритий находится в элементарной форме, то, из-за замедленности кинетики изотопного обмена между водой и элементарным водородом, для введения метки потребуются предварительное каталитическое окисление элементарного трития до T_2O . Еще более сложной оказывается задача введения трития в то или иное органическое соединение, где дополнительно принимается во внимание, какое положение атом водорода с тритиевым ядром займет в органической матрице.

Радионуклиды как «трассеры» являются уникальным средством медицинской диагностики, позволяющим проследивать протекание различных биохимических процессов с участием химических элементов. Основное требование к последним в случае медицинской диагностики — минимально возможный с точки зрения техники эксперимента период полураспада и схема распада, обеспечивающая минимальный эффект радиационного воздействия на организм. Проблемы радиационной безопасности существенно менее значимы при использовании радионуклидов в качестве трассеров при исследовании технологических и экологических процессов, и отказ от них в большинстве случаев объясняется не всегда оправданной радиофобией.

14.5. ЯДЕРНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Интенсивное развитие микроэлектроники, оптоэлектроники, атомной техники потребовало разработки новых аналитических методов локального анализа состава и структуры материалов. Сюда же примыкают проблемы исследования поверхности и процессов, протекающих на поверхности в других областях материаловедения. Наряду с большим числом известных аналитических методов локального анализа, таких как масс-спектрометрия вторичных ионов (см. т. 2), электронная оже-спектрометрия, лазерная спектрометрия и др., позволяющих в той или иной степени решать перечисленные задачи, привычным инструментом локального анализа становятся пучки ионов с энергией несколько мегаэлектронвольт на нуклон, сфокусированные до микронного сечения. Это новое направление методологии локального анализа получило название ядерного микроанализа или просто ядерного микрозонда. Микронные ионные пучки дают

самый широкий спектр неразрушающих методов количественного микроанализа с низкими пределами обнаружения (порядка 10^{-6}) фактически для всех химических элементов. Методы ядерного микроанализа явились развитием рассмотренного выше мгновеннорадиационного анализа на область ядерных реакций с участием заряженных частиц, таких как протоны (p), дейтроны (d), тритоны (t), ^3He или ^4He . Малая глубина проникновения этих частиц в вещество является главным фактором, заложенным в основу ядерного микроанализа. В результате появляется возможность анализа распределения элементов по глубине в приповерхностной области образца. Зависимость свойств испускаемых излучений от глубины обусловлена энергетическими потерями налетающих заряженных частиц (ионов) по мере их проникновения в образец, а также энергетическими потерями, испытываемыми испускаемыми в реакциях радиоактивными излучениями при выходе их из образца.

Для реализации возможностей ядерного микроанализа необходимы прецизионные ускорители заряженных частиц до энергии 2–3 МэВ с высокой монохроматичностью ионных пучков (на уровне 10^{-4} и выше). Чтобы обеспечить высокую точность и локальность анализа по глубине, необходимы непрерывный режим работы ускорителя, возможность быстрого и сколь угодно плавного изменения энергии ионов, высокая стабильность интенсивности пучков, низкий уровень радиационного фона и высокочастотных помех. В настоящее время этим условиям удовлетворяют только электростатические ускорители. Существуют два режима работы микрозонда: так называемые «режим пятна» и «режим сканирования по площади» (сканирующий ионный микроскоп). В первом случае интересующая область образца подводится под пучок, и с помощью детектирующего устройства осуществляется сбор информации и представление ее в виде, удобном для дальнейшей обработки. Как правило это спектры, показывающие зависимость интенсивности регистрируемого излучения от его энергии. Второй режим, предполагающий перемещение образца относительно ионного пучка, применяется для получения карт распределения примесных элементов по исследуемому участку поверхности и трехмерных профилей распределения примесных элементов в образцах.

Аналитические возможности ионного микрозонда в основном определяются характеристиками ядерных процессов, индуцируемых ионными пучками в веществе. В зависимости от происходящих процессов в настоящее время используются четыре варианта метода: характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), ядерных реакций (ЯР), обратного резерфордского рассеяния ионов (РОР) и ядер отдачи (ЯО).

В методе ХРИ при облучении заряженными частицами атомы образца возбуждаются, а затем регистрируется спектр характеристического рентгеновского излучения, возникающего в результате снятия возбуждения. Анализ методом ХРИ обеспечивает возможность определения элементов с $Z > 10$, распределенных в легких матрицах, при этом чувствительность таких измерений может составлять 10^{-3} – $10^{-4}\%$. При определении элементов, распространенных в матрицах с большими Z , чувствительность метода несколько ниже.

С точки зрения физики процесса метод ЯР является наиболее близким аналогом мгновеннорадиационного активационного анализа. Его методические особенности проявляются в локализации анализируемого участка образца и построения карт распределения элементов по объему образца на основе совокупности изме-

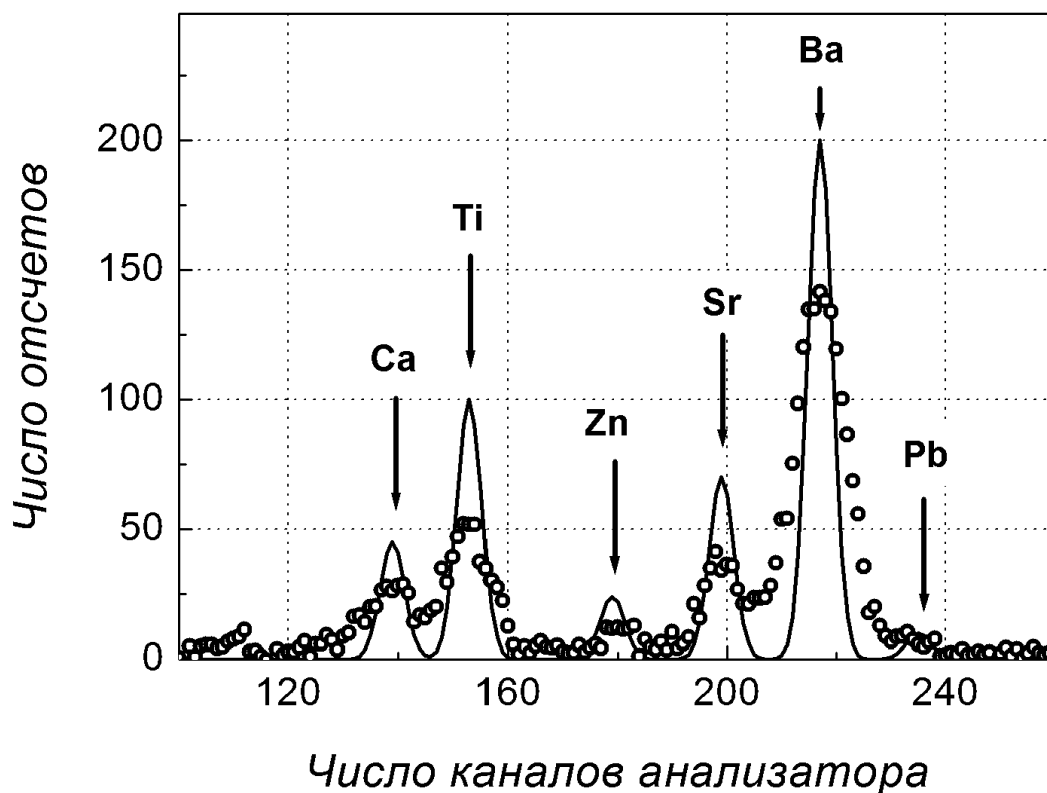


Рис. 14.5

Спектр обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 1,54 МэВ под углом 160° от пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ на кремниевой подложке; точки — результаты измерений; сплошная линия — восстановленный спектр; стрелками показано положение пиков, соответствующих атомам, входящим в состав пленки

рений для каждого локального участка. Область применения метода ЯР в микроанализе — измерение концентраций легких элементов в тяжелых матрицах. Для регистрации заряженных частиц, образующихся в результате ядерных реакций, используются полупроводниковые детекторы.

В основу метода обратного резерфордского рассеяния (РОР) заложено однократное рассеяние заряженных частиц положительно заряженным ядром. При обратном рассеянии Резерфорда моноэнергетические частицы пучка сталкиваются с атомами мишени, рассеиваются в обратном направлении и попадают в детектор, измеряющий энергию этих частиц. В процессе столкновения энергия передается от движущейся частицы неподвижному атому мишени; уменьшение энергии рассеянной частицы зависит от ее массы и массы атома мишени и позволяет идентифицировать атом мишени. РОР используется для определения тяжелых элементов в легких матрицах при изучении приповерхностных слоев, а также для определения концентрационных профилей примесных элементов. Форма энергетического спектра обратно рассеянных ионов определяется зависимостью сечения рассеяния и энергетических потерь от энергии иона, а также распределением концентрации элементов по глубине образца. Обратное рассеяние быстрых ионов является хорошо изученным процессом, поэтому расчет спектра для образца известного химического состава не представляет особых затруднений. Решение обратной задачи — определение профиля изменения концентрации рассеивающих атомов из экспериментальных спектров — связано с большими трудностями. Прежде всего это объясняется влиянием многих искажающих факторов: многократного рассеяния ионов

и связанных с этим рассеянием флуктуаций потерь их энергии, энергетического разброса в первичном пучке, конечного энергетического разрешения спектрометра, шероховатости поверхности образца, в результате чего измеряется не истинный энергетический спектр ионов, а искаженный. Тем не менее, существующие математические методы позволяют на основании результатов измерения рассеянных ионов рассчитывать концентрацию рассеивающих атомов и определять толщину пленок с точностью в несколько процентов. На рисунке 14.5 в качестве иллюстрации приведены экспериментальный и восстановленный спектры РОР, полученные для пленки состава $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, нанесенной методом высокочастотного распыления на кремниевую подложку.

Метод ядер отдачи аналогичен методу РОР, только вместо энергии рассеянного иона измеряют энергию ядер отдачи, вылетающих из анализируемого образца. Метод применяют, когда масса налетающей частицы больше или равна массе атома аналита. В этом случае при упругих соударениях рассеяние назад отсутствует, а кинетическая энергия налетающей частицы в основном передается ядру отдачи — более легкому атому аналита, входящего в состав анализируемого образца. При помощи метода ЯО можно проводить определение в приповерхностных слоях водорода, дейтерия и трития.

14.6. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

14.6.1. ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА

Среди ядерно-физических методов, сочетающих в себе возможности структурных исследований и вещественного анализа твердофазных объектов, важное место занимает мессбауэровская спектроскопия (γ -резонансная спектроскопия), основанная на безотдачном поглощении и рассеянии γ -квантов ядрами атомов определенного изотопа. При испускании γ -квантов ядро атома возвращается из возбужденного состояния в основное. Энергия испускаемого излучения будет определяться не только разностью энергий ядра в возбужденном и основном состояниях. Вследствие закона сохранения импульса ядро испытывает так называемую отдачу. Это приводит к тому, что в случае газообразного атома энергия испускаемого излучения, за счет потери на отдачу, будет меньше, чем в случае, когда атом с ядром-излучателем будет находиться в твердотельной матрице. В последнем случае потери энергии на отдачу уменьшаются до пренебрежимо малого значения, так как излучатель, находясь в кристаллической решетке, передает импульс отдачи всему кристаллу как целому, и его излучение практически не теряет энергию.

В результате γ -кванты излучения, испускаемого без отдачи, сохранившие свою энергию равной разности энергий возбужденного и основного состояния ядра, могут резонансно поглощаться невозбужденными ядрами атомов того же элемента, с переводом их в возбужденное состояние. Эффект безотдачного излучения и поглощения γ -квантов был теоретически обоснован и экспериментально открыт Мессбауэром для регулярных кристаллов, но в дальнейшем было показано, что его можно наблюдать также в таких системах взаимосвязанных атомов, как аморфные тела или растворы. Очень малая ширина ядерных уровней, лежащая в пределах 10^{-10} – 10^{-15} от величины энергии ядерного перехода, определяет

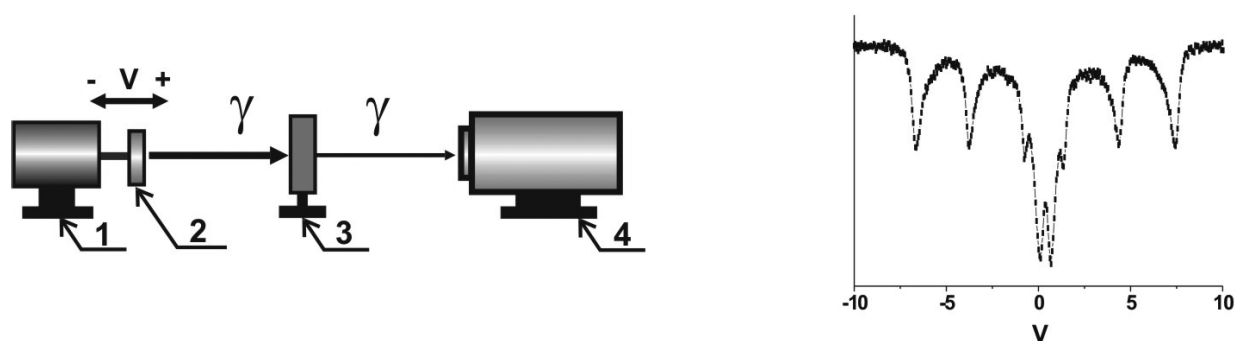


Рис. 14.6

Схема проведения измерений методом мессбауэровской спектроскопии на поглощение и вид экспериментального спектра:

1 — доплеровский модулятор; 2 — источник резонансного излучения; 3 — образец; 4 — детектор излучения.

чрезвычайно высокую разрешающую способность мессбауэровской спектроскопии, которая намного превосходит разрешающую способность любых других физических методов.

Аналитическая информативность мессбауэровской спектроскопии определяется тем, что ядро мессбауэровского атома является высокочувствительным зондом, энергия ядерных подуровней которого изменяется в зависимости от электронного окружения ядра, а также от внутренних и внешних электрических и магнитных полей, воздействующих на ядро. Для измерения мессбауэровских спектров, то есть для измерения изменений интенсивности γ -излучения в процессах его резонансного поглощения или рассеяния ядрами, необходимо изменять энергию гамма-квантов на выходе источника излучения или на входе в анализируемый образец-поглотитель в диапазоне от единиц до десятков наноэлектронвольт. Чаще всего столь незначительные изменения энергии излучения гамма-квантов достигаются за счет установки источника или поглотителя на подвижную платформу, обеспечивающую их взаимное перемещение относительно друг друга. На рисунке 14.6. приведена схема проведения измерений методом мессбауэровской спектроскопии в геометрии на поглощение.

В случае, если источник движется со скоростью v относительно поглотителя, то энергия гамма-квантов в направлении поглотителя выражается как

$$E(v) = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right),$$

где E_0 — энергия гамма-кванта, вылетающего из неподвижного источника, $E(v)$ — энергия гамма-кванта при движении источника со скоростью v , где v — скорость движения источника относительно поглотителя и c — скорость света. Достигаемые относительным перемещением источника и поглотителя изменения энергии γ -квантов соизмеримы с разницей энергетических состояний в атомных ядрах и достаточны для того, чтобы влиять на процесс их резонансного поглощения ядрами. В МС спектр принято представлять в виде зависимости интенсивности излучения, прошедшего через образец или рассеянного им, от скорости движения источника относительно образца (рис. 14.7).

По физическому смыслу это означает, что спектр представляет собой зависимость сечения поглощения гамма-квантов источника образцом от величины доплеровской добавки к энергии этих квантов.

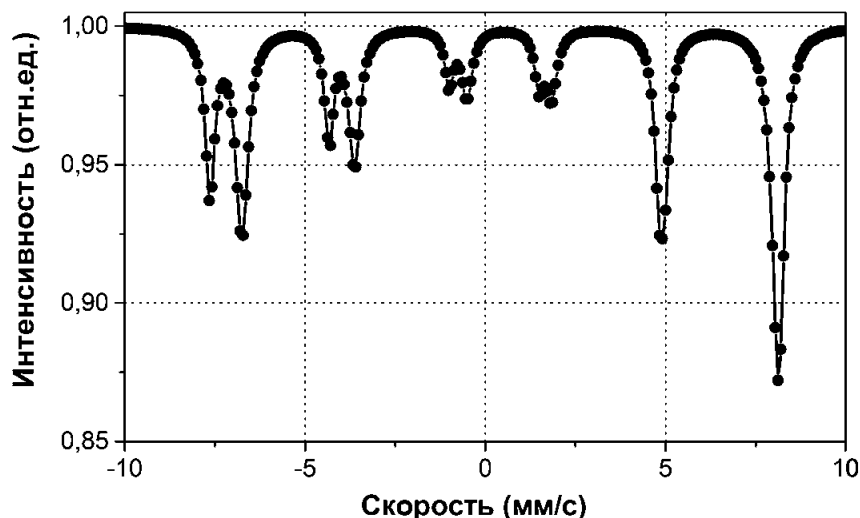


Рис. 14.7

Мессбауэровский спектр магнетита — Fe_3O_4

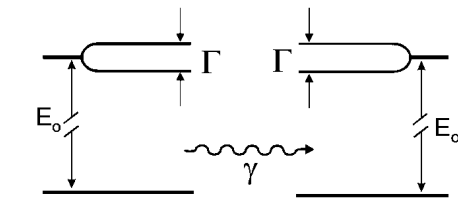
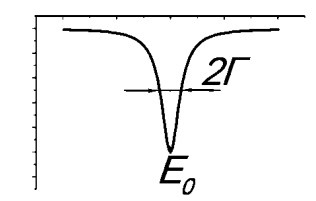
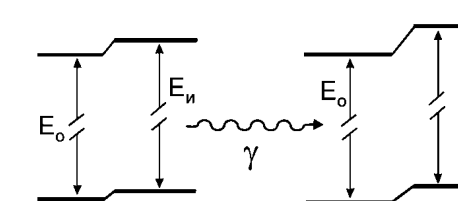
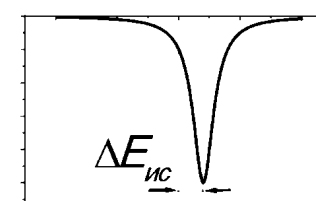
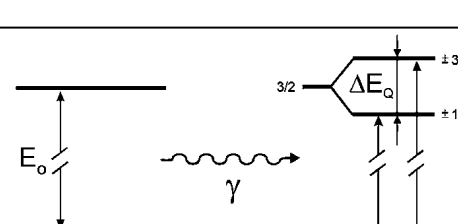
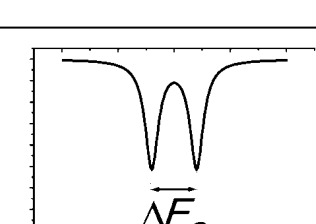
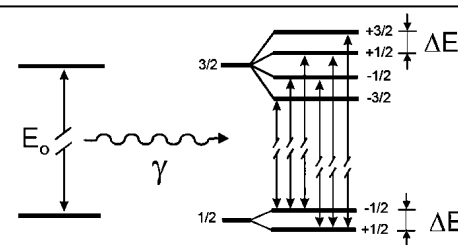
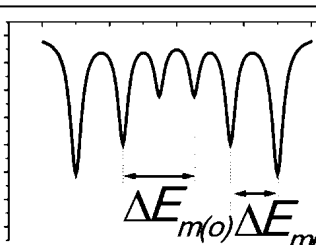
Необходимо выполнение нескольких условий, относящихся к параметрам так называемых мессбауэровских ядер: схеме распада, энергии излучаемых и резонансно поглощаемых γ -квантов. Этим условиям отвечает сравнительно небольшое число радионуклидов. Тем не менее, в настоящее время известно более 40 элементов, изотопы которых могут быть использованы в МС, однако, в силу ряда физических и технических ограничений, в аналитических целях используется только 7 из них (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{129}I , ^{151}Eu и ^{197}Au), из которых наибольшее практическое значение имеют изотопы ^{57}Fe и ^{119}Sn . Но несмотря на эти ограничения, учитывая высокую информативность МС и распространенность природных и техногенных железосодержащих объектов, метод имеет свою важную «экологическую нишу» в фазовом и структурном анализе. Для получения дополнительной информации об анализируемом веществе обычно варьируют параметры внешней среды, влияющие на эффект резонансного поглощения, такие как температура, давление, внешние магнитные и электрические поля.

Среди возможных схем измерения мессбауэровских спектров наиболее часто используется схема (на профессиональном жаргоне называемая геометрией) на поглощение, когда в качестве аналитического сигнала регистрируется гамма-излучение источника, прошедшее через образец. Другим распространенным вариантом является регистрация рассеянного образцом излучения. Во всех схемах анализа функция радиоактивного мессбауэровского источника сводится к созданию потока монохроматического и достаточно интенсивного резонансного гамма-излучения, которое затем используется для анализа и исследования состояния мессбауэровских ядер в поглотителе или рассеивателе.

14.6.2. ПАРАМЕТРЫ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ

Мессбауэровские спектры несут информацию о большом числе взаимодействий, многие из которых опосредовано связаны с химическим состоянием мессбауэровского атома и его ближайшего окружения. Связь эта является косвенной потому, что химические свойства атома обуславливаются его внешними электронами, которые экранированы от мессбауэровского ядра внутренними электронами.

Основные параметры мессбауэровских спектров

Мессбауэровский параметр	Схемы энергетических уровней и переходов для изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn Источник (И) — поглотитель (П)	Определяемый из мессбауэровского спектра на поглощение параметр
Ширина резонансной линии		
Изомерный (химический) сдвиг		
Квадрупольное расщепление		
Магнитное расщепление		

ми. В таблице 14.1 приведен перечень важных для аналитических целей параметров мессбауэровских спектров и схемы их определения. В качестве резонансных ядер рассматриваются ядра наиболее широко используемых мессбауэровских изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn . У этих изотопов основное состояние ядра имеет спин $I_0 = 1/2$, а возбужденное — $I_{\text{в}} = 3/2$.

Каждый из перечисленных в таблице параметров мессбауэровских спектров имеет свою физическую природу и обладает определенной аналитической информативностью.

Ширина линии — согласно принципу неопределенности Гейзенберга, естественная ширина линии, определяемая как $\Gamma = \hbar/\tau$, где $\hbar = h/2\pi$, а τ — время жизни возбужденного состояния мессбауэровского ядра. Типичные значения времен жизни возбужденных состояний ядер лежат в интервале от 10^{-10} до 10^{-5} с, что отвечает ширинам линий $\Gamma = 10^{-10}$ – 10^{-6} эВ, а так как энергия ядерных переходов составляет 10^4 – 10^5 эВ, то относительная ширина линий для этих переходов находится в интервале 10^{-10} – 10^{-15} . Линия экспериментального мессбауэровского спектра при небольшой толщине поглотителя имеет лоренцевскую форму, и ее минимальная ширина определяется удвоенной естественной шириной линии поглощения Γ . Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что существует уширение

линий, обусловленное диффузным движением атомов. На ширину линии влияют дефекты кристаллической решетки, которые приводят к вариациям в локальном окружении резонансных атомов. Наиболее сильно уширение линий проявляется в спектрах аморфных и стеклообразных материалов.

Аналитическая информативность ширины линии является важным параметром при определении площадей линий в спектре, а следовательно, и доли резонансных атомов в определенном химическом окружении, которым соответствует эта линия.

Изомерный (химический) сдвиг δ_c — смещение энергии линии резонансного поглощения относительно энергии, соответствующей нулевой скорости, которое возникает, если химическое окружение мессбауэровских ядер в источнике и поглотителе не идентично. Величина δ_c определяется следующим выражением:

$$\delta_c = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\Psi(0)|_n^2 - |\Psi(0)|_u^2 \right\}, \quad (14.5)$$

где e — заряд электрона, Z — заряд ядра, ΔR — изменение радиуса ядра при переходе из возбужденного состояния в основное, R — средний радиус ядра, $|\Psi(0)|_n^2$ и $|\Psi(0)|_u^2$ — электронная плотность на ядре резонансного атома в поглотителе и источнике, соответственно. Для конкретного ядра отношение $\Delta R/R$ постоянно и химический сдвиг определяется только различием в значениях электронной плотности на резонансных ядрах в источнике и поглотителе. Плотность электронного заряда на ядре $|\Psi(0)|^2$ в основном определяется s -электронами различных оболочек. Таким образом, химический сдвиг зависит от заселенности валентных s -состояний атомов, участвующих в ядерном гамма-резонансе. Электроны других оболочек (p , d , f) могут в разной степени оказывать косвенное влияние на величину δ_c посредством частичного экранирования s -электронов или образования с s -орбиталями гибридных состояний, что в общем случае требует их учета при интерпретации величин химических сдвигов. Определение с помощью мессбауэровской спектроскопии величины δ позволяет делать выводы о характере химической связи, ее ковалентности, координационном числе, степени делокализации электронов и т. д.

Квадрупольное расщепление ΔE_Q — является результатом взаимодействия резонансного ядра, имеющего несферическую форму, с градиентом электрического поля, создаваемого на ядре электронной оболочкой и лигандами. Такое взаимодействие приводит к энергетическому сдвигу и расщеплению уровней ядра. Например, для ядер ^{57}Fe или ^{119}Sn квадрупольное расщепление описывается выражением:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ}{2} V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (14.6)$$

где e — элементарный заряд, eQ — квадрупольный момент ядра, V_{zz} — значение главной компоненты градиента электрического поля на ядре, $\eta = (V_{zz} - V_{yy})/V_{xx}$ — параметр асимметрии. V_{xx} и V_{yy} — значения градиента электрического поля вдоль осей x и y . Выбор осей осуществляется так, чтобы $0 \leq \eta \leq 1$. Градиент электрического поля на ядре определяется следующими факторами:

- › геометрией расположения и эффективными зарядами ионов, окружающих резонансное ядро в анализируемом веществе;
- › присутствием частично заполненных несферических электронных оболочек (p , d , f) в самом резонансном атоме.

В общем случае квадрупольное взаимодействие мессбауэровского ядра содержит в себе информацию о структуре его атомного окружения в кристаллической решетке и о состоянии собственных валентных оболочек. Одновременное присутствие в мессбауэровском спектре химического сдвига и квадрупольного расщепления, на которые по разному влияют *s*- и *p*-электроны, позволяет получить более разностороннюю информацию о состоянии электронной оболочки резонансного атома и о локальной структуре кристаллической решетки.

Магнитное (зеemanовское) расщепление ΔE_m — возникает благодаря взаимодействию магнитного момента ядра в основном и возбужденном состояниях с эффективным магнитным полем на ядре, создаваемым электронной оболочкой. Величина зеemanовского расщепления определяется зависимостью:

$$\Delta E_m = -g_I \mu_N B \Delta m_I, \quad (14.7)$$

где g_I — ядерное гиромангнитное отношение для данного уровня ядра, μ_N — ядерный магнетон, B — магнитное поле на ядре, m_I — магнитное квантовое число, Δm_I — изменение магнитного квантового числа при переходе ядра из возбужденного состояния в основное. Например, при переходе $I_b = 3/2 \rightarrow I_o = 1/2$ (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{125}Te) испускание каждого γ -кванта происходит следующим образом: с одного из четырех подуровней возбужденного состояния ядро переходит на один из двух подуровней основного состояния. Переход осуществляется в соответствии с правилом отбора для дипольных переходов ($\Delta m = 0 \pm 1$), что приводит к появлению в мессбауэровском спектре магнитной сверхтонкой структуры, состоящей из шести линий. Расчет энергетических уровней усложняется при одновременном участии ядра в магнитном и квадрупольном взаимодействиях. Величина внутреннего магнитного поля зависит от структурных и электронных параметров: числа неспаренных *d*-электронов, характера химической связи резонансного атома, состава и геометрии катионного окружения и т. д. Таким образом, появление сверхтонкого магнитного расщепления значительно увеличивает информативность мессбауэровских спектров, позволяя сделать выводы об особенностях электронной, кристаллохимической и магнитной структур анализируемых соединений.

Обработка мессбауэровских спектров. Важным этапом в мессбауэровской спектроскопии является обработка экспериментальных спектров. Целью обработки мессбауэровских спектров является определение рассмотренных выше физических параметров: изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, напряженности магнитного поля, амплитуды и ширины линий поглощения (рассеяния) и площадей под различными линиями спектра для количественного анализа.

14.6.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Приведенный выше обзор основных параметров мессбауэровских спектров показывает, что этот метод, сравнительно простой в экспериментальном отношении, не только открывает широкие возможности в исследовании и анализе структуры и электронных свойств твердых тел, но и является эффективным методом вещественного анализа твердофазных образцов, даже с учетом ограниченного числа мессбауэровских изотопов, которое в существенной степени компенсируется широким распространением железосодержащих материалов. Мессбауэровская спектроскопия имеет большие потенциальные аналитические возможности как

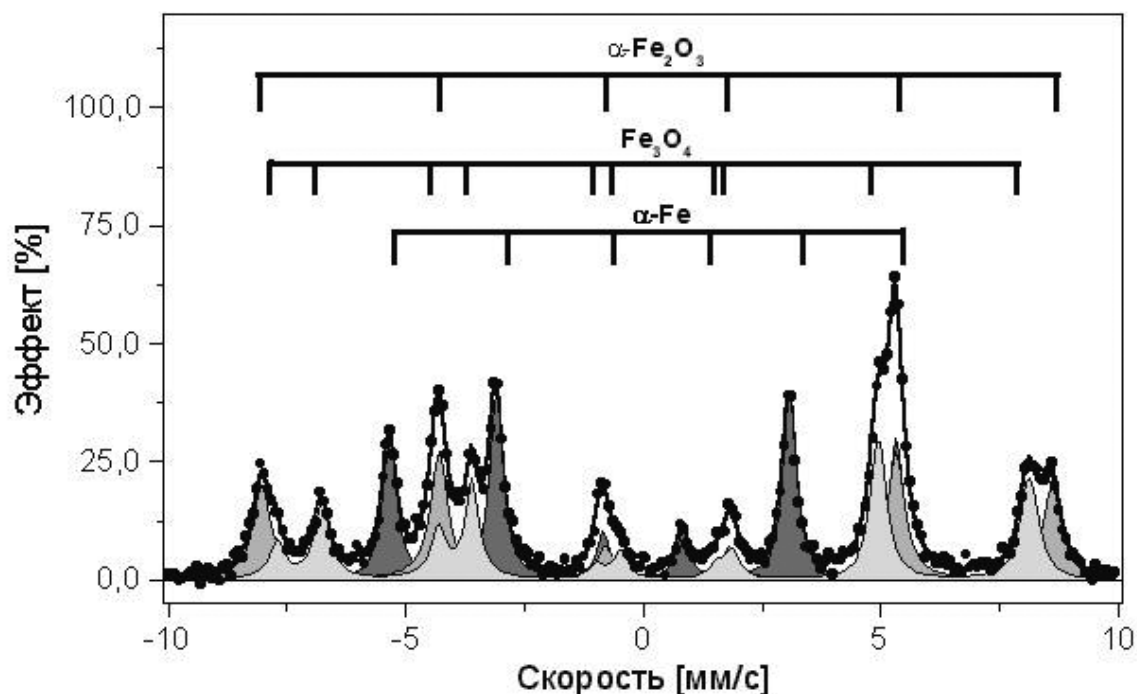


Рис. 14.8

Экспериментальный мессбауэровский спектр окисленной поверхности железа и результаты его разложения на отдельные составляющие (подспектры), соответствующие атомам железа, входящим в состав различных железосодержащих фаз

метод неразрушающего фазового анализа твердофазных объектов, содержащих мессбауэровские изотопы, и как один из эффективных методов определения в них валентного состояния и степени окисления соответствующих элементов. Метод обладает абсолютной селективностью к мессбауэровскому изотопу. Доказательством обоснованности подобного утверждения являются многочисленные примеры решения сложных аналитических задач методом МС. Уникальность получаемой информации о локальном химическом состоянии резонансного атома и об электрических и магнитных полях, действующих на ядро этого атома, привели к тому, что появились работы, в которых резонансные атомы специально вводились в состав образца в качестве своеобразного зонда, чувствительного к окружающим его полям. Информативность мессбауэровской спектроскопии для качественного и количественного анализа можно проиллюстрировать на примере спектра поверхности металлического железа, подвергнутой окислению, и результатов его обработки. Спектр снят в геометрии рассеяния с регистрацией электронов конверсии. На рисунке 14.8 представлены: экспериментальный мессбауэровский спектр (обозначен точками) и результат его разложения на отдельные подспектры, соответствующие атомам железа в различных фазах.

Мессбауэровские параметры подспектров позволяют идентифицировать эти железосодержащие фазы (качественный анализ), площади спектральных линий позволяют сделать количественную оценку относительного содержания, а при наличии адекватных стандартных образцов — и определить их абсолютные количества. Другим примером аналитических приложений МС явилось создание специальных переносных анализаторов, позволяющих обнаруживать соединения олова в толще горных пород, которые нашли применение в геологоразведке. Еще одной иллюстрацией возможностей МС как аналитического метода является тот факт, что автоматические станции “Spirit” и “Opportunity”, опустившиеся на Марс 4 и

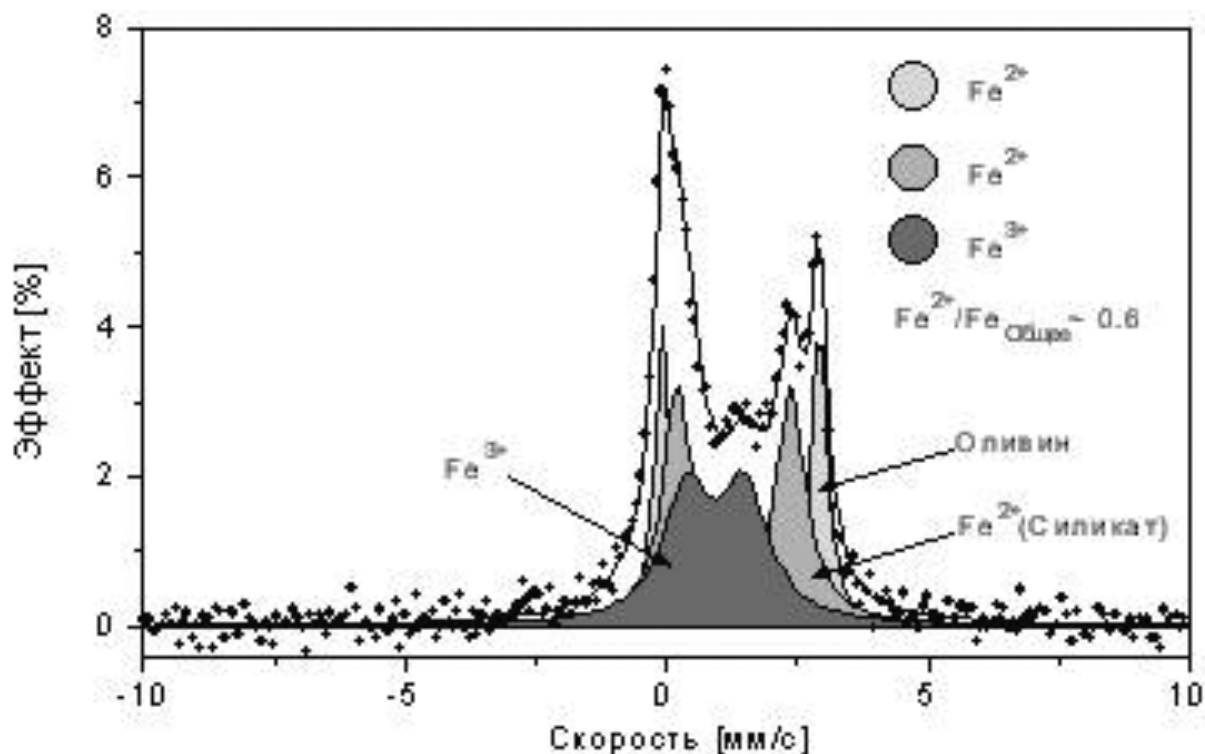


Рис. 14.9

Первый мессбауэровский спектр, полученный с поверхности Марса в районе кратера Гусева (17 января 2004 г.), и результаты его разложения на отдельные составляющие, соответствующие атомам железа в различных окружениях

25 января 2004 года, содержали в качестве анализаторов марсианского грунта мессбауэровские спектрометры. Основной задачей приборов являлось определение минералогии железа в различных местах поверхности Марса. Полной неожиданностью стало обнаружение с помощью мессбауэровского спектрометра оливина и пироксена — силикатных минералов, которые обычно содержатся в вулканических породах (рис. 14.9).

На равнинной поверхности Марса в мессбауэровских спектрах грунта обнаружена компонента, соответствующая такому широко распространенному на земле минералу, как гематит — Fe_2O_3 . Его образованию обычно предшествуют процессы гидролитических превращений водорастворимых форм Fe(III) , что явилось косвенным свидетельством наличия на Марсе воды.

Рассмотренную выше классическую мессбауэровскую спектроскопию (МС) с радиоактивным мессбауэровским источником принято рассматривать как спектроскопию в энергетическом представлении: мессбауэровский спектр представляет собой зависимость сечения резонансного поглощения от доплеровской скорости подвижного источника резонансного гамма-излучения. В последние годы в связи с успехами по возбуждению ядерных резонансных уровней синхротронным излучением (СИ) открылись новые возможности для применения ядерного гамма-резонанса в аналитических целях. Спектры, получаемые при возбуждении ядерных резонансных уровней с помощью СИ, принято называть спектрами во временном представлении. Внешне они напоминают временные спектры, наблюдаемые в современных спектрометрах ЯМР. Как и в ЯМР-спектроскопии, после Фурье-преобразования они могут быть представлены в традиционном энергетическом виде.

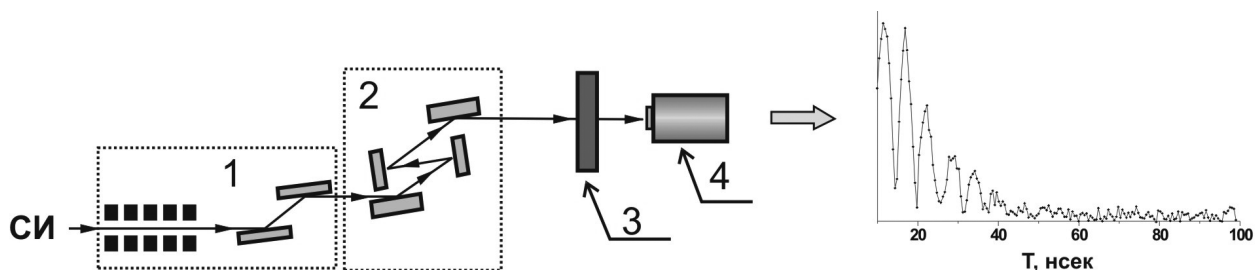


Рис. 14.10

Схема станции ядерного гамма-резонансного рассеяния СИ (слева). Вид экспериментального спектра (справа):

1 — ондулятор и предварительный монохроматор; 2 — монохроматор высокого разрешения; 3 — анализируемый образец; 4 — детектор.

Применение СИ позволило преодолеть некоторые ограничения, существующие в классической МС. Это объясняется тем, что, во-первых, снимаются проблемы с приготовлением мессбауэровского источника и периодом его полураспада, особенно для источников короткоживущих изотопов, например, 99 минут для $^{61}\text{Co} \rightarrow ^{61}\text{Ni}$ и 78 ч — для $^{67}\text{Ga} \rightarrow ^{67}\text{Zn}$. Во-вторых, высокая интенсивность при сильной коллимации пучка СИ приводит к большому потоку фотонов через очень небольшое поперечное сечение (0,1–1 мм²). Это позволяет проводить измерения с образцами небольшого объема. СИ обладает сильнейшей поляризацией (до 98%), что открывает дополнительные возможности при исследовании анизотропии магнитных, электрических и кристаллографических свойств анализируемых объектов. В-третьих, вспомогательное оборудование на станциях по ядерному резонансному рассеянию синхротронного излучения позволяет проводить измерения в широком интервале температур, давлений, магнитных полей, в условиях глубокого вакуума и т. д., что позволяет получать более полную информацию об анализируемом объекте. К настоящему времени выполнено много исследований, продемонстрировавших высокие потенциальные возможности ядерного резонансного рассеяния синхротронного излучения для получения новой, ранее недоступной аналитической информации. Схема типичной станции для измерений в геометрии ядерного резонансного рассеяния вперед (*Nuclear resonant forward scattering* — NFS) показана на рисунке 14.10.

Работает станция следующим образом: импульсный поток заряженных частиц (электронов или позитронов), проходя через ондулятор, преобразуется в узконаправленный поток тормозного рентгеновского излучения, которое попадает на предварительный монохроматор, выдерживающий высокие тепловые нагрузки. В результате получается импульсный поток монохроматического рентгеновского излучения с шириной спектральной полосы около 1 эВ. Дальнейшая монохроматизация вплоть до ширины единиц миллиэлектронвольт достигается с помощью монохроматора с высоким разрешением. За время импульса (100 пс) поток рентгеновского излучения переводит ядра резонансного изотопа в возбужденное состояние. После окончания действия импульсного возбуждения происходит переход ядер из возбужденного состояния в основное с испусканием сопутствующего излучения, которое и регистрируется быстродействующим детектором.

В таблице 14.2 приведены данные, демонстрирующие особенности спектроскопии ядерного резонансного рассеяния СИ (NFS) по сравнению с классической мессбауэровской спектроскопией (MS) на поглощение резонансного гамма-излучения

Сравнительные характеристики NFS и классической MS

	NFS	MS
Площадь анализируемого объекта (мм ²)	0,1–1,0	10–100
Количество ⁵⁷ Fe (мг)	~3	~3
Время накопления спектра (часы)	1–5	24–120
Доля фонового излучения (%)	~1	~90
Методы обработки экспериментальных данных	Сложная форма временных спектров, желательное применение Фурье-преобразования	Метод наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы спектральных линий

от радиоактивного источника. Данные приводятся для наиболее широко распространенного изотопа ⁵⁷Fe.

Применение СИ для мессбауэровских исследований является достаточно дорогой процедурой по сравнению с классической мессбауэровской спектроскопией. Его применяют, как правило, в тех случаях, когда необходимо анализировать объекты в широком интервале температур (от жидкого гелия до 1000 К), при высоких давлениях (до 150 ГПа), во внешних магнитных полях и т. д. С помощью СИ ведутся интенсивные исследования на таком редком изотопе, как ⁶¹Ni. Ядерное резонансное рассеяние СИ широко используется при анализе наноразмерных объектов, фазовых превращений в ультратонких поверхностных слоях, при проведении исследований каталитических процессов в объектах, содержащих соответствующий резонансный изотоп.

Большой интерес представляет применение мессбауэровской спектроскопии на СИ для биоорганической химии. Она может использоваться для выяснения геометрических и электронных структур железа, обнаруженных в металлопротеинах путём выявления сверхтонких взаимодействий между ядрами ⁵⁷Fe и окружающими электронами. Информация, полученная из мессбауэровской спектроскопии, имеет решающее значение для понимания химических и биологических процессов, выполняемых этими белками. Только применение СИ позволило наблюдать возникновение высокотемпературной сверхпроводимости вплоть до комнатной температуры при сверхвысоких давлениях (10–150 ГПа). Совсем недавно появилась возможность изучать на источнике СИ колебательные свойства молекул, содержащих резонансные ядра, регистрируя неупруго-рассеянное излучение. То есть мессбауэровская спектроскопия на СИ пока еще ищет свое место в кругу других спектроскопических методов, но уже найденные области ее применения позволяют утверждать, что это будет достойное место в ряду современных методов анализа и исследования вещества.

Контрольные вопросы

1. Опишите возможные типы радиоактивного распада и типы испускаемого излучения.
2. Напишите закон радиоактивного распада и объясните его основные параметры.
3. В чем заключается физическая сущность активационного анализа?

4. Какие существуют разновидности активационного анализа и в чем преимущества НАА?
5. Перечислите основные типы источников нейтронов для активационного анализа.
6. Каковы достоинства активационного анализа как аналитического метода?
7. В чем сущность метода изотопного разбавления?
8. Как используются радионуклиды в качестве «трассеров»?
9. Какие основные методы ядерного микроанализа используются в аналитических целях?
10. При каких условиях возникает безотдачное поглощение гамма-квантов?
11. Как связана скорость движения источника гамма-излучения с энергией испускаемых квантов?
12. Какими факторами определяется изомерный химический сдвиг в мессбауэровской спектроскопии?
13. С чем связана сверхтонкая структура мессбауэровских спектров и какие данные из нее получают?
14. Перечислите области применения мессбауэровской спектроскопии в химии.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТЬ

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

К радиоспектроскопическим методам аналитической химии относятся, в первую очередь, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), а также некоторые их комбинации (так называемые «двойные резонансы»). Основу этих явлений составляет взаимодействие магнитных моментов ядер и электронов и квадрупольных моментов ядер с внешними и внутренними магнитными и электрическими полями, действующими в веществе. В экспериментах регистрируется излучение или поглощение электромагнитных волн при переходах между состояниями с различной ориентацией ядер в статических магнитных или неоднородных электрических полях. Поскольку в этом случае изменения энергии ΔE (кванты) весьма малы, выполняется условие

$$\Delta E = h\nu \ll kT, \quad (15.1)$$

где ν — частота перехода, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура исследуемого вещества. Соотношение (15.1) имеет два основных следствия:

1. Радиоспектроскопические методы исследования, будучи бесконтактными и неразрушающими, отличаются исчезающе малым влиянием на физико-химические свойства исследуемого вещества.

2. Малость квантов энергии (частота ν попадает в область радиодиапазона) определяет относительно низкую чувствительность радиоспектроскопических методов (в последние десятилетия в этом аспекте есть большие достижения, но проблема остается).

Наибольшее применение для качественного и количественного анализа получил ЯМР. Для регистрации ЭПР необходимым условием является присутствие парамагнитных компонентов (неспаренных электронов) в исследуемом веществе. ЯКР может наблюдаться только в твердых веществах и только на ядрах, у которых спин больше $\frac{1}{2}$ (в их число не попадают такие актуальные ядра, как ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P и др.).

15.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯДЕР И ЭЛЕКТРОНОВ С ВНЕШНИМИ МАГНИТНЫМИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ

В этом разделе будут рассмотрены некоторые вопросы, имеющие общее значение для последующего изложения.

15.1.1. МАГНИТНЫЕ ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ЯДЕР И ЭЛЕКТРОНОВ

Ядра и электроны не только имеют определенные электрические заряды, но могут обладать и магнитными моментами, возникновение которых связано с существованием у этих микрочастиц моментов количества движения.

Магнитные моменты ядер возникают лишь при наличии у них собственного момента количества движения, который кратко называется *спином*. Следует сразу оговориться, что все химические элементы имеют хотя бы один изотоп с ненулевым магнитным моментом (отсюда универсальность метода ЯМР). Согласно законам квантовой механики, максимальная наблюдаемая в опытах величина собственного момента количества движения ядра (p) может принимать значения, кратные \hbar (\hbar — постоянная Планка, деленная на 2π), то есть

$$p = \hbar I. \quad (15.2)$$

Именно содержащаяся в выражении (15.2) величина I обычно и называется спином ядра (возможные значения спина $I = 0; 1/2; 1; 3/2; 2; \dots$). Магнитный момент ядра (μ) связан с моментом количества движения (p) соотношением

$$\mu = \gamma p = \gamma \hbar I, \quad (15.3)$$

где γ — так называемое *гиромагнитное отношение*.

Представление о возможных значениях спина, гиромагнитных отношений и магнитных моментов (в ядерных магнитонах Бора μ_N) дает таблица 15.1. Если $I = 0$, то ядро не имеет магнитного момента.

Природа возникновения магнитных моментов у электронов может быть двух типов. Прежде всего, собственным моментом количества движения — *спином* — обладает одиночный электрон. Поскольку электрон — частица одного сорта, то для него реализуется одно значение спинового квантового числа $s = 1/2$. Магнитный момент, связанный с этим видом движения, определяется формулой

$$\mu_s = -2\mu_B s, \quad (15.4)$$

где μ_B — магнетон Бора, а знак «минус» означает, что вектор магнитного момента электрона направлен против вектора момента количества движения (отрицательное гиромагнитное отношение). Кроме того, электрон может иметь орбитальный момент количества движения, характеризующийся орбитальным квантовым числом l , которое принимает значения $0, 1, 2, \dots, n-1$, где n — главное квантовое число. Магнитный момент электрона, связанный с орбитальным движением, описывается формулой:

$$\vec{\mu}_l = -\mu_B \vec{l}. \quad (15.5)$$

Если присутствуют оба вида движения, то, в соответствии с полным моментом количества $j = s + l$, возникает результирующий магнитный момент:

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_l.$$

Примеры изотопов некоторых химических элементов и их характеристики

Элемент	Естественная распространенность, %	I	μ/μ_N	$\gamma/(2\pi)$, Гц/Гс	eQ , 10^{-24} см ²	Относительная интенсивность ЯМР при одинаковом числе ядер	
						$B_0 = \text{const}$	$\nu_0 = \text{const}$
¹ H	99,985	1/2	2,7927	4258	—	1,000	1,00
² H	0,015	1	0,8574	654	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	0,41
⁶ Li	7,43	1	0,0129	626	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	0,39
⁷ Li	92,57	3/2	3,2560	1655	$-4,2 \cdot 10^{-2}$	0,294	1,94
⁹ Be	100	3/2	1,1774	-598	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,70
¹¹ B	81,17	3/2	2,6880	1366	$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,165	1,60
¹³ C	1,11	1/2	0,7022	1070	—	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,25
¹⁷ O	0,037	5/2	1,8930	-577	$-4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	1,58
¹⁹ F	100	1/2	2,6273	4005	—	0,834	0,94
²³ Na	100	3/2	2,2161	1126	0,1	$9,3 \cdot 10^{-2}$	2,22
²⁷ Al	100	5/2	3,6385	1109	0,149	0,207	3,04
³¹ P	100	1/2	1,1305	1723	—	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,40
³⁵ Cl	75,4	3/2	0,8209	417	$-8 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,49
⁷⁹ Br	50,6	3/2	2,0990	1067	0,33	$7,9 \cdot 10^{-2}$	1,26
⁸¹ Br	49,4	3/2	2,2696	1153	0,28	$9,8 \cdot 10^{-2}$	1,35
⁸⁵ Rb	72,8	5/2	1,3483	411	0,31	$1 \cdot 10^{-2}$	1,35
⁸⁷ Rb	27,2	3/2	2,7505	1397	0,15	0,177	1,64
¹¹³ Cd	12,3	1/2	0,6195	-944	—	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,22
¹²⁷ I	100	5/2	2,7939	852	-0,75	$9,4 \cdot 10^{-2}$	2,33
¹³³ Cs	100	7/2	2,5785	562	-0,003	$4,8 \cdot 10^{-2}$	2,80
²⁰⁵ Tl	70,5	1/2	1,6276	2480	—	0,20	0,58
²⁰⁹ Bi	100	9/2	4,0801	684	-0,4	0,91	0,14

При наличии нескольких неспаренных электронов в молекуле (атоме, ионе и т. п.) спиновые и орбитальные моменты количества движения суммируются по-разному в зависимости от особенностей строения электронной оболочки. В случае *нормальной связи* сначала складываются по отдельности спиновые ($S = \sum s_i$) и орбитальные ($L = \sum l_i$) моменты количества движения, а затем образуется полный момент количества движения неспаренных электронов молекулярной системы \vec{J} :

$$\vec{J} = S + L.$$

В этом случае магнитный момент системы электронов может быть выражен с помощью формулы:

$$\vec{\mu}_J = -g_0 \mu_B \vec{J},$$

где g_0 — так называемый *фактор Ланде*, вычисляемый по формуле

$$g_0 = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + 1 \quad (15.6)$$

(индекс «0» поставлен для того, чтобы отличать фактор Ланде от более общего в ЭПР понятия g -фактора, см. раздел 15.3). Для чисто спинового магнетизма ($L = 0$) $g_0 = 2$ (более точное значение, учитывающее релятивистскую поправку, равно 2,00232), если $S = 0$, то $g_0 = 1$.

15.1.2. КВАДРУПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ЯДРА

Электрические свойства ядер характеризуют зарядом и квадрупольным моментом. Заряд ядра не оказывает влияния на ориентацию ядра в электрическом поле и поэтому не представляет интереса в аспекте рассматриваемых далее проблем. Вследствие высокой симметрии ядро (сфера или эллипсоид вращения) не может обладать электрическим дипольным моментом.

Для определения квадрупольного момента ядра будем исходить из выражения для энергии электростатического взаимодействия ядра с окружающими электрическими полями:

$$E = \int \rho(x, y, z) V(x, y, z) dx dy dz, \quad (15.7)$$

где $\rho(x, y, z)$ — плотность заряда внутри ядра; $V(x, y, z)$ — потенциал электрического поля, которое создается окружающими данное ядро электронами и другими зарядами. Разложим $V(x, y, z)$ в ряд Тейлора в окрестности начала координат, расположенного в центре ядра:

$$V(x, y, z) = V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 + \dots, \quad (15.8)$$

где x_{α} , x_{β} (при $\alpha, \beta = 1, 2, 3$) есть x, y, z в обычном понимании декартовой системы координат (временное переобозначение сделано в целях компактности записи).

Введя обозначения $dv = dx dy dz$ и $q_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0$, получим с учетом (15.7) и (15.8)

$$E = V(0) \int \rho(x, y, z) dv + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 \int x_{\alpha} \rho(x, y, z) dv + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} q_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho(x, y, z) dv + \dots \quad (15.9)$$

Первый член справа в (15.9) представляет электростатическое взаимодействие «точечного» заряда с внешним электрическим полем и от ориентации ядра не зависит. Второй член описывает дипольное взаимодействие и поэтому равен нулю (электрического диполя у ядер нет). Третий член в (15.9) является объектом нашего внимания (четвертый член равен нулю из-за симметрии ядра, а остальными пренебрегаем). Тогда для энергии взаимодействия квадрупольного ядра с электрическим полем получаем:

$$E_Q = \frac{1}{4} q_{zz} \int (3z^2 - r^2) \rho(x, y, z) dv = \frac{1}{4} q_{zz} eQ^*. \quad (15.10)$$

где $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Величину $eQ^* = \int (3z^2 - r^2) \rho(x, y, z) dv$ называют *квадрупольным моментом ядра*, который, как видно из (15.10), представляет собой меру отклонения распределения заряда ядра от сферически симметричного, то есть показывает, вытянуто оно ($3z^2 > r^2$) или, наоборот, сплющено ($3z^2 < r^2$). Для ядер со спином $I = 1/2$ (сферически симметричные ядра) квадрупольный момент $eQ^* = 0$, так как в среднем $r^2 = 3z^2$, и квадрупольное взаимодействие (15.10) отсутствует. В таблице 15.1 содержатся сведения о квадрупольных моментах некоторых ядер.

Кроме перечисленных ранее параметров ядер в таблице 15.1 приведены также данные об интенсивности сигналов ядерного магнитного резонанса при типичных условиях экспериментов.

15.1.3. МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ СПИНОВАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ В СТАТИЧЕСКОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ. МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Рассмотрим поведение магнитных моментов (диполей) ядер или электронов, помещенных в статическое магнитное поле с индукцией B_0 . Магнитные диполи будут стремиться ориентироваться вдоль вектора поля (подобно стрелкам магнитного компаса в поле Земли), а флуктуирующие из-за теплового движения внутренние электромагнитные поля в веществе препятствуют установлению полной ориентации (представим себе компасы, расположенные на трясущемся столе). В результате устанавливается некоторая «компромиссная» макроскопическая намагниченность M_0 . Для того, чтобы ее рассчитать, необходимо рассмотреть состояния магнитного диполя в статическом магнитном поле (рис. 15.1).

Энергия взаимодействия магнитного диполя с полем B_0 есть

$$E = -(\mu, B_0) = -\mu_z B_0. \quad (15.11)$$

Если наибольшую проекцию магнитного момента μ на направление вектора поля B_0 (см. рис. 15.1) обозначить через μ_z , то возможные значения энергии (15.11) можно выразить с помощью магнитного квантового числа m , которое характеризует разрешенные (согласно законам квантовой механики) проекции спина I (для электрона J) и принимает значения в пределах $I, I-1, \dots, -(I-1), -I$, то есть всего $2I+1$ значений:

$$E_m = -\mu B_0 m / I. \quad (15.12)$$

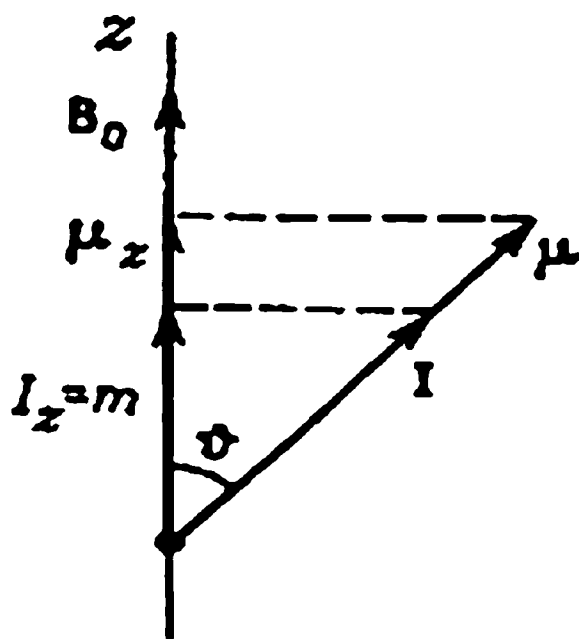


Рис. 15.1

Магнитный диполь в статическом магнитном поле

Теория квантовых переходов дает правило переходов (отбора) для дипольного магнитного момента в магнитном поле: $m = \pm 1$, то есть возможны переходы только между соседними энергетическими состояниями. Таким образом, излучение и поглощение электромагнитной энергии при изменении ориентации магнитного диполя в поле B_0 происходит на одной (резонансной) частоте ν_0 . С учетом формулы (15.3) получаем:

$$\Delta E = h\nu_0; \nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi. \quad (15.13)$$

Явление носит название *магнитного резонанса*, но традиционно в случае ядерных магнитных диполей оно называется «*ядерный магнитный резонанс*» (ЯМР), а в случае электронных — «*электронный парамагнитный резонанс*» (ЭПР).

Следует иметь в виду, что для всех достижимых в лабораторных условиях значений магнитного поля частота ν_0 попадает в область радиодиапазона.

Поскольку в реальном образце ядра и неспаренные электроны являются слабо взаимодействующими частицами, населенность (n_m) энергетических состояний (15.12), изображенных на рисунке 15.2, подчиняется статистике Больцмана, то есть

$$n_m = A \cdot \exp(-E_m/kT), \quad (15.14)$$

где n_m — количество частиц в состоянии с энергией E_m ; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; A — нормировочный коэффициент. Вследствие неравномерной населенности состояний, соответствующих различным проекциям магнитного момента μ , вещество оказывается намагниченным (количество магнитных моментов, ориентированных вдоль вектора магнитного поля, больше, чем ориентированных против него). Следовательно, образец, помещенный в магнитное поле, можно охарактеризовать вектором макроскопической ядерной намагниченности M_0 .

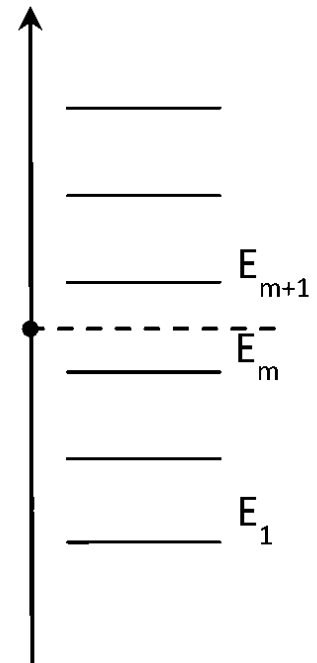
Величина M_0 определяется количеством магнитных моментов N_0 в единице объема:

$$M_0 = \frac{I+1}{I} \frac{N_0 \mu^2}{3kT} B_0. \quad (15.15)$$

В отсутствие внешних воздействий макроскопическая намагниченность будет стремиться ориентироваться вдоль направления вектора B_0 , принимая значение M_0 . Процесс установления равновесного значения макроскопической намагниченности называют *магнитной релаксацией*.

Всякое изменение величины продольной относительно B_0 компоненты намагниченности образца связано с увеличением или уменьшением энергии системы магнитных моментов (системы спинов) в магнитном поле. Так как взаимодействие внутри замкнутой системы не может привести к изменению ее полной энергии, то очевидно, что существует обмен энергией между системой спинов и каким-то резервуаром энергии. В случае магнитного резонанса таким резервуаром служит энергия теплового движения атомов, ионов или молекул вещества, в котором локализованы магнитные моменты. Это вещество называют *решеткой* независимо от агрегатного состояния. Поскольку $kT \gg h\nu$, то вещество («решетку») можно считать термостатом. В результате обмена энергией между решеткой и системой спинов происходит установление равновесного значения продольной компоненты ядерной или электронной макроскопической намагниченности с некоторой постоянной времени, которую обычно обозначают через T_1 и называют *временем продольной, или спин-решеточной, релаксации*. Для характеристики процесса установления равновесного значения поперечной относительно вектора поля B_0 компоненты намагниченности вводят постоянную времени T_2 , которую называют

Рис. 15.2
Схема энергетических состояний (уровней) магнитного момента в статическом магнитном поле



временем поперечной, или спин-спиновой, релаксации. Равновесное значение поперечной компоненты равно нулю, и в общем случае $T_2 \leq T_1$. Величины, обратные T_1 и T_2 , называются скоростями магнитной релаксации.

15.1.4. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ БЛОХА. ПОНЯТИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ И СПЕКТРА МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Поведение макроскопической ядерной намагниченности должно описываться уравнениями классической физики. Исходя из известных в классической электродинамике выражений для момента сил, действующих на намагниченность со стороны магнитного поля, можно получить следующую формулу:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}, \mathbf{B}_0], \quad (15.16)$$

из которой следует, что макроскопическая намагниченность прецессирует вокруг поля \mathbf{B}_0 (см. рис. 15.3) с частотой

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi,$$

что согласуется с квантово-механическим рассмотрением (15.13).

В уравнении (15.16) не учтены процессы релаксации. Поэтому в него следует добавить соответствующие члены, которые бы описывали стремление намагниченности установиться вдоль вектора постоянного магнитного поля \mathbf{B}_0 , то есть при традиционной ориентации оси z системы координат вдоль вектора поля \mathbf{B}_0 необходимо учесть, что $M_z \rightarrow M_0$, а $M_x \rightarrow 0$, $M_y \rightarrow 0$. В соответствии со сказанным, здесь и в предыдущем разделе можно записать

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}, \mathbf{B}] - e_x \frac{M_x}{T_2} - e_y \frac{M_y}{T_2} - e_z \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (15.17)$$

где \mathbf{B} — сумма всех внешних магнитных полей, действующих на систему спинов; e_x , e_y и e_z — единичные векторы, направленные вдоль соответствующих осей координат.

Уравнение (15.17) было впервые предложено Ф. Блохом в 1946 г. в статье, сообщавшей о первой успешной регистрации ядерного магнитного резонанса в конденсированной фазе вещества. Записанное в векторной форме уравнение (15.17)

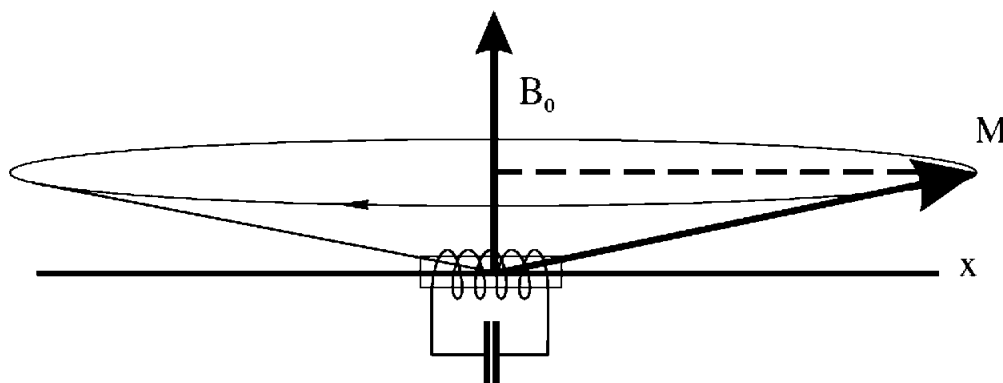


Рис. 15.3

Прецессия макроскопической намагниченности M вокруг статического магнитного поля B_0 . Дополнительно показан приемно-передающий радиочастотный контур датчика ЯМР-спектрометра (см. раздел 15.2)

представляет собой систему из трех дифференциальных уравнений для компонент M_x , M_y и M_z . В уравнение Блоха входит время поперечной релаксации, которое должно отражать все причины (в том числе и такие аппаратурные, как влияние неоднородности магнитного поля), вызывающие «распад» поперечной компоненты ядерной намагниченности. Обычно этот параметр обозначают через T_2^* (естественно, что в ряде случаев может быть $T_2^* = T_2$).

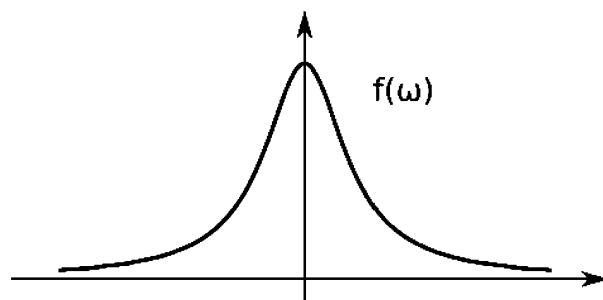


Рис. 15.4
Вид спектральной линии магнитного резонанса

При наблюдении магнитного резонанса кроме статического магнитного поля B_0 используется переменное магнитное поле на частоте резонанса, которое вызывает отклонение макроскопической намагниченности от поля B_0 , что позволяет зарегистрировать сигнал от прецессирующей намагниченности (переменное поле должно быть перпендикулярным по отношению к B_0). Возможны два варианта эксперимента, детали которых будут уточнены при рассмотрении конкретных методов магнитного резонанса:

1. Переменное поле небольшой амплитуды действует постоянно, и, медленно изменяя в некоторых пределах поле B_0 , можно зарегистрировать отклик резонансной спиновой системы. Решение уравнения Блоха (15.17) для этого (стационарного) случая приводит к понятию *спектральной линии магнитного резонанса*, которая дается формулой:

$$f(\omega) = M_0 \frac{\gamma B_1 T_2^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \quad (15.18)$$

где B_1 и ω — амплитуда и круговая частота ($\omega = 2\pi\nu$) переменного поля, соответственно; $\omega_0 = 2\pi\nu_0$. Вид спектральной линии представлен на рисунке 15.4. Необходимо сразу отметить, что в результате взаимодействия «резонирующих» ядер или электронов с окружением возникает расщепление спектральной линии и *спектр магнитного резонанса* (см. ниже).

2. Переменное магнитное поле подается в виде коротких радиочастотных импульсов, которые отклоняют вектор макроскопической намагниченности. После импульсов и (или) между ними наблюдают сигналы магнитного резонанса.

15.2. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЯМР)

Из всех радиоспектроскопических методов наибольшее распространение для решения аналитических задач получил ЯМР. Информация о количестве и строении тех или иных молекулярных образований может быть получена на основе регистрации амплитуды сигналов, спектров и релаксационных характеристик. Подавляющее число работ, в которых основным методом является ЯМР, относится к исследованиям диамагнитных соединений, однако показано, что изучение ЯМР в парамагнитных комплексах также позволяет получить уникальную информацию о строении молекулярных систем. Отдельное направление представляет собой ЯМР в магнитоупорядоченных веществах (в этом случае ЯМР наблюдается на внутрен-

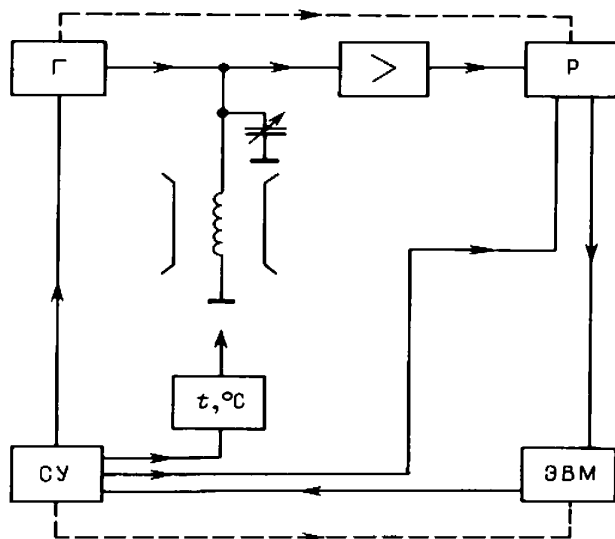


Рис. 15.5

Блок-схема прибора для наблюдения ЯМР
(пояснения в тексте)

них полях, и не требуется приложения внешнего статического поля).

Блок-схема прибора для наблюдения ЯМР представлена на рисунке 15.5. Вывод о существовании прецессии вектора ядерной намагниченности M подсказывает схему устройства для регистрации явления ядерного магнитного резонанса. Очевидно, что если образец, помещенный в постоянное магнитное поле, охватить катушкой индуктивности, ось которой перпендикулярна вектору поля B_0 , то прецессирующая вокруг B_0 намагниченность (см. рис. 15.3) наведет в этой катушке сигнал, который усиливается и регистрируется.

Источниками магнитного поля могут быть: постоянный магнит, электромагнит, резистивный соленоид, сверхпроводящий соленоид и, как крайний случай, магнитное поле Земли. Для увеличения сигнала ЯМР на входе приемного устройства (усилителя) катушку индуктивности включают в состав радиочастотного контура, настроенного на частоту резонанса. Кроме упомянутых элементов и источника магнитного поля, прибор должен включать устройство для выведения вектора M из равновесного состояния вдоль вектора поля B_0 . Обычно эту функцию выполняет радиочастотный генератор (Г), работающий на частоте резонанса в стационарном или импульсном режиме. Выход приемника соединяется с регистратором (Р), которым может быть осциллограф, самопишущий потенциометр, аналого-цифровой преобразователь и т. д. Специальное устройство (СУ) управляет режимом генератора, регистрирующими цепями и другими блоками прибора, а также может иметь обратную связь с ЭВМ (*пунктир*). При синхронном детектировании сигналов ЯМР используется опорный сигнал от генератора (*пунктир*). В настоящее время преобладают импульсные способы регистрации ЯМР.

15.2.1. ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД НАБЛЮДЕНИЯ ЯМР. СПИНОВОЕ ЭХО

Если радиочастотный (rf) импульс короткий (это означает, что его длительность $t_{имп}$ много меньше, чем T_1 , T_2 или T_2^*), то, пренебрегая релаксационными членами в (15.17), можно получить, что rf -импульс поворачивает ядерную макроскопическую намагниченность на угол ϑ относительно B_0 в соответствии с формулой:

$$\vartheta = \gamma B_1 t_{имп}.$$

Поскольку все наблюдаемые эффекты в ЯМР связаны с прецессирующей компонентой M , для получения максимального сигнала желателен поворот на $\pi/2$ (такой импульс называется 90-градусным).

После выключения радиоимпульса наблюдается *сигнал свободной прецессии ядер* (ССП). Иногда этот отклик называют сигналом свободной индукции (ССИ).

В англоязычной литературе ССИ называется *FID* (*free induction decay*). Решение уравнения (15.17) при $B_1 = 0$ дает выражение для поперечной (относительно B_0) компоненты M (см. рис. 15.6):

$$M_{\perp} = M_{\perp}(0) \cdot \exp(-t/T_2) \cdot \cos \omega_0 t. \quad (15.19)$$

Если в пределах исследуемого образца поле B_0 неоднородно, то, как следует из формулы (15.13), спектральная линия ЯМР уширится (из-за разброса частот), что должно привести к ускорению затухания сигнала, то есть $T_2 \rightarrow T_2^*$. Однако оказывается, что воздействием дополнительного *rf*-импульса расфазировку прецессии из-за неоднородности B_0 можно нейтрализовать. При этом, если интервал между импульсами равен τ , то спустя τ после второго импульса возникает сигнал, который называется *спиновым эхо* (рис. 15.7). Амплитуда сигнала спинового эха подчиняется закону (15.19), и это позволяет определять истинное значение T_2 .

Поскольку с прецессирующей намагниченностью связан переменный магнитный поток ϕ , то сигналы ЯМР можно зарегистрировать с помощью катушки индуктивности, которая для увеличения сигнала включается в радиотехнический контур, настроенный на частоту резонанса. В этом случае амплитуда сигнала на катушке u_{s0} дается формулой:

$$u_{s0} = \left| nQ \frac{d\phi}{dt} \right| = 4\pi S n \omega_0 M_0 Q \eta, \quad (15.20)$$

где n и S — число и площадь витков приемной катушки; Q — добротность приемного контура; η — так называемый коэффициент заполнения, который учитывает

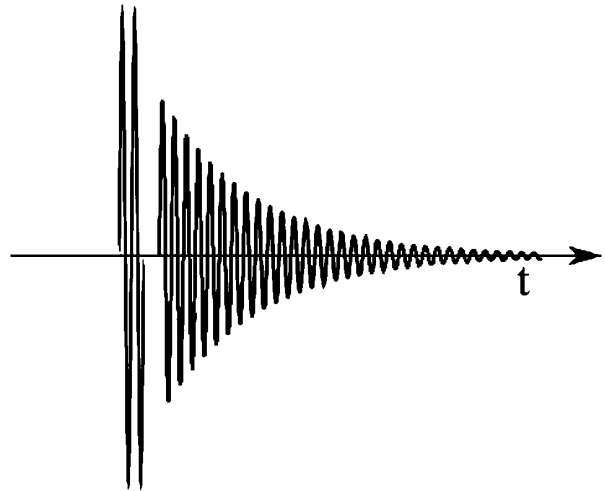


Рис. 15.6

Радиочастотный импульс и следующий за ним сигнал свободной прецессии

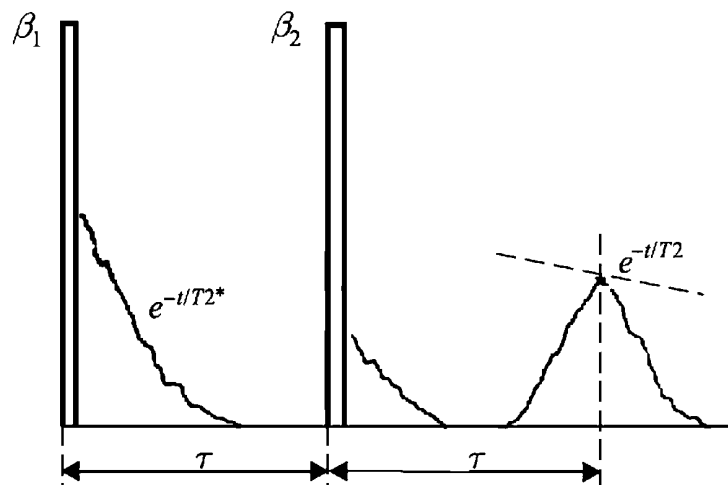


Рис. 15.7

Последовательность из двух импульсов, возбуждающих сигналы ССИ и спинового эха. Изображены огибающие сигналов (после детектирования), углы поворота намагниченности после действия импульсов — β_1 и β_2 (произвольные, но близкие к $\pi/2$)

степень заполнения катушки образцом и, следовательно, может изменяться в пределах $0 < \eta < 1$; остальные параметры введены ранее.

Принимая во внимание формулу (15.15), можно сделать вывод, что *амплитуда сигнала ЯМР* (15.20) является *надежной мерой концентрации вещества* (N_0). Коэффициент пропорциональности между u_{s0} и N_0 обычно определяется с помощью эталонных образцов.

15.2.2. ФУРЬЕ-ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В ЯДЕРНОМ МАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ

Функция формы спектральной линии (15.18) и зависимость сигнала свободной прецессии (ССП) от времени (15.19) связаны между собой Фурье-преобразованием (с точностью до постоянного коэффициента). Этот факт отражает общую закономерность связи частотных и временных характеристик резонансных систем. В результате, делая Фурье-преобразование СПП после радиочастотного импульса, можно получить спектр ЯМР. Если спектр ЯМР состоит из нескольких линий, СПП имеет сложный характер. Такой сигнал называют *интерферограммой*. Сказанное иллюстрируется рисунком 15.8. Особенно большие преимущества во времени регистрации (и, следовательно, в чувствительности) этот способ дает при регистрации сложных спектров, так как спектр ЯМР получается не пошаговым прохождением спектральных линий (последовательный анализ), а путем возбуждения всех линий одновременно (параллельный анализ) с последующей математической операцией, которая вынесена за рамки эксперимента (да и занимает она на современных ЭВМ крайне малое время).

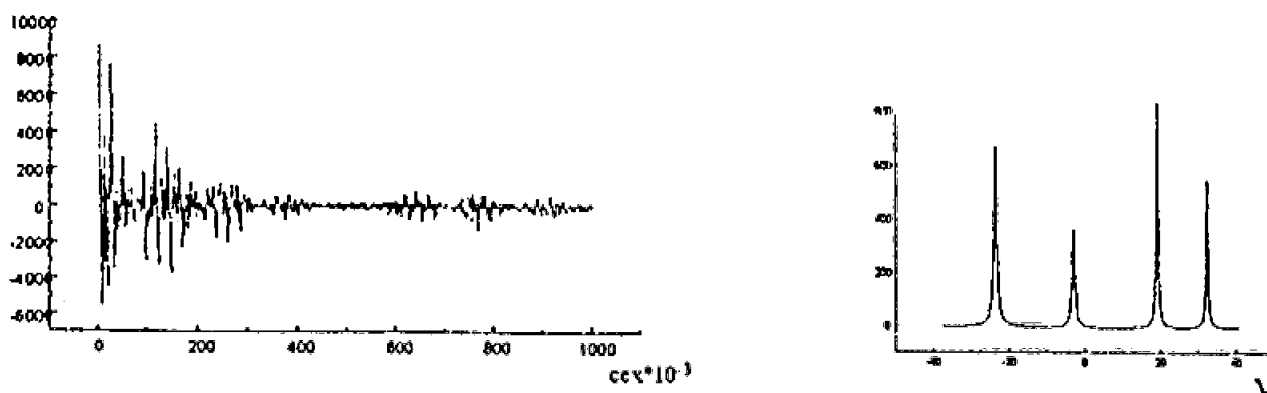


Рис. 15.8

Сигнал свободной прецессии (а) и спектр (б) из четырех линий для одной из органических молекул

15.2.3. СПЕКТРЫ ЯМР

В результате различных взаимодействий ядер с окружением и между собой спектр ядерного магнитного резонанса расщепляется на некоторое (иногда очень большое) число линий. Перечислим основные причины усложнения спектров ядерного магнитного резонанса.

Электронное экранирование. Реально ядра содержатся в атомах и молекулах, и поэтому окружены электронными оболочками. Под влиянием внешнего статического магнитного поля B_0 в электронных оболочках возникают круговые токи, которые создают вторичное магнитное поле B' . Исходя из общих законов индук-

ции, нетрудно догадаться, что вектор вторичного поля должен быть направлен против вектора внешнего статического поля и, ввиду малости возмущения электронной оболочки этим полем, прямо пропорционален величине B_0 . Поэтому формула (15.13) принимает вид:

$$\nu_0 = \gamma B_0(1 - \sigma)/2\pi, \quad (15.21)$$

где σ — так называемая *константа электронного экранирования*, зависящая от строения электронной оболочки в окрестности ядра. Классический пример усложнения спектра водорода

(протонов) в результате различия в электронном экранировании ядер, входящих в разные группы молекулы этилового спирта, представлен на рисунке 15.9. Протонный спектр диметилового эфира, молекулы которого состоят из тех же атомов, содержит только одну линию ввиду эквивалентности всех атомов водорода.

Как видно из формулы (15.21), расщепления в спектрах ядерного магнитного резонанса из-за электронного экранирования как в частотной, так и в магнитной шкалах пропорциональны величине поля B_0 . Поскольку невозможно зарегистрировать ЯМР на «голых» ядрах, а значения σ пока не рассчитываются методами квантовой химии с достаточной точностью, на практике удобно измерять не абсолютные значения константы экранирования σ , а разности:

$$\delta = \sigma_{\text{эт}} - \sigma_x,$$

где $\sigma_{\text{эт}}$ — константа экранирования ядер в эталонном веществе, а σ_x — константа экранирования тех же ядер в исследуемом образце. Параметр δ называется *относительным*, или просто *химическим сдвигом*. При построении шкалы δ в качестве начала отсчета используют сигнал какого-либо стандартного вещества. В спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C им обычно служит тетраметилсилан (ТМС). Это вещество имеет единственную спектральную линию ЯМР, поскольку все его двенадцать протонов (и четыре атома углерода) эквивалентны. ТМС можно непосредственно добавлять к пробе в качестве внутреннего стандарта. Так как абсолютный химический сдвиг прямо пропорционален частоте резонанса, его удобно и принято измерять в относительных единицах:

$$\delta_x = \frac{\Delta\nu}{\nu_0},$$

и этот параметр ввиду его малости выражают в миллионных долях (м. д.). Химические сдвиги для протонов занимают диапазон несколько более 10 м. д., а стандартная ошибка их измерения в современных спектрометрах составляет $\pm 0,001$ м. д. Для тяжелых ядер, которые окружает объемная электронная оболочка, эти сдвиги становятся больше, чем на порядок.

Косвенное спин-спиновое взаимодействие. При изучении спектров ЯМР высокого разрешения выяснилось, что в спектрах многих веществ обнаруживается больше линий, чем это следует из простой оценки числа химически неэквивалентных молекулярных групп. Обычно отдельные линии расщеплены в виде симмет-

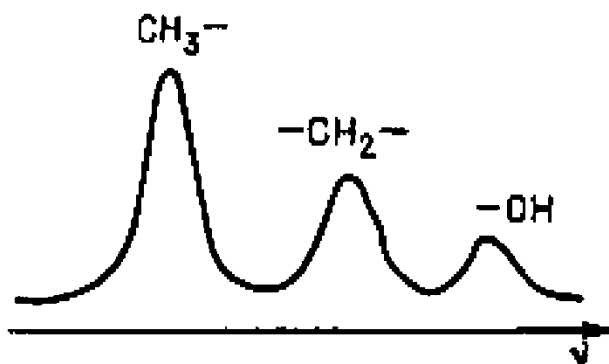


Рис. 15.9

Спектр ядер ^1H в этиловом спирте
(относительно низкое разрешение)

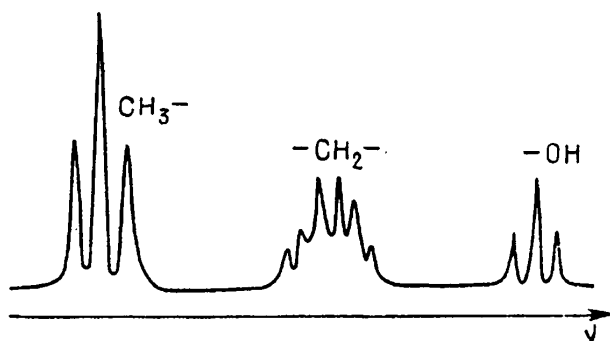


Рис. 15.10

Протонный (^1H) спектр этилового спирта, полученный при более высоком разрешении спектрометра, чем в случае, представленном на рисунке 15.9

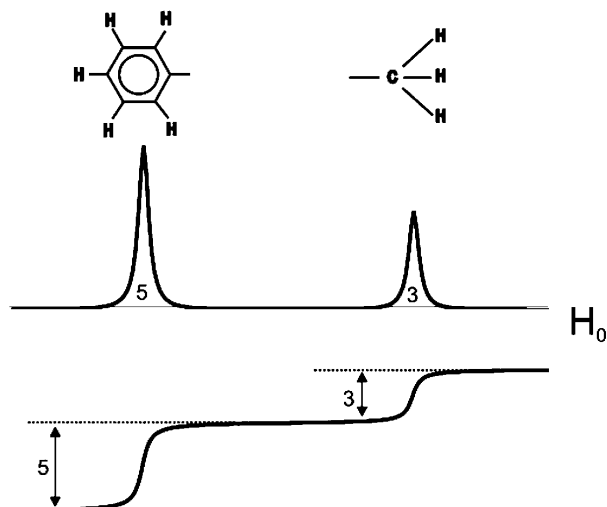


Рис. 15.11

Пример спектра ЯМР и его интеграл (цифрами указана интегральная интенсивность линий в условных единицах)

ричных мультиплетов, причем расстояния между компонентами мультиплетов в частотной шкале не зависят от величины поля B_0 . Было установлено, что эти мультиплеты обусловлены взаимодействием ядер по схеме: ядро типа $A \leftrightarrow$ электроны в окрестности ядра типа $A \leftrightarrow$ электроны в окрестности ядра типа $B \leftrightarrow$ ядра типа B . Физическая картина этого взаимодействия, которое принято называть *косвенным спин-спиновым*, или *скалярным*, состоит в упрощенном варианте в том, что одни ядра как бы создают добавочное магнитное поле в месте расположения других. Величина этого поля, например, на ядрах A , сильно уменьшается по мере возрастания числа химических связей, разделяющих ядра A и B , и пропорциональна значениям возможных проекций суммарного спина ядер, входящих в группу ядер B . Отличительные черты рассматриваемого эффекта:

- 1) расщепления в спектрах возникают только в случае взаимодействия неэквивалентных ядер (то есть разных ядер или одинаковых ядер, но частоты которых заметно отличаются из-за разного электронного экранирования);
- 2) величина расщеплений, выраженная в частотной шкале, не зависит от уровня магнитного поля, в котором наблюдается резонанс.

Пример расщепления спектра из-за косвенного спин-спинового взаимодействия для этилового спирта приведен на рисунке 15.10 (спектр получен при более высоком разрешении спектрометра, чем в случае, представленном на рисунке 15.9).

Прямое диполь-дипольное взаимодействие. Ядра могут взаимодействовать и непосредственно через пространство как два (или несколько) магнитных диполя. Это взаимодействие также может привести к расщеплению спектра ядерного магнитного резонанса из-за возникновения разных локальных магнитных полей, создаваемых в месте расположения ядра соседними магнитными диполями. В жидкостях диполь-дипольное взаимодействие усредняется вследствие хаотического молекулярного движения и не расщепляет спектры, но влияет на релаксационные процессы.

При обработке спектров ЯМР часто применяют интегрирование. При этом помимо обычного спектра (в виде пиков) информацию дополнительно представляют

в форме интегрального спектра (ступенчатая кривая на рисунке 15.11). Высота каждой ступени соответствует площади пика. Относительная погрешность измерения площадей пиков составляет обычно $\pm 2\%$.

15.2.4. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Ядерная магнитная релаксация — процесс установления равновесного состояния ядерной макроскопической намагниченности в статическом магнитном поле — не имеет прямых аналогов (!) в физических явлениях, определяющих спектры в инфракрасном, видимом и более коротковолновых диапазонах, когда равновесные состояния достигаются в основном за счет спонтанных переходов из возбужденных состояний.

Процессы ядерной магнитной релаксации определяются интенсивностью флуктуирующих электромагнитных полей в веществе. Поэтому изучение этих процессов представляет собой исследование взаимодействия ядерных магнитных и электрических мультиполей с флуктуирующими электромагнитными полями в веществе в тесном переплетении с исследованием характера и скорости теплового молекулярного движения, в результате которого возникают эти флуктуирующие поля. Следует отметить, что ЯМР-релаксация чувствительна к скорости молекулярных движений в очень широком интервале: 10^3 – 10^{12} Гц. Методы ядерной магнитной релаксации важны для физиков, химиков, биологов и других специалистов, изучающих молекулярные движения в веществе и межмолекулярные взаимодействия, а также для специалистов в областях технологии, металловедения, медицины в связи с расширяющимися практическими приложениями ЯМР-релаксации.

В уравнение Блоха (15.17) феноменологически включены параметры, характеризующие релаксационные процессы — времена релаксации T_1 и T_2 , которые позволяют правильно описать поведение макроскопической намагниченности, однако природа релаксационных процессов остается за рамками такого подхода. Понять и описать сущность процессов ядерной магнитной релаксации возможно лишь с помощью теории квантовых переходов. Не загромождая изложение подробными вычислениями, отметим основные логические моменты.

Прежде всего, рассмотрим на качественном уровне физическую природу релаксационных процессов. Одним из универсальных видов взаимодействий ядер с окружением является взаимодействие их магнитных моментов через пространство — прямое диполь-дипольное взаимодействие. Диполи взаимодействуют посредством магнитного поля, которое они создают в окружающем пространстве. Локальное магнитное поле диполя на расстоянии r есть

$$B_{loc} = \frac{\mu}{r^3} f(\theta),$$

где $f(\theta)$ — некоторая функция, зависящая от ориентации диполя. При тепловом движении величины r и θ становятся случайными функциями времени, что вызывает флуктуации поля B_{loc} . Если в спектре B_{loc} содержатся компоненты на частоте ЯМР, то это поле будет вызывать релаксационные переходы, при которых магнитная энергия спинов обменивается на тепловую энергию молекулярного движения. Таков в общих чертах механизм релаксации.

Для скорости спин-решеточной (продольной) релаксации можно записать при действии k -го механизма релаксации:

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_n a_{kn} w_{kn},$$

где a_{kn} — весовые коэффициенты перед средними вероятностями w_{kn} , которые рассчитываются с помощью теории квантовых переходов; суммирование ведется по всем разрешенным переходам в системе энергетических состояний (см. рис. 15.1). Для скорости спин-спиновой (поперечной) релаксации можно записать аналогичные выражения, введя соответствующие вероятности переходов.

При вычислении средних по ансамблю вероятностей релаксационных переходов (локальное поле случайно в месте расположения каждого ядра) вводят функцию корреляции $K(\tau)$, характеризующую динамичность изменения случайной функции (в нашем случае B_{loc}). Во многих практически важных случаях функция корреляции описывается экспоненциальной зависимостью:

$$K(\tau) = \exp(-|\tau|/\tau_c).$$

Параметр τ_c называется *временем корреляции* и представляет собой интервал, в течение которого случайная функция заметно изменяет свое значение. В релаксационных процессах флуктуации B_{loc} определяются скоростью переориентации молекул. Следовательно, τ_c характеризует скорость молекулярного движения в веществе.

Для многих жидкостей реализуется случай быстрого движения, когда $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$. Тогда теория дает следующее выражение для скоростей дипольной релаксации для ядер со спином I , взаимодействующих с ядрами или электронами со спином $S = 1/2$, находящимися на постоянном расстоянии r (внутримолекулярный вклад):

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{вн}} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{вн}} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \tau_c. \quad (15.22)$$

Формула (15.22) свидетельствует, что, изучая процессы релаксации, можно получить информацию о скорости молекулярного движения каждого компонента молекулярной системы, спектр которого регистрируется в эксперименте.

15.2.5. ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЭХА

Метод ЯМР дает уникальную возможность измерять коэффициенты диффузии и самодиффузии (D) в широком диапазоне значений (с применением различных модификаций — от 10^{-7} до 10^{-15} м²/с). Способ измерений основан на зависимости амплитуды сигнала спинового эха (рис. 15.7) от D в неоднородном магнитном поле. Если приложить (дополнительно к B_0) магнитное поле, линейно зависящее от координаты, например, $B = B_0 + G_0 z$ (где G_0 — градиент магнитного поля), то амплитуда сигнала эха получит дополнительное затухание:

$$A(2\tau) = A(0) e^{-2\tau/T_2} e^{-\frac{2}{3} D \gamma^2 G_0^2 \tau^3}.$$

Следовательно, изучая зависимость $A(2\tau)$ от τ при $G_0 = \text{const}$ или от G_0^2 при $\tau = \text{const}$, можно определить D .

Применение импульсного градиента магнитного поля расширяет возможности метода. Регистрация сигналов в этом случае ведется в однородном поле, и при раз-

решенном спектре ЯМР можно определить коэффициенты диффузии отдельных компонентов. Например, с целью демонстрации возможностей метода в одной из работ были измерены коэффициенты диффузии каждого из 12 органических веществ, присутствующих в растворе ацетона.

15.2.6. ПРИМЕРЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА С ПОМОЩЬЮ ЯМР

Как было указано, информация о количестве и строении тех или иных молекулярных образований в исследуемом объекте может быть получена на основе регистрации амплитуды сигналов, спектров и релаксационных характеристик.

По спектрам ЯМР, которые характерны для каждого вещества, как отпечаток пальцев у человека, можно решать аналитические задачи типа:

1) идентификация органических соединений, установление структуры (вплоть до белков, за что в 2002 году присуждена Нобелевская премия);

2) количественное определение концентрации органических соединений в сложных смесях по площадям (интегралам) под соответствующими линиями спектра;

3) установление комплексообразования и динамических равновесий конформационных превращений, таутомерии, меж- и внутримолекулярных превращений и т. д.

Спектры высокого разрешения ЯМР многих соединений систематизированы в специальных базах данных и опубликованы. Основными достоинствами ЯМР-спектроскопии высокого разрешения как аналитического метода являются высокая селективность, отсутствие необходимости в специфических стандартных образцах.

Приведем несколько примеров решения аналитических задач, которые можно реализовать с помощью относительно простой аппаратуры, которая выпускается в мире и в Российской Федерации — так называемых релаксометров.

Количественный анализ по амплитуде сигнала свободной прецессии (ССП).

В основе способа лежит прямая пропорциональность амплитуды СПП после однократного радиочастотного импульса (см. формулу (15.20)). Начальная амплитуда СПП дает информацию о валовом содержании ядер, выбранных для исследования. Абсолютное содержание ядер определяется после калибровки коэффициента передачи приемного тракта с помощью эталонных образцов. Однако предъявляемые в настоящее время требования к точности количественного анализа делают необходимым учет возможных (даже небольших) вариаций параметров, входящих в формулу (15.20). Например, изменение температуры вызывает изменение ядерной намагниченности M_0 (см. (15.15)), добротности приемного контура Q ; различная электропроводность образцов приводит к неконтролируемым вариациям добротности Q и т. д. Для того, чтобы исключить эти нежелательные эффекты, необходимо, чтобы эталонный образец находился в датчике одновременно с исследуемым, но тогда встает проблема разделения сигналов. Ее можно решить, например, если в эталоне и исследуемом образце времена спин-спиновой релаксации заметно отличаются. Пример такой зависимости приведен на рисунке 15.12. Разлагая зависимость на компоненты (F_1 и F_2), можно получить необходимую информацию.

Интересный вариант ЯМР-анализа содержания алюминия и натрия в глиноземном производстве (алюминиевая промышленность) был разработан в СПбГУ. Производственный раствор содержит раствор глинозема в щелочи. Час-

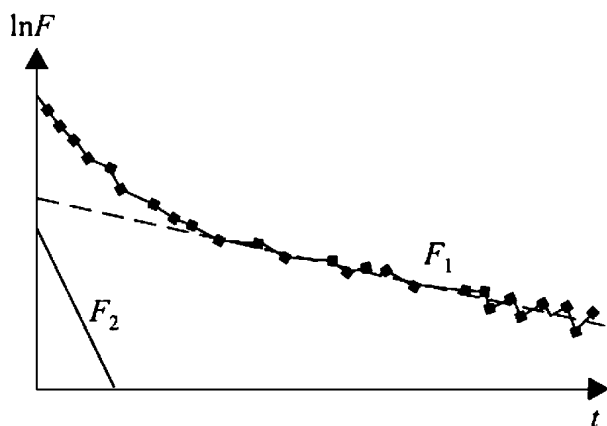


Рис. 15.12

Пример двухкомпонентной релаксационной зависимости

тоты ЯМР ядер ^{23}Na и ^{27}Al очень близки (см. табл. 15.1). В датчике сигналов ЯМР размещены проточный канал с производственной смесью и дополнительный эталонный образец с раствором K^{81}Br известной концентрации (частота резонанса ^{81}Br также близка к частотам ЯМР ядер ^{23}Na и ^{27}Al). Релаксометр последовательно переключался по трем частотным каналам через 20 с, в течение которых сигналы накапливались для повышения точности отсчета (рис. 15.13). Таким образом, анализ одной пробы длился 1 минуту (стандартный химический анализ длится

примерно 30 минут). Прибор был испытан на Павлодарском алюминиевом заводе. Результаты показаны на рисунке 15.14: по горизонтальной оси отложены данные стандартного химического анализа, а по вертикальной — амплитуда сигнала ЯМР в условных единицах.

Одной из конкретных методических разработок на принципах ЯМР является методика определения содержания воды и масла в семенах масличных культур и в продуктах их переработки (жмыха и шрота). Кроме того, этот способ может быть использован в селекционной работе, поскольку позволяет исследовать отдельные экземпляры семян (напомним, что ЯМР-анализ является бесконтактным и неразрушающим). Традиционные лабораторные способы анализа масличности и влажности семян, основанные на измерении потери массы образца после экстрагирования и сушки, несмотря на удовлетворительную точность, имеют ряд существенных недостатков. Наиболее серьезными из них являются большая длительность анализа и необходимость работать с токсичными веществами.

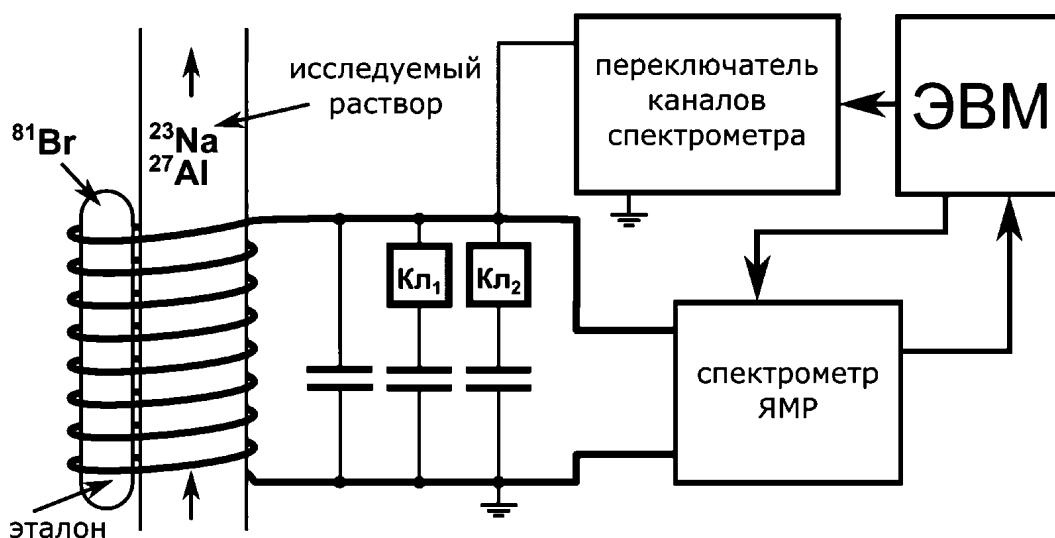


Рис. 15.13

Схема переключения (электронные ключи Кл_1 и Кл_2) частотных каналов релаксометра при постоянном нахождении эталонного образца (^{81}Br) и проточного канала для исследуемой смеси (^{23}Na и ^{27}Al) в датчике сигналов ЯМР

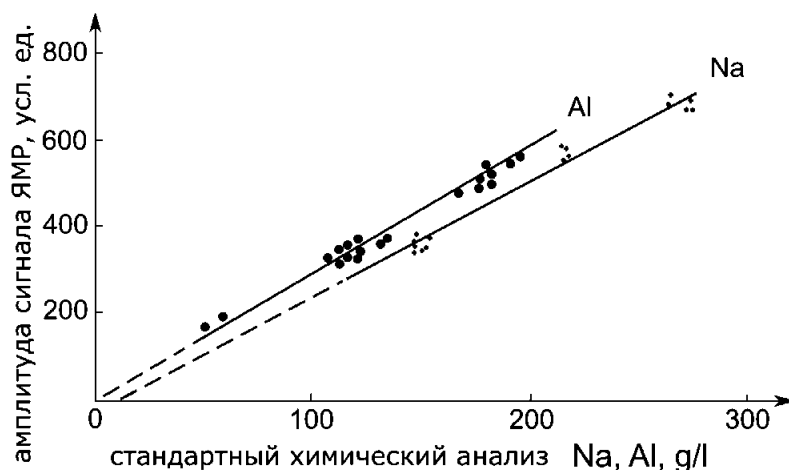


Рис. 15.14

Калибровочный график сигналов ЯМР при анализе алюминия и натрия в технологическом процессе глиноземного производства

Релаксационная кривая ядер ^1H (протонов) в рассматриваемом случае состоит приблизительно из двух экспонент (пример — на рисунке 15.12). До значений влажности порядка 20% компонента с более коротким временем T_2 относится к протонам воды (1–10 мс), с более длинным — к протонам масла (50–120 мс). Различие во временах релаксации происходит из-за разной молекулярной подвижности в компонентах (формула (15.22)). Протоны клетчатки имеют очень короткие времена релаксации (10–20 мкс) и обычно не регистрируются в простых низкочастотных релаксометрах. Процедура проведения анализа сводится к выделению из суммарного сигнала компонент, относящихся к воде и маслу. В датчике сигналов ЯМР располагаются также пружинные весы, показания которых поступают на ЭВМ для определения процентного содержания компонентов. Вся процедура занимает 2–3 минуты.

В качестве следующего примера приведем изучение коллекторских свойств горных пород и состояния в них поровой жидкости, что имеет решающее значение для научно-обоснованной разведки и разработки нефтегазовых месторождений. Метод ЯМР дает возможность непосредственно оценивать количество водородсодержащей жидкости (вода, нефть) в образце (керне) и характер ее взаимодействия с поверхностью пор. Наиболее надежные результаты получены при оценке количества жидкости, содержащейся в поровом пространстве (пористость), которое определяется по амплитуде сигнала ЯМР. Однако важным моментом является изучение «связанности» флюидов (жидкостей, насыщающих породу) с поверхностью твердого тела. От этого обстоятельства, в конечном счете, зависит реальное количество извлекаемой нефти. «Связанность» флюидов оценивают, исходя из релаксационных характеристик (уменьшение подвижности при прилипанию к стенкам пор вызывает сокращение времен релаксации (см. формулу (15.22)). Метод ЯМР уже давно внедрен в практику, о чем свидетельствует издание руководящего документа по нефтяной отрасли (Методические рекомендации по определению основных физических параметров коллекторов нефти и газа методом ядерного магнитного резонанса. Новосибирск, 1979. 70 с.).

Способы количественного анализа, основанные на измерении чисто релаксационных характеристик, обычно не требуют калибровки (но могут потребовать контроля некоторых условий эксперимента). К достоинствам релаксационного спосо-

ба следует отнести и то, что однородность магнитного поля, в котором проводится исследование, может быть на несколько порядков хуже, чем в случае реализации возможностей ЯМР высокого разрешения. Это позволяет комплектовать приборы более компактными и дешевыми магнитами.

Метод ЯМР-релаксации может с успехом использоваться для регистрации присутствия парамагнитных веществ в жидких средах. Его применение основано на сильной зависимости времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации. Действительно, из формулы (15.22) следует, что если ядро взаимодействует не с соседним ядром, а с неспаренным электроном, то скорость релаксации резко возрастает (гиромагнитное отношение электронов в 10^3 раз больше, чем у любого ядра). Если учесть концентрацию парамагнитного компонента, то (15.22) может быть приведена к виду:

$$1/T_1 = 1/T_2 = A\mu_p^2 N_0, \quad (15.23)$$

где μ_p — магнитный момент парамагнитной частицы; N_0 — число парамагнитных частиц в единице объема; A — коэффициент, включающий универсальные постоянные. Обычно вклад (15.23) в скорость релаксации ядер ^1H становится преобладающим при концентрациях парамагнетика порядка 10^{-3} моль/л, и прямая пропорциональность между измеряемой скоростью релаксации и концентрацией парамагнетика сохраняется до 2–4 моль/л (когда становится существенным взаимодействие парамагнитных частиц между собой), то есть метод имеет удовлетворительную чувствительность и обладает большим динамическим диапазоном. Если присутствуют парамагнитные компоненты нескольких типов, то ЯМР регистрирует суммарный эффект, не дифференцируя их. Поэтому метод применим, если 1) заведомо известно, что парамагнитные компоненты — одного сорта, 2) эффективный магнитный момент одного из компонентов значительно больше, чем других (например, Gd^{3+} среди остальных лантаноидов), 3) соотношение между компонентами одинаковое при всех концентрациях.

Диапазон задач, решаемых с помощью простых приборов ЯМР, охватывает, кроме описанных выше, такие отрасли, как химическая, пищевая, полимерная, парфюмерная, медицинская и фармацевтическая и др. (определение содержания твердых жиров в пищевых маслах и жирах; исследование состояния жидких систем, включая нефтяные и жировые эмульсии, водные растворы; определение содержания водорода в топливах; определение содержания жира и воды в шоколаде, сухом молоке, сыре и других продуктах питания; исследование контрастирующих агентов для МРТ; определение степени вулканизации и анализ структурных свойств эластомеров и многое другое). Методики экспресс-анализа на основе импульсного ЯМР (во многих случаях анализ занимает несколько минут) позволяют повысить качество контроля сырья и продуктов нефтехимических и биотехнологических процессов, дают потенциальную возможность проводить анализ в потоке, во взрывоопасных и токсических зонах.

Приборы типа «ЯМР-анализатор» выпускаются в России (например, «Спин Трэк», «Хроматэк-Протон 20М», г. Йошкар-Ола; ЯМР-002РС, г. Казань и др.) и за рубежом («Minispec» (Bruker), «GeoSpec» (Oxford Instruments) и др.)

В заключение отметим, что уникальными возможностями обладает ЯМР в магнитном поле Земли. С точки зрения ЯМР, магнитное поле Земли имеет две особенности:

1) малую величину ($\approx 0,5$ Гс), что определяет, согласно (15.13), низкую резонансную частоту (≈ 2 кГц), а это, в свою очередь, дает возможность регистрировать сигналы ЯМР от жидкостей, заключенных в тонкие (0,1–0,2 мм) диамагнитные металлические (!) контейнеры (скин-слой проникновения электромагнитных волн на этой частоте составляет примерно 2 мм);

2) высокую однородность, что позволяет исследовать вещество в закупоренных больших контейнерах (бутылках и даже канистрах).

15.3. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЭПР)

Явление электронного парамагнитного резонанса может наблюдаться в веществах, в структуре которых есть электроны с некомпенсированным моментом количества движения и, следовательно, с магнитным моментом (см. 15.1.1). Такую атомную или молекулярную систему принято называть *парамагнитным центром*. Большинство стабильных молекулярных систем не являются парамагнитными центрами, так как при образовании химических связей электронам обычно энергетически выгоднее взаимодействовать таким образом, чтобы их результирующий момент количества движения был бы равен нулю, а это приводит к отсутствию магнитного момента. Тем не менее, существует достаточно много парамагнитных систем, из которых можно выделить следующие группы:

- › парамагнитные молекулы, характеризующиеся наличием отличного от нуля момента импульса (например, O_2 , NO);
- › атомы и ионы с не полностью заполненными электронными d - и f -оболочками;
- › стабильные радикалы;
- › электронные системы в кристаллах, представляющие собой некоторые виды примесных и радиационных дефектов.

В совокупности явлений, которые традиционно относят к ЭПР, чисто магнитный резонанс, описываемый формулами (15.12) и (15.13), встречается довольно редко. В тех случаях, когда этот простой случай все же реализуется (чаще всего, в растворах парамагнитных солей или свободных радикалов), выражения для энергетических уровней и частоты ЭПР записывают в несколько отличном от ЯМР виде на основе формул (15.4)–(15.6):

$$E_m = -g_0 \mu_B B_0 m_j, \quad \nu_0 = g_0 \mu_B B_0 / h. \quad (15.24)$$

Как уже неоднократно указывалось, гиромагнитное отношение электронов ($2\pi g_0 \mu_B / h$) на три порядка больше, чем у ядер, и частота ЭПР (оставаясь в радиодиапазоне) гораздо выше, чем частота ЯМР в том же магнитном поле. Поэтому спектрометры ЭПР используют сверхвысокочастотную радиотехнику. Большее значение квантов излучения приводит к тому, что чувствительность ЭПР на много порядков выше, чем ЯМР.

15.3.1. ТЕХНИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Стандартные приборы рассчитаны на регистрацию спектров ЭПР при частотах 9,5 ГГц (X-полоса), 25 ГГц (K-полоса) и 35 ГГц (Q-полоса), а индукция магнитного поля меняется в диапазоне 0,3–1,5 Тл. На рисунке 15.15 показана блок-схема спектрометра ЭПР. От микроволнового источника поток радиочастот-

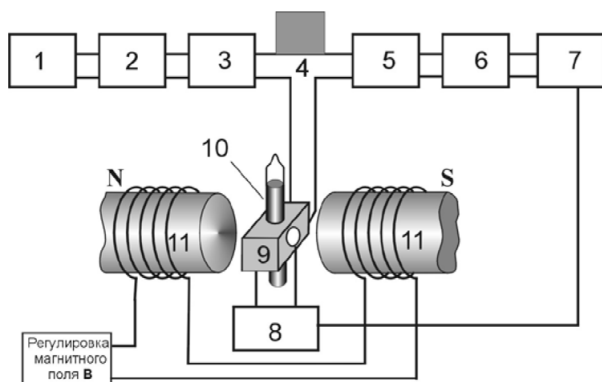


Рис. 15.15

Блок-схема спектрометра ЭПР:

1 — клистрон; 2 — ферритовый изолятор; 3 — аттенюатор (ослабитель); 4 — радиочастотный мост; 5 — детектор; 6 — усилитель; 7 — регистрирующее устройство; 8 — модулятор; 9 — полость резонатора; 10 — образец; 11 — электромагнит.

ного излучения направляется по волноводу. Пройдя через ферритовый изолятор, предотвращающий возврат радиоволн, и ослабитель, он попадает в радиочастотный мост, в одном плече которого находится ячейка с образцом, размещаемая между полюсами электромагнита. В условиях резонанса происходит поглощение радиочастотной энергии, возникает разбалансировка моста, и прошедшее радиоизлучение попадает на детектор. Полученный сигнал усиливается и регистрируется.

Поскольку спектральные линии ЭПР обычно имеют большую ширину, для повышения чувствительности используют *дифференциальное прохождение*

спектра. При этом наряду с основной линейной разверткой магнитного поля для прохождения спектра применяют дополнительную низкочастотную (20–200 Гц) модуляцию магнитного поля в небольшом (в масштабах ширины линии) диапазоне. Тогда резонансная частота будет изменяться по закону:

$$\nu_0 = \nu_{00} + \nu_m \cos \Omega_m t,$$

где ν_{00} — текущее значение резонансной частоты (для текущего значения линейной развертки); ν_m и Ω_m — амплитуда и частота модуляции, соответственно. Тогда регистрируемый сигнал будет (см. рис. 15. 16):

$$A(t) = A_0 + A_m \cos \Omega_m t,$$

и если амплитуда модуляции (ν_m) много меньше, чем ширина линии, то амплитуда A_m пропорциональна первой производной функции формы линии. В эксперименте ищут оптимальную амплитуду модуляции, поскольку при ее уменьшении падает регистрируемый сигнал.

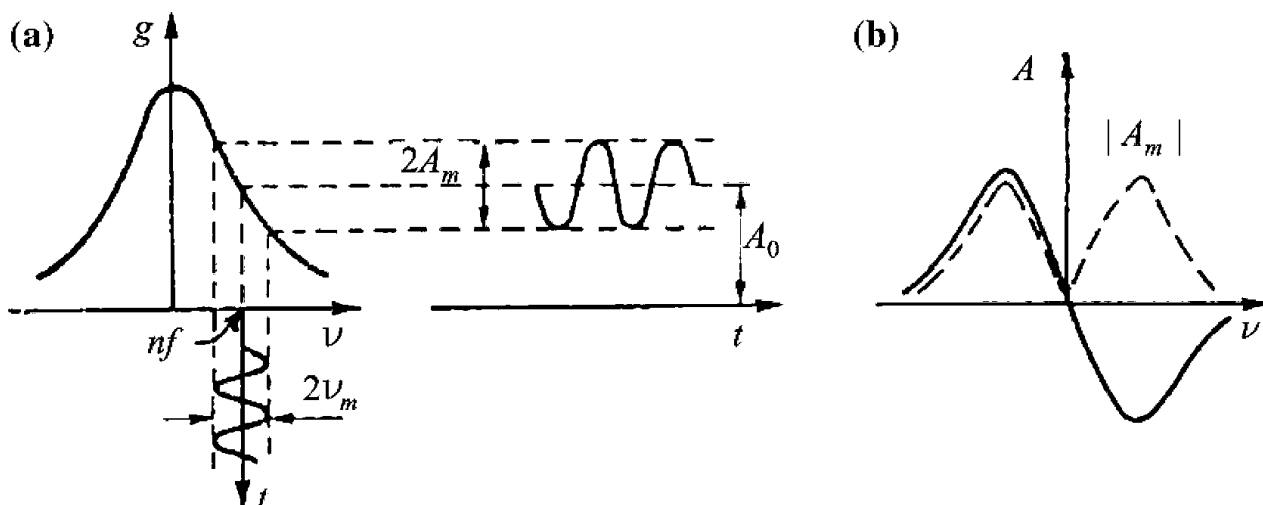


Рис. 15.16

Схема получения производной от функции спектральной линии

В аналитических задачах часто существенно установить интенсивность спектральных линий, что наиболее точно достигается путем интегрирования по всему ее контуру. При дифференциальном способе регистрации линии необходимо провести два последовательных интегрирования.

В современных ЭПР-спектрометрах используют также импульсный способ регистрации магнитного резонанса (здесь имеются большие аналогии с ЯМР).

15.3.2. СПЕКТРЫ ЭПР, g -ФАКТОР

Чтобы рассчитать систему энергетических уровней парамагнитного центра, которая и определяет спектр ЭПР, в общем случае приходится рассматривать сложную иерархию немагнитных взаимодействий и лишь на последнем этапе учитывать магнитное поле. Целесообразно взаимодействие парамагнитного центра с окружением подразделить на два типа: *электростатическое взаимодействие центра с ближайшим окружением* (как правило, это диамагнитные ионы или молекулы) и *магнитное взаимодействие с близкими ядрами*. Взаимодействие первого типа приводит к появлению *тонкой структуры* спектра ЭПР, а электронно-ядерные взаимодействия — к появлению *сверхтонкой структуры* (расщепления в последнем случае оказываются значительно меньше).

Энергию парамагнитного центра E_{Σ} можно упрощенно представить в виде:

$$E_{\Sigma} = E_f + E_{sl} + E_{cr} + E_B, \quad (15.25)$$

где E_f — энергия кулоновского взаимодействия в атоме (масштаб ее изменений значительно больше, для переходов в радиодиапазоне); E_{sl} — энергия спин-орбитального взаимодействия; E_{cr} — энергия взаимодействия парамагнитного центра с внутрикристаллическим полем; E_B описывает взаимодействие со статическим магнитным полем. Спектр ЭПР парамагнитного центра определяется соотношением трех последних членов в (15.25). Поясним это на примере примесного иона Cr^{3+} в монокристалле корунда Al_2O_3 (что представляет собой рубин, насыщенность цвета которого определяется концентрацией ионов Cr^{3+}).

Ион Cr^{3+} содержит три неспаренных электрона, которые характеризуются суммарным спином $S = 3/2$ и суммарным орбитальным моментом $L = 3$. Электростатическое поле кристалла (в случае корунда его относят к категории средней силы) разрывает связь между \vec{S} и \vec{L} , и поэтому квантовое число J теряет смысл (см. раздел 15.1.1). Поэтому имеется $2S + 1 = 4$ и $2L + 1 = 7$ возможных значений энергии ионов хрома. Взаимодействие электронов с электростатическим полем кристалла при орбитальном движении делает неэквивалентными проекции L на направление электрического поля, и соответствующие 7 уровней энергии раздвигаются так сильно, что для всех интервалов выполняется условие $h\nu \gg kT$. Поэтому из формулы (15.14) следует, что при разумных температурах заселено только нижнее энергетическое состояние, которое четырежды вырождено «по спине». Спиновый магнитный момент не может напрямую взаимодействовать с электрическим полем. Однако некоторое взаимодействие осуществляется через спин-орбитальную связь (она «разорвана», но существует). В результате нижний уровень расщепляется на два, а дальнейшее вырождение может сняться только внешним магнитным полем. Примерное поведение энергетических уровней, которое зависит от взаимной ориентации магнитного поля и оси симметрии электрического поля, представлено на рисунке 15.17, из которого видно, что вместо

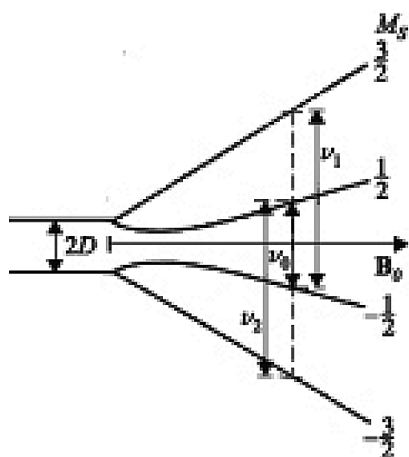


Рис. 15.17

Поведение энергетических уровней ионов Cr^{3+} в рубине в зависимости от величины магнитного поля B_0 (величина начального расщепления обозначена традиционно в терминах спин-гамильтониана как $2D$ и равна для рассматриваемого случая примерно 10^{10} Гц)

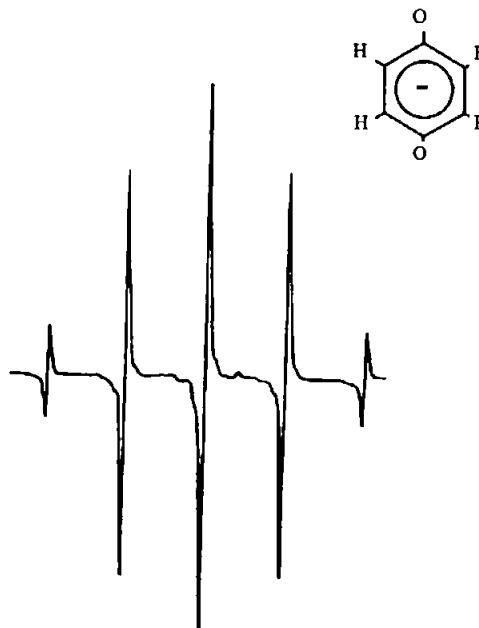


Рис. 15.18

Спектр ЭПР анион-радикала бензола

одной резонансной частоты согласно формуле (15.24) теперь регистрируется набор частот. Следовательно, спектр становится более информативным. Новые частоты можно формально связать с магнитным полем соотношением, подобным (15.25), введя g -фактор спектроскопического расщепления (не путать с фактором Ланде!):

$$g = \nu h / \mu_B B_0,$$

который является удобной спектроскопической характеристикой, может принимать разнообразные значения (не только 1–2) и рассчитывается теоретически (что важно для интерпретации спектров).

Следующей причиной расщепления спектров ЭПР является взаимодействие неспаренных электронов с магнитными моментами соседних ядер, которое называется *сверхтонким взаимодействием* (СТВ) и энергия которого записывается как

$$E = Ah(I, J),$$

где A — так называемая *константа связи* (или *константа СТВ*), выражаемая в Герцах; I — спин ядра; J — полный момент количества движения электронов парамагнитного центра. Число линий СТВ зависит от спина I ядра атома, в котором находится неспаренный электрон, и равно $2I + 1$. Неспаренный электрон может взаимодействовать не только с ядерным спином «своего» ядра, но и с ядерными спинами соседних атомов, находящихся в непосредственной близости от неспаренного электрона, например, в случае комплексных соединений парамагнитных ионов, атомы лигандов которых имеют ядерный спин. Результатом этого взаимодействия является дальнейшее расщепление уровней на $2I_L + 1$ компонент (I_L — ядерный спин атома лиганда) и появление в спектре дополнительной сверхтонкой структуры.

На рисунке 15.18 приведен спектр ЭПР анион-радикала бензола, представляющий септет с соотношением интенсивностей компонент 1:6:15:20:15:6:1 (здесь электрон делокализован по бензольному кольцу и одинаково-

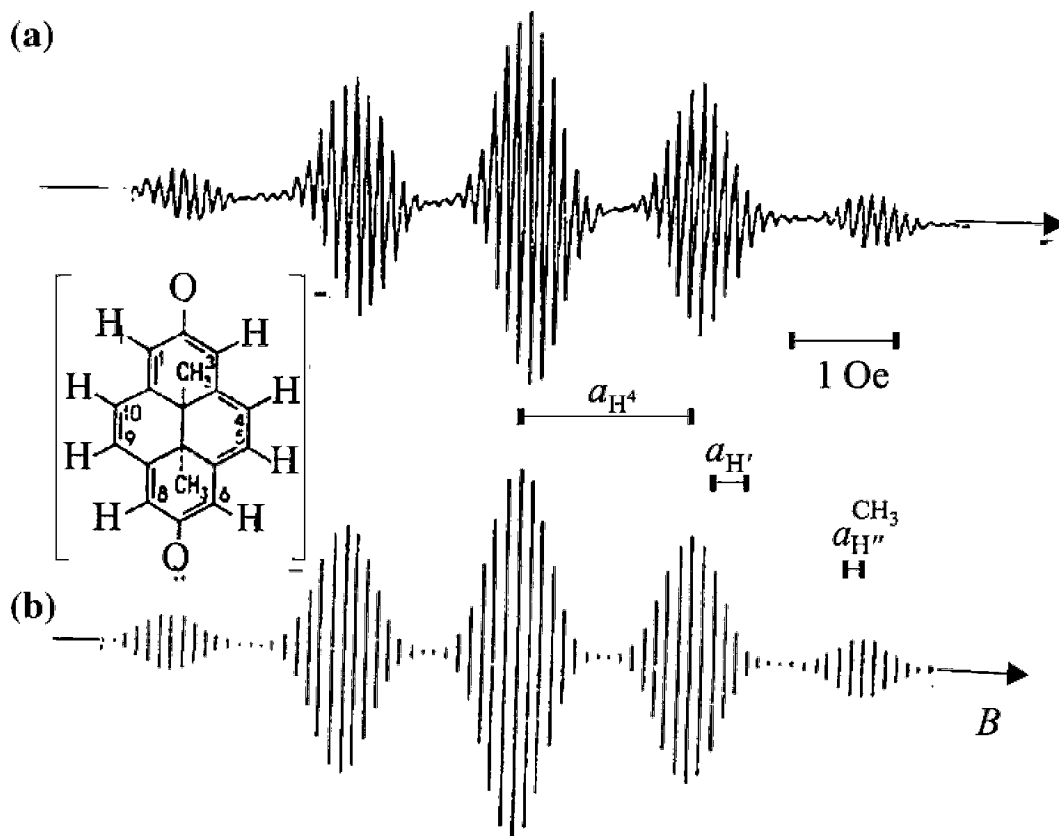


Рис. 15.19

Спектр ЭПР диметилгидропиренсемихинона:

a — экспериментальный спектр, *b* — теоретический, построенный с использованием значений констант сверхтонкого взаимодействия, обеспечивающих наилучшее его приближение к экспериментальному спектру.

во взаимодействует со всеми шестью протонами). Рисунки 15.19*a, б* иллюстрируют более сложный, но также относительно легко поддающийся интерпретации случай спектра ЭПР диметилгидропиренсемихинона, характеризующегося сильно отличающимися константами сверхтонкой структуры для взаимодействия парамагнитного центра с ядрами водорода, входящими в различные молекулярные группы (теоретический спектр построен с использованием значений констант сверхтонкого взаимодействия, обеспечивающих наилучшее его приближение к экспериментальному спектру).

15.3.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭПР

Применения методов ЭПР в химических исследованиях весьма разнообразны, но в общих чертах можно говорить о двух направлениях: 1) определение структуры радикалов (ион-радикалов), парамагнитных центров в твердых телах и т. п.; 2) изучение механизмов и кинетики химических реакций, обменных процессов и т. п. С помощью ЭПР спектроскопии можно изучать газы, растворы, замороженные растворы, монокристаллы, порошки.

Чувствительность ЭПР очень высока: в благоприятных условиях в растворе может быть зарегистрировано до 10^{-9} моль/л парамагнитных примесей. Это характеризует ЭПР как весьма перспективный аналитический метод. ЭПР является уникальным методом исследования кинетики и механизма реакций, в кото-

рых принимают участие парамагнитные вещества, ценнейшим методом изучения процессов комплексообразования в растворе, строения комплексных соединений, влияния и т. д. Весьма эффективным является применение ЭПР для исследования химических процессов, протекающих при участии свободных радикалов, причем удается не только установить наличие радикала, но и его структуру. С помощью ЭПР внесен большой вклад в изучение процесса образования свободных радикалов под воздействием ионизирующих излучений, механизма радиолитического разложения органических соединений и биологических объектов. Электронный парамагнитный резонанс является одним из немногих (уникальных) физических методов, позволяющим непосредственно доказать наличие делокализации электронов и количественно оценить этот эффект.

15.4. ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯКР)

В разделе 15.1.2 рассмотрено взаимодействие ядер со статическим электрическим полем и введено понятие электрического квадрупольного момента ядра (см. выражение (15.10)). Квадрупольным моментом обладают ядра, у которых спин $I > 1/2$. Это является ограничением, однако 2/3 всех природных изотопов имеют квадрупольные моменты. ЯКР является чувствительным методом для изучения локальной структуры вещества, распределения электронной плотности в окрестности исследуемого ядра, природы дефектов, фазовых переходов и т. п. ЯКР может наблюдаться только в твердых телах, поскольку квадрупольные взаимодействия в жидкостях и газах усредняются.

15.4.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ЧАСТОТЫ ПЕРЕХОДОВ В ЯКР

Будем исходить из формулы (15.10) для энергии взаимодействия квадрупольного ядра со статическим электрическим полем, из которой следует, что воздействие на ориентацию ядра может быть только в случае, если электрическое поле неоднородно ($q_{zz} \neq 0$). Формула (15.10) записана в системе координат, в которой ось z направлена вдоль оси симметрии эллипсоидального ядра. Целесообразно перейти в систему координат с осью z' , направленной вдоль оси симметрии электрического поля (ось квантования). Тогда получим:

$$E_Q = (1/8)q_{z'z'}(3\cos^2\vartheta - 1)eQ^*,$$

где ϑ — угол между z и z' . Выражая угол ϑ через квантовые числа (см. рис. 15.2) и опуская штрих в дальнейшем, получим окончательно:

$$E_Q = (1/8)e^2q_{zz}Q[(3m^2 - I(I+1))/(I(2I-1))], \quad (15.26)$$

где eQ — максимальное значение квадрупольного момента, наблюдаемое в опытах; q_{zz} — компонента градиента электрического поля, выраженная в единицах заряда e . Величина $(e^2q_{zz}Q/\hbar)$ называется *константой квадрупольной связи* (ККС, выражается в Герцах). Формула (15.26) позволяет рассчитать уровни энергии, переходы между которыми, сопровождающиеся поглощением или излучением радиочастотной энергии, составляют явление «*ядерный квадрупольный резонанс*» (ЯКР). Ограничимся рассмотрением простейшего, но важного случая $I = 1$ (примеры таких ядер: ^2H , ^6Li , ^{14}N). Тогда получим, что под влиянием квадрупольного взаимодействия ядра могут находиться в двух состояниях: с $m = 0$ и $m = \pm 1$ (этот

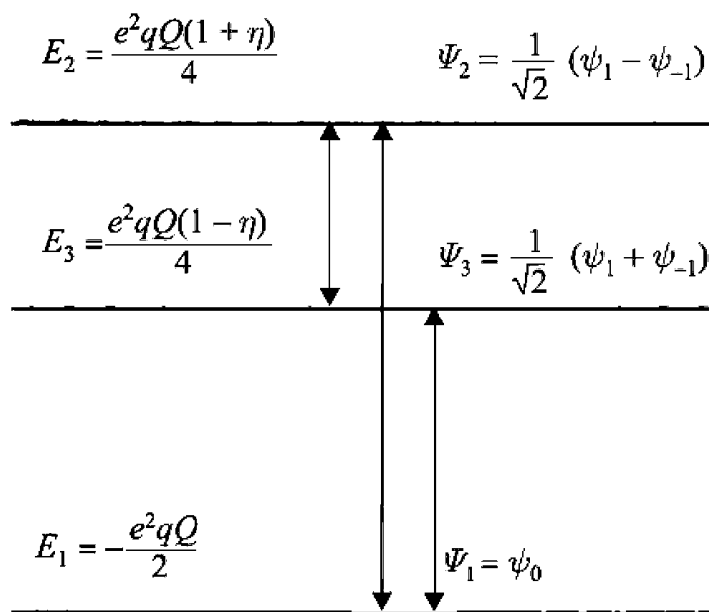


Рис. 15.20

Схема уровней энергии для спина $I = 1$

уровень дважды вырожден по m). Частота перехода между этими уровнями определяется величиной ККС, то есть зависит от структуры электрического поля в окрестности ядра. Поэтому частота ЯКР для данного сорта ядер получается разной для различных веществ. Если ядра входят в различные подструктуры, то получается набор линий (спектр). Поскольку квадрупольные моменты ядер хорошо известны, то значения ККС, определенные из спектров, содержат надежную информацию о структуре электрического поля.

Формула (15.26) выведена при упрощающем предположении, что $q_{xx} = q_{yy}$ (осесимметричное электрическое поле). Обычно это равенство не выполняется, что приводит к снятию вырождения верхнего уровня. Тогда энергия принимает значения, показанные на рисунке 15.20, причем $\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$ называется *параметром асимметрии*.

Если спин $I > 3/2$, то возникает система неравноотстоящих уровней, и спектр ЯКР еще больше усложняется, то есть становится более информативным.

Ядерный квадрупольный резонанс представляет собой самостоятельную область радиоспектроскопии. По спектрам ЯКР возможна надежная идентификация веществ, находящихся в твердом состоянии. Спектры ЯКР многих соединений систематизированы и опубликованы.

15.4.2. МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

Электронная часть прибора для наблюдения ЯКР во многом аналогична спектрометрам ЯМР (естественно, что в этом случае отпадает необходимость в комплектации магнитной системой). Однако частоты ЯКР лежат в диапазоне (примерно) от десятков кГц до нескольких ГГц, причем для нового вещества заранее можно лишь грубо предположить значение частоты на основе опыта, общих физических соображений или квантово-химических расчетов. Поэтому в отличие от ЯМР, спектрометр ЯКР должен иметь возможность оперативной перестройки рабочей частоты в

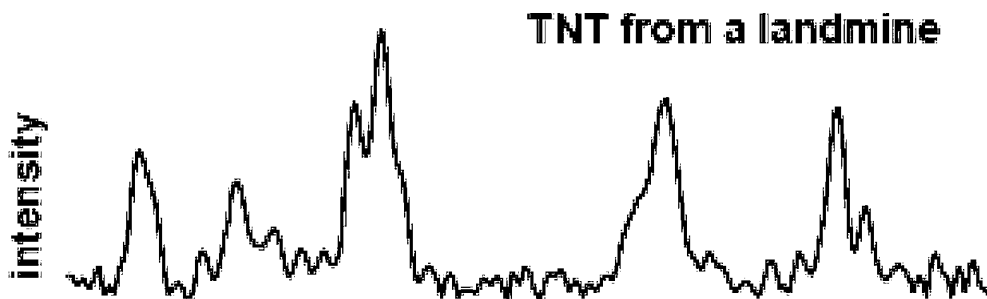


Рис. 15.21

Спектр ЯКР ^{14}N тринитротолуола ($\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3$), предназначенного для наземных мин, снятый при комнатной температуре

широких пределах, что является сложной радиотехнической задачей (обычно реализуются несколько поддиапазонов), которая в настоящее время успешно решена. В спектроскопии ЯКР широко применяются как стационарные, так и импульсные методы регистрации.

15.4.3. ДИСТАНЦИОННОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ И НАРКОТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЯКР

Аналитические возможности ЯКР весьма обширны. В качестве примера опишем развивающиеся в последние несколько десятилетий разработки способов обнаружения твердых взрывчатых и наркотических веществ на основе ЯКР. Дело в том, что в большинстве молекул указанных веществ содержится азот, основной изотоп которого ^{14}N имеет спин $I = 1$. Энергетические состояния ядер ^{14}N описаны выше (см. рис. 15.20).

Метод ЯКР ^{14}N позволяет обнаруживать дистанционно (на расстоянии примерно до 10 см) объекты, содержащие порядка нескольких десятков граммов соответствующих препаратов (в том числе пакеты с наркотиками, зашитые для транспортировки под кожу человека). Разработаны приборы для проверки багажа (например, QXR 1000 Baggage Scanner, производимый фирмами Rapiscan Systems and QRSciences Limited, установлен в некоторых аэропортах). На рисунке 15.21 представлен спектр ЯКР ^{14}N тринитротолуола (TNT) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3$, предназначенного для наземных мин (в котором поликристаллы являются композицией моноклинной и орторомбической кристаллических решеток). Для сравнения на рисунке 15.22 приведен спектр ЯКР ^{14}N гексогена (RDX) $(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные общие достоинства и недостатки радиоспектроскопических методов исследования вещества?
2. Сформулируйте условия существования магнитного дипольного момента у ядер и электронов, электрического квадрупольного момента ядер.
3. Какие факторы определяют частоту магнитного резонанса?
4. Что такое макроскопическая ядерная и электронная намагниченности?
5. Как проявляется магнитный резонанс в экспериментах?
6. В чем состоит сущность процесса ядерной магнитной релаксации?
7. Как реализуется импульсный метод регистрации магнитного резонанса?

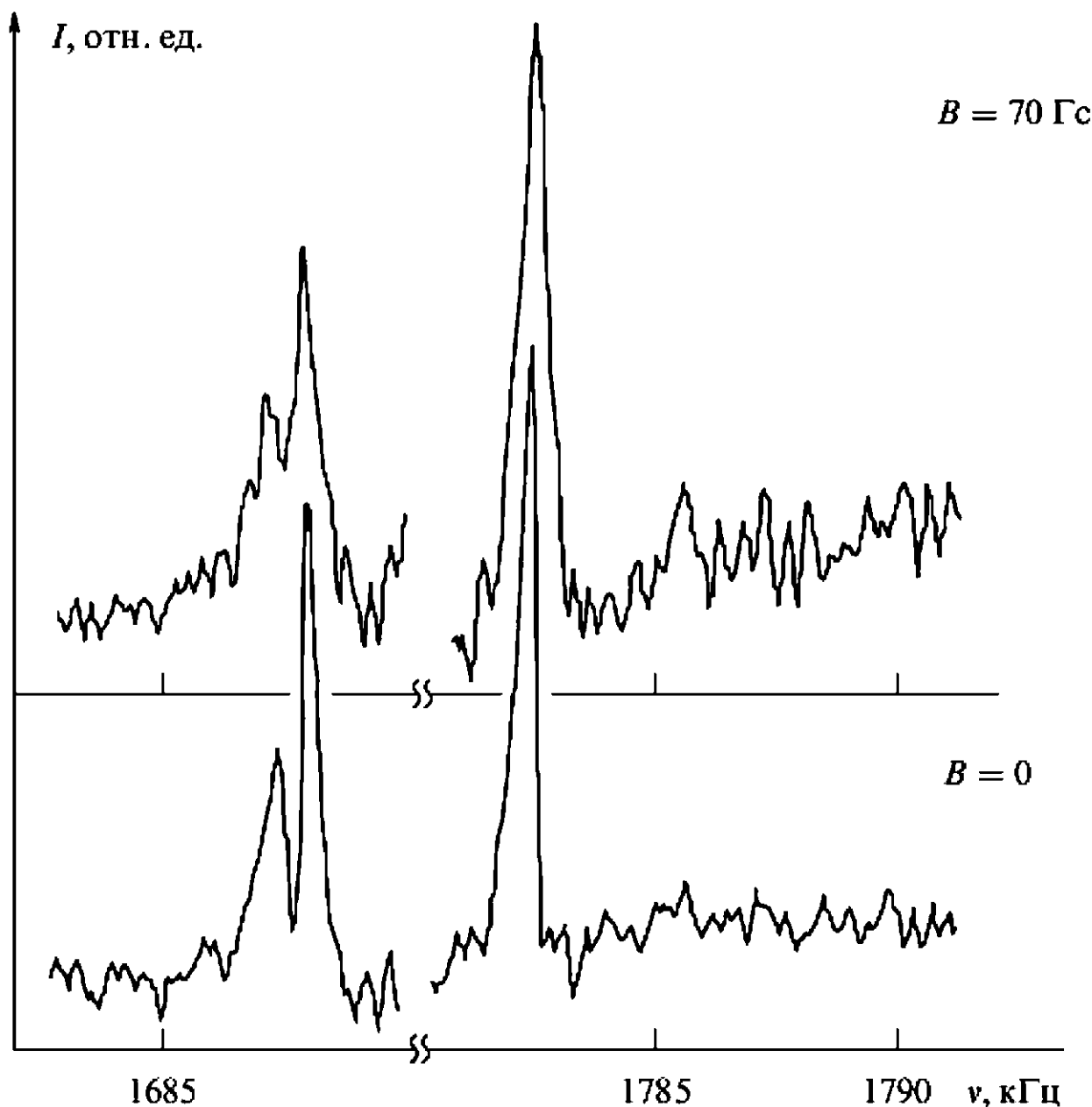


Рис. 15.22
Спектр ЯКР ^{14}N гексогена (RDX) $(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$

8. В результате каких взаимодействий формируются спектры ядерного магнитного резонанса?
9. Можно ли измерить коэффициенты диффузии методом ЯМР?
10. Какие параметры ЯМР используются для количественного анализа?
11. В результате каких взаимодействий формируются спектры электронного парамагнитного резонанса?
12. Что такое g -фактор в ЭПР?
13. Охарактеризуйте аналитические возможности ЭПР.
14. В каких фазовых состояниях вещества может наблюдаться ядерный квадрупольный резонанс?
15. Какие факторы определяют частоту ЯКР?
16. Охарактеризуйте аналитические возможности ЯКР.

ГЛАВА ШЕСТАНДЦАТАЯ

ИОНИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

16.1. ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ КАК СПОСОБ ПРОЯВЛЕНИЯ ИХ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

Как уже отмечалось в главе 9 под влиянием различных внешних воздействий, таких как ЭМИ и корпускулярные потоки, аналитические частицы – атомы и молекулы могут ионизовываться. При этом способность к ионизации под теми или иными воздействиями является удобным характеристическим свойством для определения ионизируемых частиц по регистрируемой в качестве аналитического сигнала величине ионного тока, возникающего при наложении на систему разности потенциалов. При этом оптимальные условия для ионизации и регистрации ионных токов имеют место в газовой фазе. Соответственно ионизационные методы в первую очередь развивались как газоаналитические. При этом объектами анализа являлись бинарные (псевдобинарные) газовые смеси или переведенные в газообразную форму объекты в конденсированном состоянии. Ограничение бинарными смесями связано с относительно низкой селективностью процессов ионизации с применением традиционных способов ионизации и предопределило основную область применения ионизационных методов в проточных детекторах для определения концентрации отдельных компонентов в потоке газа после их предварительного разделения. Необходимость в этом в первую очередь существует в газовой хроматографии (см. 2-й том). Применение ионизационных методов в сочетании с методами предварительного разделения аналитов не исключает возможность их применения для контроля чистоты газообразных сред по суммарному содержанию примесей ионизирующихся в одинаковых условиях примесей. Подобная схема контроля по физическому смыслу идентична схеме кондуктометрического контроля качества воды по суммарному содержанию в них ионных примесей. И там в контролируемой среде определяют один аналит по неселективному аналитическому сигналу.

Процессы ионизации осуществляются либо в стационарном состоянии при вводе в ионизационную камеру отобранной пробы газа или пара из испарителя, либо в их потоке в смеси с газом – носителем, проходящим через такую камеру. Величина ионного тока в камере, через которую течет газ, пропорциональна содержанию (в известных пределах) определяемого компонента. Различия среди сравнительно многочисленных ионизационных методов проявляются в способах ионизации аналитов.

16.2. ИОНИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ

16.2.1. РАДИОАКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Наибольшее развитие и распространение получил ионизационный метод анализа с использованием в качестве источника ионизирующего излучения радиоактивных препаратов (см. гл.14).

Ионизацию молекул газа-носителя и аналита в порядке уменьшения ионизирующей способности можно проводить α -, β - или γ -излучением. По совокупности таких факторов, как соотношение сигнал/шум и радиационная безопасность предпочтение отдается источникам β -излучения. К применяемым радиоизотопам предъявляются следующие требования: относительно большой период полураспада, по возможности отсутствие γ -излучения, а в крайнем случае его низкая энергия. В таблице 16.1 представлены данные о радиоизотопах, применяемых до настоящего времени в ионизационных анализаторах. Это как правило α - и β -излучатели, так как γ -излучение обладает меньшей ионизирующей способностью.

Таблица 16.1

Радиоактивные изотопы, используемые в качестве источников ионизирующего излучения в ионизационных анализаторах.

Изотоп	Излучение	Период полураспада, год
^3H	β	12
^{63}Ni	β	120
^{85}Kr	$\beta, \gamma (0,7\%)$	10,6
^{90}Sr	β	28
^{55}Fe	Рентгеновское (К-захват)	2,6
^{99}Tc	β	$2,1 \cdot 10^5$
^{147}Pm	β	2,6
^{241}Am	α	457
$^{210}\text{Pb (RaD)}$	$\beta, \gamma (0,5\%)$	19,7
$^{210}\text{Po (RaF)}$	α	138 сут

Особое внимание в случае α - и β -излучающих радионуклидов уделяется изготовлению источников излучения, в которых должны учитываться два взаимоисключающих требования. С одной стороны, они должны быть в максимальной степени герметичны, а с другой, должно быть минимизировано самопоглощение излучения в самом источнике. В зависимости от условий ионизации различают электрозахватные системы, системы сечения ионизации, системы с инертным газом (аргон, гелий, неон). Рабочие области ионизационных анализаторов определяются их вольтамперными характеристиками, обобщенный вид которых представлен на рисунке 16.1.

В области А при низком напряжении лишь часть первоначально образовавшихся носителей заряда достигает электродов. В результате рекомбинации электронов и положительно заряженных ионов или положительно и отрицательно

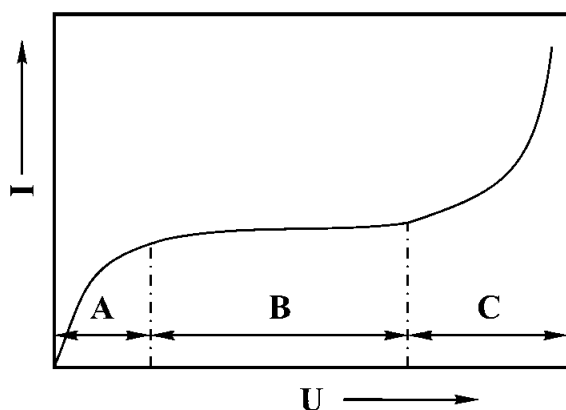


Рис. 16.1

Вольтамперная характеристика ионизационной камеры (зависимости ток ионизации I — напряжение U)

заряженных ионов часть носителей заряда теряется. В области B (область насыщения) практически все первоначально образованные носители зарядов собираются электродами. Область насыщения отвечает рабочему диапазону анализатора по сечению ионизации. В области C первоначально образовавшиеся носители заряда получают от электрического поля энергию, достаточную для того, чтобы создать новые носители зарядов, что приводит к резкому увеличению ионного тока. В этой области работают ионизационные анализаторы с инертными газами, которые в зависимости от природы газа-носителя заряда называют аргоновыми, гелиевыми или неоновыми.

16.2.2. ЭЛЕКТРОНОЗАХВАТНЫЙ АНАЛИЗАТОР (ЭЗА)

Принцип действия ЭЗА основан на следующих процессах. Газ-носитель (N_2 , Ar - CH_4) ионизуется излучением радиоактивного препарата (3H , ^{63}Ni , ^{83}Kr), а образующиеся при этом свободные электроны захватываются молекулами анализируемого газа с образованием отрицательных ионов:

- 1) $\beta^- + TG \rightarrow TG^+ + \beta^- + e^-$ — ионизация газа-носителя;
- 2) $e^- + AB \leftrightarrow AB^-$ — недиссоциативный захват электрона;
- 3) $e^- + AB \rightarrow A^- + B^+$ — диссоциативный захват электрона,

где TG и AB — молекулы газа-носителя и аналита, соответственно.

Параллельно с процессами ионизации идут процессы рекомбинации:

- 1) $e^- + AB^+ \rightarrow A^- + B$ и $e^- + TG^+ \rightarrow TG$ — рекомбинация электронов с положительными ионами газов;
- 2) $AB^- + TG^+ \rightarrow AB + TG$ — рекомбинация отрицательной ион-молекулы (AB) анализируемого газа с положительным ионом газа-носителя;
- 3) $A^-, B^- + TG^+ \rightarrow A + B + TG$ — рекомбинация отрицательных ионов, образовавшихся при диссоциативном захвате электронов с положительными ионами газа-носителя.

Далее, используя более высокую вероятность ион-ионной рекомбинации по сравнению с электрон-ионной, регистрируют отрицательные ионы, либо, используя различия в подвижностях, их отделяют и измеряют только ток отрицательных ионов.

В условиях термического равновесия в ионизационной камере уравнение, связывающее концентрацию определяемого компонента C с током ионизации, имеет вид:

$$(I_0 - I_e)/I_e = K_{\text{зс}} C,$$

где $K_{\text{зс}}$ — коэффициент захвата электронов, I_0 — ток ионизации в чистом газе-носителе, I_e — ток ионизации в присутствии частиц, присоединяющих электроны (молекул аналита).

Шкала относительной чувствительности ЭЗА охватывает до семи порядков концентрации аналитов. Однако чувствительность метода различна для аналитов различной природы. Например, алканы регистрируются с меньшей, а соединения галогенов — с большей чувствительностью. При этом чувствительность растет в рядах $F < Cl < Br < J$ и $C_n X < C_{n-1} X_2 \leq C_{n-2} X_3 < \dots$, где X — атом галогена. Коэффициенты захвата для некоторых групп соединений представлены в таблице 16.2.

Таблица 16.2

Коэффициенты захвата электронов для различных классов органических соединений

Класс соединений	$K_{эз}$
Алканы, алкены, алкины, алифатические эфиры, эфиры и диены	0,01–0,1
Алифатические спирты, кетоны, альдегиды, амины, нитрилы, монофтор- и хлорпроизводные, монобромдихлор- и гексафторпроизводные	1,0–10,0
Трихлорпроизводные, хлоргидраты, ангидриды, барбитураты, талидамины, алкилсвинец	300
Моноидодибром-трихлорпроизводные, моонитросоединения, коричный альдегид, фунгициды, пестициды	1000
1,2-дикетоны, хиноны, нитросоединения и органические соединения ртути	10 000

Рекордно низкие пределы обнаружения из наиболее широко известных соединений достигаются для тетрахлорида углерода и пестицидов, таких как ДДТ. Применительно к другим классам соединений возможности применения ЭЗА можно расширить путем конверсии аналитов с низким сродством к электрону в производные с высоким сродством, например галогенопроизводные.

16.2.3. АНАЛИЗАТОРЫ ПО СЕЧЕНИЮ ИОНИЗАЦИИ (АСИ)

Анализаторы этого типа работают в области насыщения ионного тока ионизационной камеры (рис. 16.1). Эмитированные радиоактивным излучением частицы на своем пути в газе вступают во взаимодействие с электронными оболочками атомов или молекул. В зависимости от энергии взаимодействия атомы возбуждаются и либо переходят на более высокий энергетический уровень, либо ионизируются. Вероятность ионизации того или иного атома или молекулы электрически заряженной частицей в общем случае определяется их поперечным сечением ионизации. Оно не идентично геометрическому сечению, а, в первую очередь, зависит от конфигурации электронной оболочки аналитической частицы и растет с увеличением числа полностью занятых электронных оболочек атома и числа электронов на внешних, не полностью занятых оболочках. Сечение ионизации молекул с достаточным приближением можно оценить суммированием сечений ионизации атомов, из которых состоит молекула. В таблице 16.3 сопоставлены сечения ионизации некоторых элементов.

Аналитическим сигналом в АСИ, как и в других ионизационных методах, является величина ионного тока, зависящая от сечений ионизации газа-носителя и молекулы аналита. Сила тока в АСИ зависит исключительно от сечений ионизации молекул газа только в том случае, если напряжение поля в ионизационной камере имеет значение, при котором не происходит ни рекомбинация ионов с электронами, ни ионизация молекул в электрическом поле ускоренными электронами (область B на рисунке 16.1).

Сечения ионизации атомов, отнесенные к сечению ионизации водорода, принятого за 1

Элемент	Относительное сечение ионизации	Элемент	Относительное сечение ионизации
H	1,00	Na	14,3
He	0,694	Si	14,4
Li	8,29	P	13,8
Be	6,31	S	12,8
B	5,02	Cl	11,8
C	4,16	Ar	10,9
N	3,84	Br	18,0
O	3,29	Kr	17,4
F	1,85	I	25,0
Ne	1,75	Xe	24,1

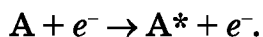
При постоянных давлении газа в камере и температуре пределы обнаружения АСИ улучшаются при повышении активности источника ионизирующего излучения и увеличении разности сечений ионизации молекул аналита и газа-носителя. Для АСИ с объемом ионизационной камеры 1–5 мл применяют такие источники излучений, которые способны эмитировать β -частицы высоких энергий, например, ^{90}Sr , ^{85}Kr , ^{63}Ni . В качестве газа-носителя применяют H_2 или смесь $\text{H}_2 + 5\% \text{CH}_4$. В принципе, можно применять любой газ-носитель, сечение ионизации которого достаточно отличается от сечений ионизации аналитов.

Рабочее напряжение АСИ выбирается таким образом, чтобы гарантированно обеспечивалась область насыщения на вольтамперной характеристике, то есть 100–300 В. К точности и постоянству стабилизации напряжения особых требований не предъявляется, поскольку колебания напряжения в области насыщения не приводят к заметным изменениям тока. Для того, чтобы колебания давления и температуры заметно не влияли на аналитический сигнал, необходимо поддерживать постоянными давление ($\Delta P \leq 10 \text{ Па/с}$) и температуру ($\Delta T \leq 0,03^\circ\text{C/с}$).

Основным преимуществом АСИ является универсальность. Они позволяют обнаруживать в газе-носителе все соединения, кроме самого используемого газа-носителя. Кроме того, при достаточной стабильности условий функционирования (скорость потока, давление, температура) они характеризуются хорошей воспроизводимостью в течение длительного времени и обеспечивают большую протяженность линейной градуировочной характеристики с достаточно высокой чувствительностью и низкими пределами обнаружения.

16.2.4. ИОНИЗАЦИОННЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ С ИНЕРТНЫМИ ГАЗАМИ (АИГ)

В зависимости от используемого газа-носителя различают аргоновый (АгИА), гелиевый (НеИА) и неоновый (НеИА) ионизационные анализаторы. В каждом случае напряженность электрического поля выбирается такой, чтобы образовавшиеся под действием ионизирующего излучения электроны, ускоряясь, могли возбудить атомы инертного газа и перевести их в метастабильное состояние:



Здесь используется характеристическое свойство, заключающееся в том, что наиболее низкие возбужденные уровни энергии атомов аргона, гелия и неона являются метастабильными. Поэтому в чистом газе-носителе выше этого энергетического уровня могут происходить лишь упругие столкновения, при которых электроны отдают меньше энергии, чем получают на следующем по времени участке пути свободного пробега. В результате взаимодействия возбужденного атома газа-носителя T^* с нейтральным или возбужденным атомом того же газа образуются новые носители заряда:

- › $T^* + T \rightarrow T_2^+ + e^-$ при условии, что для молекулы T_2 $E_1 < E_A$ (механизм Хорнбека — Мольнара: образование и ионизация молекул газа-носителя);
- › $T^* + T^* \rightarrow T^+ + T + e^-$ при условии, что для атома T $E_1 < 2E_A$ (механизм Бютнера — Шаде: ионизация атома газа-носителя),

где E_1 — энергия ионизации, а E_A — энергия возбуждения.

Если в газе имеются молекулы, энергия ионизации которых ниже, чем энергия метастабильного возбужденного состояния атома инертного газа, то они также ионизируются в результате передачи энергии по механизму Пеннинга:



Этот процесс является доминирующим. В таблице 16.4 приведены средние энергии возбуждения метастабильного уровня и энергии ионизации атомов аргона, гелия и неона, а в таблице 16.5 — энергии ионизации молекул некоторых органических и неорганических аналитов.

Таблица 16.4

Средние энергии возбуждения метастабильного уровня и энергии ионизации гелия, неона, аргона

Газ	Средние энергии возбуждения метастабильного терма, эВ	Энергия ионизации, эВ
Гелий	20,16	24,56
Неон	16,57	21,55
Аргон	11,58	15,77

Таблица 16.5

Энергии ионизации молекул некоторых аналитов

Аналит	Энергия ионизации, эВ	Аналит	Энергия ионизации, эВ
H ₂	15,43	CH ₄	13,20
N ₂	15,58	C ₄ H ₁₀	10,80
O ₂	12,20	C ₆ H ₁₄	10,43
H ₂ O	12,60	CHCl ₃	11,37
H ₂ S	10,42	C ₆ H ₁₂	9,20
SO ₂	13,10		

Сопоставление данных, представленных в этих таблицах, показывает, что при использовании гелия энергия ионизации молекул любых аналитов всегда ниже, чем энергия перевода атома гелия в метастабильное состояние. В присутствии воз-

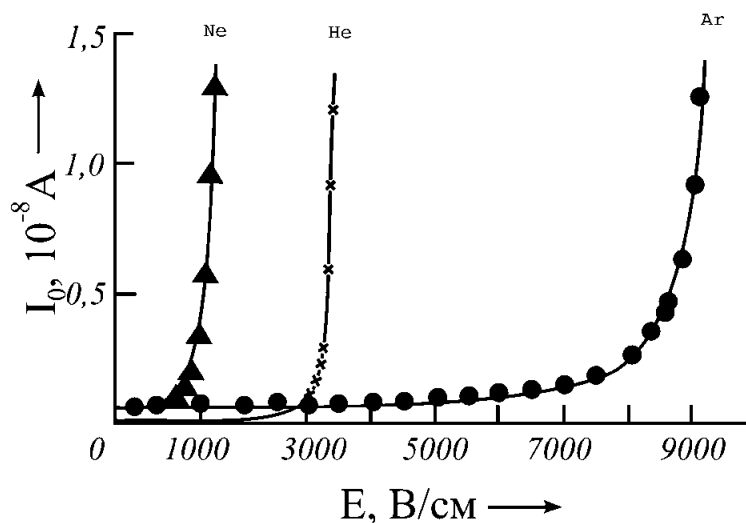


Рис. 16.2

Вольтамперная характеристика тока в гелии, неоне и аргоне

бужденных метастабильных атомов неона все возможные аналиты (кроме гелия) ионизируются по механизму Пеннинга. В аргоне по этому механизму ионизируется большинство органических молекул. Поэтому аргонный вариант анализатора предназначен прежде всего для определения органических веществ. Неорганические соединения в этом случае можно определять по снижению тока ионизации, но с меньшей чувствительностью.

В зависимости от вероятности гашения метастабильного возбуждения атомов инертных газов по механизмам Хорнбека — Мольнара и Бютнера — Шаде вольтамперные характеристики для инертных газов меняются. Вид таких характеристик представлен на рисунке 16.2.

Значительные различия в характеристиках для гелия и неона, с одной стороны, и для аргона, с другой, объясняются различием в механизмах образования ионизованных частиц. Если в неоне и гелии увеличение тока связано с механизмом Хорнбека — Мольнара, то в аргоне наибольшее значение имеет механизм Бютнера — Шаде. При этом механизме ионизации для образования пары «ион-электрон» необходимы две метастабильные частицы. Поэтому вероятность этого процесса можно принимать во внимание лишь при высоких концентрациях метастабильных атомов (высокие напряженности поля). На рисунке 16.3 приведена зависимость ионного тока от концентрации для гелиевого анализатора при добавлении в газ-носитель оксида углерода. Эта зависимость имеет следующее объяснение.

С увеличением концентрации молекул определяемого компонента от нуля до некоторого значения C_{\max} в результате ионизации по механизму Пеннинга сила тока будет расти до некоторого максимального значения (ему соответствует значение концентрации C_{\max}). При дальнейшем повышении концентрации молекул определяемого компонента растет число их столкновений с электронами, в том числе и неупругих, в результате которых все большее число электронов отдают свою энергию и перестают быть способными возбуждать метастабильный уровень гелия с энергией 20,16 эВ. По этой причине при концентрациях, превышающих C_{\max} , ток ионизации падает и достигает своего минимального значения при некоторой

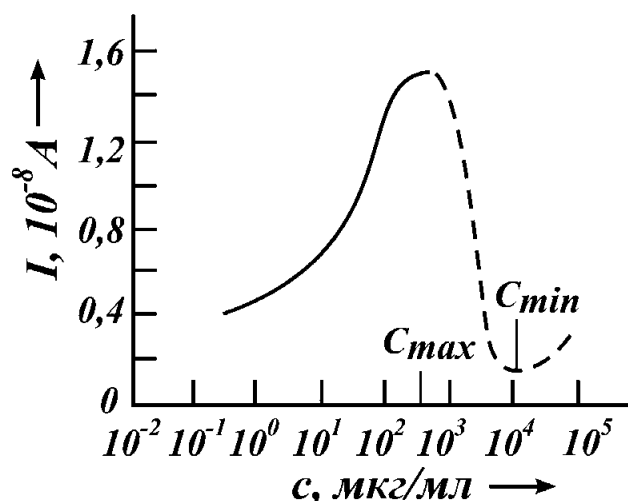


Рис. 16.3

Зависимость тока гелиевого ионизационного анализатора от концентрации CO в газе

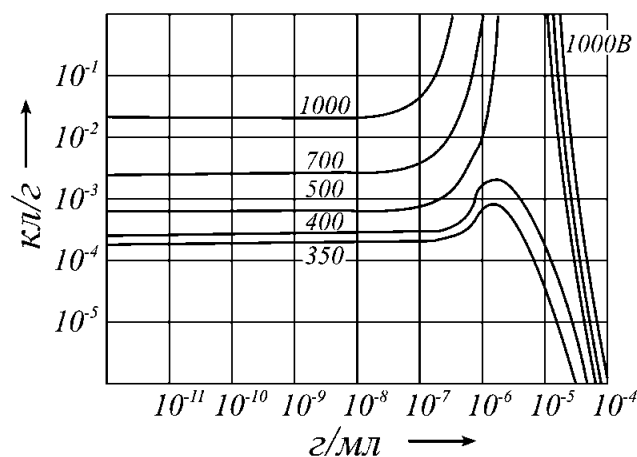


Рис. 16.4

Зависимость чувствительности аргонного ионизационного анализатора от концентрации определяемого соединения при различных напряженностях электрического поля

концентрации C_{\min} . При дальнейшем росте концентрации ионный ток возрастает до тех пор, пока не будет достигнут ток насыщения, характерный для сечения ионизации молекулы данного анализатора (в конкретном случае — оксида углерода). С учетом изложенного выше, в области $C_{\max} < C < C_{\min}$ аналитический сигнал изображается отрицательными пиками, и чувствительность измерений $\Delta I / \Delta C$ в этой области значительно ниже, чем на возрастающей ветви кривой.

На рисунке 16.4 приведена зависимость чувствительности аргонного ионизационного анализатора от концентрации определяемого компонента при различных напряженностях электрического поля в ионизационной камере (числа на кривых). Как видно, с увеличением напряженности поля чувствительность измерений растет, но, начиная с определенных значений напряженности, линейная область сокращается. Кроме того, наблюдаются значительные колебания фонового тока ионизации. Чувствительность ионизационных анализаторов с инертными газами в значительной мере зависит от чистоты газа-носителя, от природы и структуры молекул определяемого компонента, конструкции датчика анализатора, скорости потока газа-носителя. При очень медленном потоке чувствительность невелика. С увеличением скорости она растет. При скорости 2–4 л/ч достигает максимального значения и далее падает.

Наибольшее распространение получили аргонные ионизационные анализаторы. Существенным условием их нормальной работы является такое размещение электродов в объеме ионизационной камеры, при котором рабочее напряжение остается оптимальным. Так, если электрическое поле в камере однородно, оптимальное значение напряженности составляет 9000 В/см. Содержание в аргоне любых примесей — воды, диоксида углерода, кислорода, азота и водорода — на уровне порядка 1% и даже его долей нарушает нормальный режим функционирования анализатора. В связи с этим предъявляются повышенные требования к чистоте аргона.

Применение аргонного анализатора наиболее эффективно для определения примесей с потенциалом ионизации менее 11,6 эВ и, прежде всего, углеводородов (повышение ионного тока в соответствии с механизмом Пеннинга). Но возможно и

Таблица 16.6

Пределы обнаружения аргоновым ионизационным анализатором соединений с потенциалом ионизации более 11,6 эВ

Соединение	Предел обнаружения, 10 ⁻⁴ % об.	Соединение	Предел обнаружения, 10 ⁻⁴ % об.
H ₂	1,7	CO	1,8
O ₂	2,1	CO ₂	6,0
N ₂	7,4	CH ₄	0,4

Таблица 16.7

Нижняя и верхняя границы определяемых концентраций для гелиевого ионизационного анализатора в зависимости от чистоты гелия

Аналит	Ультрочистый гелий			Гелий + 45·10 ⁻⁴ % водорода		
	Нижняя граница, 10 ⁻⁴ %	Верхняя граница, 10 ⁻⁴ %	Знак сигнала	Нижняя граница, 10 ⁻⁴ %	Верхняя граница, 10 ⁻⁴ %	Знак сигнала
Ne	0,084	2000	Отриц.	2,00	2000	Отриц.
H ₂	0,018	162	—	1,5	1500	Положит.
Ar	0,007	94	—	0,30	2000	—
O ₂	0,015	1000	Положит.	0,15	1000	—
N ₂	0,030	123	Отриц.	0,40	1000	—
CH ₄	0,008	700	Положит.	0,01	800	—
CO	0,100	800	—	1,10	800	—

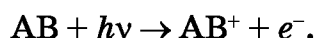
определение компонентов с потенциалами ионизации выше 11,6 эВ за счет снижения тока ионизации из-за уменьшения концентрации метастабильных возбужденных атомов аргона (табл. 16.6).

Как уже отмечалось выше, в гелиевом ионизационном анализаторе все аналиты ионизируются по механизму Пеннинга. Благодаря этому такие анализаторы обеспечивают минимальные пределы обнаружения. При этом чувствительность и полярность сигнала также существенным образом зависят от степени чистоты гелия (табл. 16.7).

16.3. ФОТОИОНИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

16.3.1. ОДНОФОТОННАЯ ФОТОИОНИЗАЦИЯ

В классическом варианте фотоионизационный анализ (ФИА) основан на процессе ионизации молекул аналитов под воздействием на них квантов ЭМИ (как правило, УФ-диапазона):



При этом энергия фотонов должна быть выше, чем потенциал ионизации аналитов. Источником ионизирующего излучения обычно служит газоразрядная трубка низкого давления с окном из MgF₂, заполненная водородом и излучающая

α -линию серии Лаймана с длиной волны 121,57 нм. Непосредственно к источнику излучения присоединяется ионизационная камера, через которую пропускают поток газа-носителя. В камере поддерживается нормальное давление. Наложение электрического поля обеспечивает регистрацию носителей заряда, образующихся в результате фотоионизации. Чтобы уровень шумов был достаточно низким, газ-носитель — гелий или аргон — должен быть высокой степени чистоты. Аналитический сигнал при фотоионизации пропорционален концентрации аналита, величине поперечного сечения процесса его фотоионизации, интенсивности ионизирующего излучения и длине его пути в ионизационной камере.

Фотоионизационный метод с классическими (нелазерными) источниками ионизирующего излучения применяется для обнаружения и определения содержания большого числа органических соединений, а также некоторых неорганических — NO, O₂, HJ, Cl₂, J₂, pH₃ и др. По теоретической оценке предел обнаружения фотоионизационных измерений $1 \cdot 10^{-9}$ мг/л. Абсолютный предел обнаружения для серосодержащих органических соединений составляет 0,1–0,2 нг, для органических соединений других классов (бензол и т. п.) — до 2 пг, нитрозоаминов — 50–100 пг, неорганических соединений — от 15 пг (H₂S) до 200 пг (NH₃). Область линейности — до семи порядков.

16.3.2. ЛАЗЕРНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ИОНИЗАЦИЯ

Фотоионизация свободного атома или молекулы аналита осуществляется либо непосредственно при взаимодействии с одним фотоном ионизирующего излучения, либо процесс ионизации происходит через промежуточные возбужденные состояния, в которые аналитические частицы переводятся методом ступенчатого возбуждения. Затем возбужденная в предыонизационное состояние аналитическая частица тем или иным способом ионизируется. С появлением лазеров стало возможным осуществление процесса предварительного селективного ступенчатого возбуждения аналитических частиц, что придало фотоионизационному методу принципиально новые возможности. Во-первых, доступность глубокой селекции лазерного излучения по частоте обеспечивает принципиальную возможность анализа сложных смесей и тем самым возможность анализа веществ в конденсированной фазе (естественно, после их перевода в газовую фазу). Во-вторых, доступность глубокой селекции лазерного излучения по частоте в сочетании с нелинейными многофотонными резонансными процессами обеспечивает принципиальную возможность снижения уровня пределов обнаружения аналитов. Предпосылкой лазерного фотоионизационного метода явилась работа Н. Бора, опубликованная еще в 1913 г. Он показал, что фотоны, способные возбудить атом или молекулу в высоколежащие энергетические состояния, могут далее перевести их в состояние, энергия которого выше потенциала ионизации. Однако такой перевод возможен только при достаточно большой интенсивности излучения, при которой последняя стадия возбуждения происходит со скоростью, сравнимой со скоростями процессов, приводящих к выходу из возбужденного состояния. Поэтому для фотоионизации по этой схеме необходимо высокоинтенсивное излучение. Такому требованию удовлетворяет излучение лазеров, интенсивность которого позволяет вызывать многофотонные процессы, в которых несколько последовательно приходящих фотонов поглощаются практически одновременно — за 10^{-15} с. Поскольку многофотонное поглощение может завершиться при энергиях, превышающих порог ионизации,

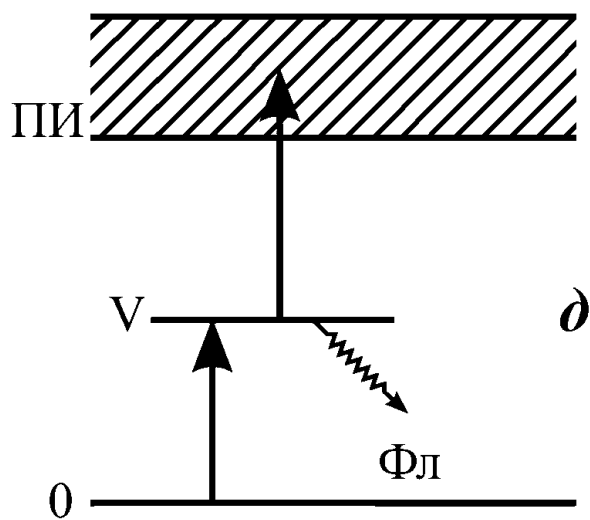
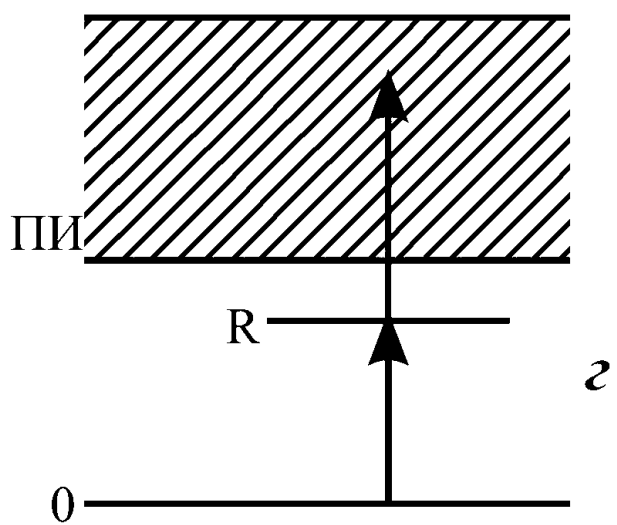
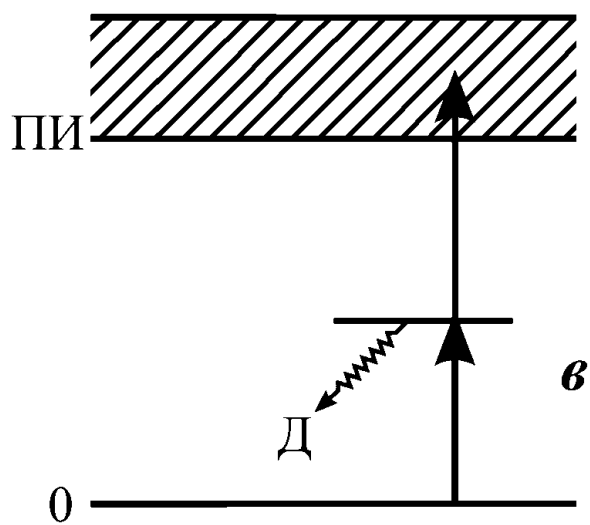
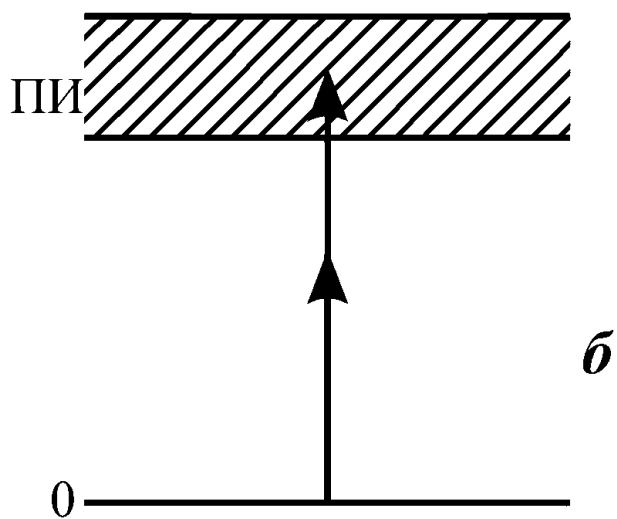
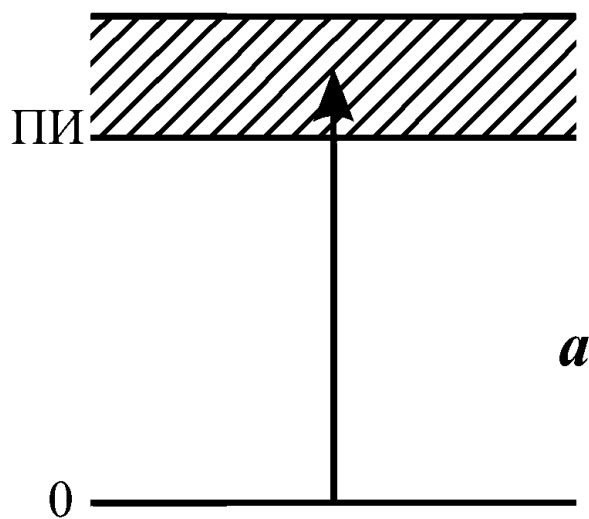


Рис. 16.5
Различные схемы процесса фотоионизации
молекулы бензола. Пояснения в тексте

это приводит к многофотонной ионизации. Если в процессе многофотонной ионизации имеет место резонансное поглощение на каких-либо промежуточных уровнях атома или молекулы, то такой процесс многофотонной ионизации становится более вероятным и называется резонансной многофотонной ионизацией (РМФИ). Для различных систем энергетических уровней атомов или молекул, в зависимости от уровней мощности лазерного излучения, могут по-разному происходить процессы возбуждения и ионизации. При этом будут в разной степени сказываться конкурирующие процессы.

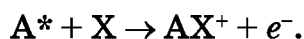
Различные схемы процесса фотоионизации на примере молекулы бензола C_6H_6 , первый ионизационный потенциал которой составляет 9,2 эВ, представлены на рисунке 16.5. Прямая однофотонная ионизация (рис. 16.5а) молекул бензола начинается при длине волны, равной 134 нм. Этот процесс имеет место и при нелазерном источнике излучения. При увеличении интенсивности излучения может происходить нерезонансная двухфотонная ионизация (рис. 16.5б) при длинах волн, больших, чем 134 нм. Сечение такого нерезонансного процесса составляет в различных случаях величину от 10^{-19} до 10^{-17} см². Резонансный процесс возбуждения и ионизации происходит с участием энергетических уровней атомов или молекул, лежащих ниже порога ионизации (рис. 16.5в). В этом случае могут иметь место конкурирующие процессы. В молекуле — это процесс ее диссоциации на возбужденном уровне, который может произойти быстрее, чем поглотится следующий фотон (рис. 16.5г). При высокой интенсивности лазерного излучения увеличивается вероятность двухфотонной резонансной ионизации через более долгоживущие ридберговские уровни энергии — это состояния, в которых внешние электроны слабее связаны с остовом молекулы или атома, и при этом имеют большие времена жизни. В этом случае резонансное поглощение и ионизация через ридберговские состояния при высокой интенсивности лазерного излучения по скорости может конкурировать со всеми процессами его распада. Двухфотонное возбуждение и ионизацию молекулы бензола можно проводить, используя самые низкие ее валентные состояния, лежащие выше половины порога ионизации (рис. 16.5д). Эти уровни попадают в диапазон, удобный для использования излучения перестраиваемых лазеров на красителях. Использование резонансного возбуждения увеличивает вероятность ионизации на несколько порядков, поднимая ее до 10^{-14} – 10^{-11} см².

Помимо ионизации фотоном, подобный процесс можно провести в случае возбужденной в ридберговское состояние частицы и с помощью импульса электрического поля. Каждое такое состояние характеризуется своим пороговым значением параметров импульса электрического поля. При напряженности электрического поля больше пороговой для данного состояния возбужденные атомы ионизируются полем с выходом электронов, равным единице. В этом случае сечение ионизации атома из промежуточного состояния определяется сечением его возбуждения в это состояние (сечением резонансного возбуждения), которое на несколько порядков выше сечения нерезонансной фотоионизации.

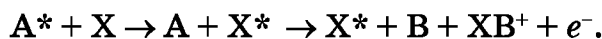
Для ионизации из ридберговских состояний возможно применение и «столкновительных» процессов. При этом среди различных вариантов таких процессов основной вклад в ионизационный сигнал создают столкновения возбужденных атомов A^* аналита с атомами или молекулами X буферного газа или матрицы:



Для ряда элементов (например, щелочноземельных) наблюдается ассоциативная ионизация:



Возможны процессы ионизации и за счет передачи энергии возбуждения другим частицам. При этом атомы или молекулы определяемого компонента непосредственно не участвуют в формировании аналитического сигнала:



Реально такой способ ионизации осуществляют в пламени или в разряде при атмосферном давлении. При этом резонансное поглощение фотонов меняет импеданс среды из-за изменения скорости образования ионов и электронов, а аналитическим сигналом является изменение тока или напряжения.

Максимальная чувствительность и наиболее низкие пределы обнаружения при ионизационном анализе с использованием многоступенчатого возбуждения многоуровневой квантовой системы многочастотным лазерным излучением могут быть обеспечены в случае, когда скорость W_{kn} индуцированных переходов с каждого промежуточного уровня k на каждый вышележащий уровень n намного больше скорости релаксации возбуждения этого уровня — $1/\tau_{\text{рел}}^k$, где $\tau_{\text{рел}}^k$ — время релаксации.

Оптимальным является случай, когда атом или молекула облучается одновременно на резонансных частотах ν_{kn} набором лазерных импульсов примерно одинаковой длительности $\tau_{\text{имп}} \ll \tau_{\text{рел}}^k$.

При выполнении этого условия достигается режим 100%-ной ионизации, когда ионизуется каждый атом, попавший в область лазерного излучения. В таком режиме возможно обнаружение единичных атомов, то есть достигается предельная чувствительность.

Селективность метода, использующего многоступенчатую резонансную фотоионизацию, на много порядков выше селективности любого метода спектроскопии, основанного на однофотонных переходах. Это обусловлено тем, что при многоступенчатом возбуждении необходимо иметь резонанс с переходом на каждой ступени. Поэтому селективность процесса, основанного на реализации нескольких последовательных независимых резонансных процессов, оказывается равна их произведению. В общем случае:

$$S = (\prod_K S_k) \cdot S_{\text{ион}},$$

где S — селективность процесса, определяемая как отношение выхода ионизованных частиц аналита A к выходу ионизованных сопутствующих частиц B ; \prod_K — знак произведения K сомножителей; S_k — селективность на каждой ступени возбуждения; k — число ступеней; $S_{\text{ион}}$ — селективность на стадии ионизации.

Ограничение селективности многоступенчатого процесса резонансного возбуждения и ионизации, а следовательно, и пределов обнаружения, может быть связано с двумя основными механизмами. Во-первых, это возбуждение, наряду с частицами A , частиц B на крыле их линий поглощения. А поскольку N_B всегда много больше N_A , то даже при меньшем поглощении это обстоятельство может играть определяющую роль. Во-вторых, это многофотонная нерезонансная фотоионизация частиц B лазерным излучением, настроенным в резонанс с переходами атома A . Поэтому обеспечение максимальной селективности рассматриваемого процесса

Пределы обнаружения некоторых элементов в растворах, достигнутые методом лазерной атомно-ионизационной спектроскопии в пламени

Элемент	1-я ступень возбуждения, нм	2-я ступень возбуждения, нм	ПО, мкг/л	Элемент	1-я ступень возбуждения, нм	2-я ступень возбуждения, нм	ПО, мкг/л
Ag	328,1	421,1	0,05	Mg	285,2		0,003
Al	309,3		0,1	Mn	279,5	521,5	0,02
Au	242,8	479,3	1	Mo	319,4		10
Ba	307,2		0,2	Na	589,0	568,8	0,0006
Bi	306,8		2	Ni	300,2	576,5	0,08
Ca	300,7		0,1	Pb	283,3	600,2	0,09
Cd	228,8	466,2	0,1	Rb	420,2		0,1
Co	252,1	591,7	0,08	Sc	301,9		0,2
Cr	298,6		2	Si	288,2		40
Cs	455,5		0,004	Sn	284,0	597,0	0,3
Cu	324,8	453,1	0,07	Sr	460,7	554,3	0,2
Fe	302,1		0,08	Ti	318,6		1
Ga	294,4		0,04	Tl	291,8		0,008
In	451,1	571,1	0,01	Tm	297,3		200
K	404,4		0,1	V	318,5		0,9
Li	670,8	460,3	0,0002	Y	298,4	581,1	10
Lu	308,3		0,2	Yb	555,6		0,1

требует применения специальных приемов дискриминации ионного фона, обусловленного ионизацией частиц В.

Аналитические возможности процессов лазерной фотоионизации определяются тем, что на сегодняшний день разработаны лазерные системы, позволяющие селективно по состояниям детектировать почти любой элемент периодической таблицы на уровне одиночных атомов. Более трудными для детектирования являются молекулы, хотя и в этом случае, имея подходящий лазер, можно ионизовать любую молекулу с вероятностью, равной единице. Поскольку многие измерительные системы позволяют детектировать одиночные атомы, не существует аппаратных ограничений для детектирования единичных молекул. Почти любая молекула с пределом ионизации меньше ~11 эВ должна ионизоваться современными лазерами в процессах резонансной двухфотонной ионизации (РДФИ) или РМФИ. Методы, объединяющие два или более лазера, обеспечивают ионизацию самых трудных в этом отношении молекул. Однако применение лазеров не гарантирует полной селективности ионизации молекул. При обычных условиях неизбежен некоторый компромисс между уровнем предела обнаружения и селективностью. Две обусловленные общими причинами трудности — перекрытие спектров и слишком быстрые потери энергии из резонансного состояния — ограничивают возможности РМФИ. Так, серьезным препятствием служит процесс диссоциации возбужденной в резонансное состояние молекулы, так как вносит в систему новые частицы. Некоторые

молекулы малоэффективно ионизируются из-за быстрой диссоциации во всех возбужденных состояниях.

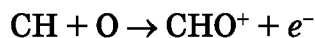
Негативную роль играют и процессы внутримолекулярной релаксации. Быстрая внутренняя конверсия и интеркомбинационные переходы разменивают электронную энергию на колебательную. В этих условиях более вероятно поглощение из перевозбужденного состояния, сопровождаемое диссоциацией. Такое же действие могут оказывать «столкновительные» процессы. Они либо перераспределяют заселенность в пределах возбужденного электронного состояния, либо увеличивают скорость релаксационных переходов между разными состояниями. С учетом всей совокупности параллельных процессов метод лазерной ионизации не может служить универсальным для всех молекул. Однако для многих молекул он является наилучшим решением вопроса. При лазерной ионизации проявляется селективность даже по изомерам для очень трудных изомерных пар (например, изомерные пары азулена и нафталина). Оценки пределов обнаружения составляют для молекул нафталина $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Для молекул анилина получено $7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$. При детектировании примесей в воздухе относительный предел обнаружения составляет $10^{-7}\%$ об.

Наибольшее применение лазерный фотоионизационный метод нашел в определении элементного состава примесей в высокочистых материалах, таких как германий, кремний и другие полупроводники. Об аналитических возможностях метода свидетельствуют данные о пределах обнаружения элементов, достигнутые при одно- и двухфотонном возбуждении в пламени (табл. 16.8).

16.4. ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД

В пламени, образующемся при горении чистого водорода, присутствует чрезвычайно малое число ионов. Однако если в такое пламя, горящее между двумя электродами, внести органическое вещество, то при напряженности электрического поля около 300 В/см первоначальный ток, порядка 10^{-12} А , резко возрастает, что объясняется появлением в пламени заряженных частиц. При этом для одной и той же концентрации органического аналита в водороде ток, протекающий между электродами, больше в том случае, когда пламя имеет диффузионный характер, то есть реализуется в условиях, когда воздух поступает в пламя снаружи, и кислород проникает в зону реакции за счет диффузии. Дополнительное повышение тока наблюдается и в том случае, если водород в определенном соотношении разбавляется инертными газами — азотом или аргоном.

Внесенные в диффузионное пламя органические компоненты подвергаются пиролизу в достаточно горячей, однако не окисляющей зоне пламени, в результате которого образуются в основном радикалы CH . Они реагируют далее в зоне реакции в пламени по схеме



с образованием молекулярных ионов и электронов, обеспечивающих появление аналитического сигнала. Соединения, не образующие при пиролизе радикалы CH , например, CCl_4 , CS_2 , HCl , пламенно-ионизационным анализатором не обнаруживаются или же чувствительность их обнаружения на несколько порядков ниже.

Наряду с указанными выше реакциями, в пламени могут протекать и такие, в ходе которых не образуются заряженные частицы, например:

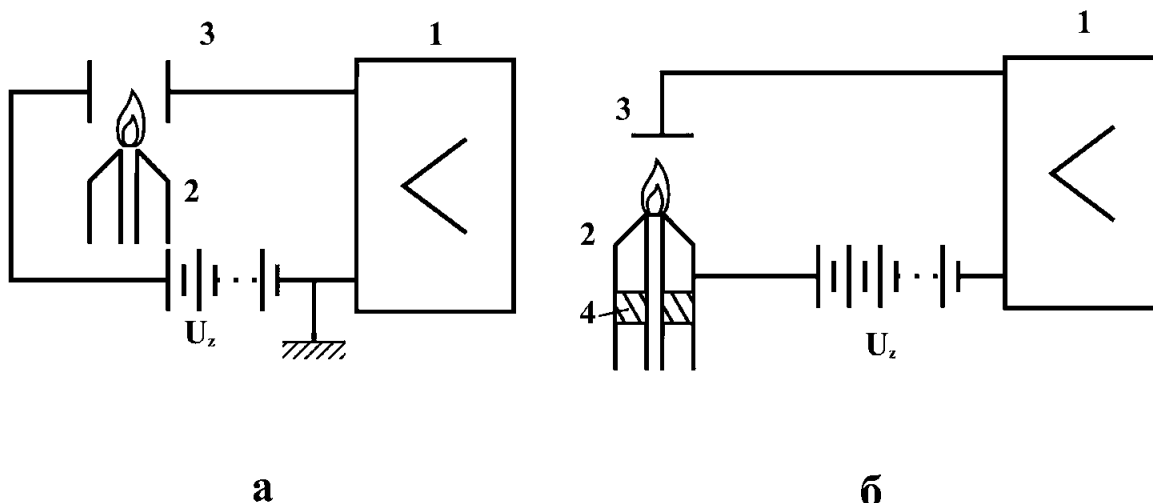
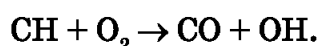
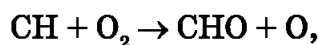


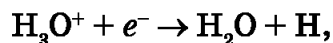
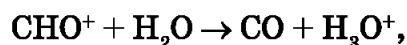
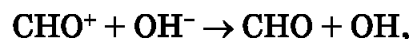
Рис. 16.6

Принципиальная схема расположения сопла и электродов в двухэлектродном (а) и одноэлектродном (б) анализаторах:

U_z — напряжение между электродами; 1 — усилитель; 2 — сопло; 3 — коллекторный электрод; 4 — изолятор.



Протекание этих процессов объясняет низкий выход заряженных частиц в гомогенном пламени с принудительной подачей окислителя в отличие от диффузионного. Концентрация заряженных частиц в пламени сокращается также в результате протекания реакций рекомбинации:



причем в присутствии таких гетероатомов, как галогены, сера, фосфор, азот и др. возможны и другие реакции рекомбинации.

Выход заряженных частиц зависит от условий горения пламени. Поэтому величина аналитического сигнала в большой степени зависит от условий формирования пламени, сбора заряженных частиц и техники измерения тока. Так, например, электрическое поле, которое переносит заряды перпендикулярно потоку газа — «двухэлектродный» анализатор (рис. 16.6а), оказывается менее эффективным по сравнению с полем «одноэлектродного» анализатора (рис. 16.6б). В последнем случае одним электродом является сопло горелки, а коллекторный электрод образован трубкой (над соплом), через которую проходят продукты горения, включая носители заряда. Влияние полярности сопла и коллекторного электрода на аналитический сигнал можно обнаружить лишь при очень малых значениях напряженности поля.

Преимущество одноэлектродного анализатора по сравнению с двухэлектродным иллюстрирует рисунок 16.7, на котором приведена зависимость аналитического сигнала от потенциала при неизменной концентрации органического аналита. Анализатор представляет собой камеру, в которой поддерживается водородное пламя. В камеру вводятся необходимые для этого водород и воздух. Поскольку в

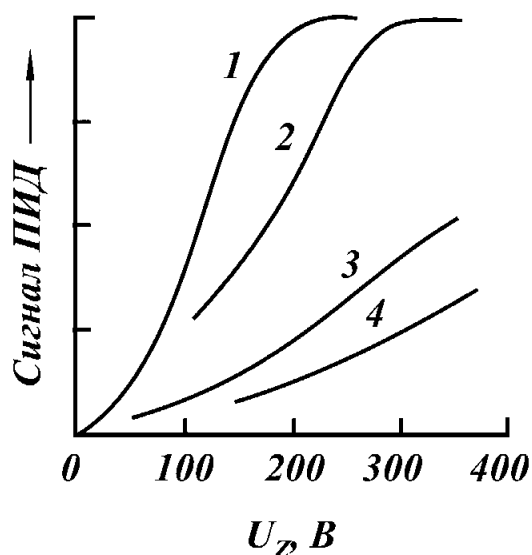


Рис. 16.7

Зависимость сигнала анализатора при постоянной скорости потока газа от напряжения между электродами U_z :

1, 2 — одноэлектродные анализаторы с цилиндрическим коллекторным электродом диаметром 15 (1) и 25 мм (2); 3, 4 — двухэлектродные анализаторы, в которых расстояние между пластинами составляет 8 (3) и 12 мм (4).

Приведенный механизм образования ионов хорошо согласуется с фактом пропорциональности молярной чувствительности анализатора числу атомов углерода в молекуле углеводорода. Особенно точно эта пропорциональность выполняется в пределах гомологических рядов углеводородов. Аналитический сигнал, приходящийся на единицу массы, примерно одинаков для различных членов ряда. В рамках этого механизма находит объяснение и пониженная чувствительность анализатора к органическим соединениям, содержащим уже окисленные атомы углерода, а также отсутствие чувствительности (или ее очень низкий уровень) к соединениям, содержащим только окисленные атомы углерода (например, к муравьиной кислоте).

Как правило, чувствительность к разветвленным углеводородам несколько выше, чем к их линейным изомерам.

Чувствительность анализатора обычно характеризуется ионизационной эффективностью его датчика, являющейся абсолютной характеристикой, так как она не зависит от качества измерительной системы. Ионизационная эффективность L определяется током I , возникающим при прохождении через анализатор единицы потока вещества (отношение «масса/время»): $L = I/(M/t)$, то есть $[L] = \text{А} \cdot \text{с} / \text{г}$. Ее физический смысл — количество носителей электрических зарядов, образующихся в анализаторе при внесении единицы массы вещества, и может быть выражено в кулонах на миллиграмм (чувствительность по массе) или в кулонах на моль (молярная чувствительность). Ионизационная эффективность анализатора в зависимости от особенностей работы системы сбора ионов находится в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{с} / \text{мг}$. Предельная чувствительность при возможности измерения токов на уровне $1 \cdot 10^{-12} \text{ А}$ составляет $1 \cdot 10^{-9} \text{ мг} / \text{с}$. Это обеспечивает предел обнаружения анализатора на уровне $5 \cdot 10^{-80} \% \text{ об.}$ при скорости газа-носителя

пламени чистого водорода концентрация ионов мала, сопротивление межэлектродного газового промежутка велико ($10^{13} - 10^{14} \text{ Ом}$), а ток детектора мал ($10^{-12} - 10^{-11} \text{ А}$). Этот ток, возникающий в результате ионизации примесей, содержащихся в газе-носителе, водороде и воздухе, является постоянным фоновым током анализатора. При попадании в систему молекул органических веществ в нижней части зоны пламени (у среза горелки) происходит их термическая деструкция. Дальнейшее окисление продуктов деструкции сопровождается процессом хемионизации, при котором вся энергия химической реакции окисления не распределяется в окружающей среде, нагревая ее, а направлена на ионизацию. Основными носителями положительных зарядов в пламени являются ионы H_3O^+ , которые образуются при взаимодействии ионов СНО^+ с молекулами воды.

около 30 мл/мин и молекулярной массе вещества около 100. Основным фактором, снижающим реальную чувствительность анализатора, являются флуктуации фонового тока, возрастающие с его увеличением. Основным источником фона является присутствие молекул органических веществ в потоках водорода и газа носителя. Обычно преобладающая часть загрязнений вносится с потоком газа-носителя. Чувствительность к органическим примесям в воздухе, подаваемом для поддержания горения водорода, в 100–1000 раз ниже, чем к тем же примесям, поступающим с газом-носителем или водородом. Причина — примеси в воздухе, как правило, не достигают зоны ионизации.

Пламенно-ионизационный анализатор обладает одним из самых больших диапазонов линейности — 10^6 – 10^7 . Постоянная времени датчика составляет $\sim 10^3$ с, что значительно меньше постоянных времени систем усиления и регистрации сигналов (0,01–0,5 с и 0,5–1,0 с соответственно). Устойчивость работы и максимальная чувствительность измерений достигаются при выборе оптимальных величин расходов водорода, газа-носителя и воздуха. Для большинства конструкций анализаторов наибольшая чувствительность и стабильность работы достигается при соотношении величин расходов газа-носителя, водорода и воздуха, близком к 1:1:10. При этом расход водорода и газа-носителя должен быть близок к 2–3 л/ч. Значительное увеличение расхода газа-носителя по сравнению с рекомендуемым интервалом обычно приводит к снижению чувствительности и утрате стабильности пламени (колебания и срыв пламени). Все приведенные рекомендации относятся к случаю диффузионного пламени.

Чувствительность анализатора слабо зависит от внутреннего диаметра горелки, если она имеет плоский срез, как это показано на рисунке 16.8 (наружный диаметр горелки 2–3 мм при внутреннем диаметре 0,7–1,5 мм). Минимальный расход водорода, при котором пламя на такой горелке остается устойчивым, составляет 12–15 мл/мин.

Наиболее полный сбор зарядов достигается у среза горелки в зоне ионизации. Этому условию отвечает применение электрода-коллектора в форме цилиндра, когда плоскость его нижнего среза на 1–2 мм выше горелки, расположенной по оси цилиндра. Пламя при этом находится практически внутри цилиндра.

При оптимальном выборе конструкции и положения электродов ток насыщения практически одинаков при любой полярности электродов. Рабочее напряжение на электродах обычно устанавливается в пределах от 150 до 300 В.

В целом отсутствие чувствительности пламенно-ионизационного анализатора к воде, неорганическим соединениям, инертным газам и водороду, а также сравнительно слабая чувствительность к вариациям расходов газов и влиянию внешних условий, строгая пропорциональность величины аналитического сигнала количеству вещества обеспечили пламенно-ионизационному анализатору самое широкое распространение в качестве детектора в газовой хроматографии (см. т. 2).

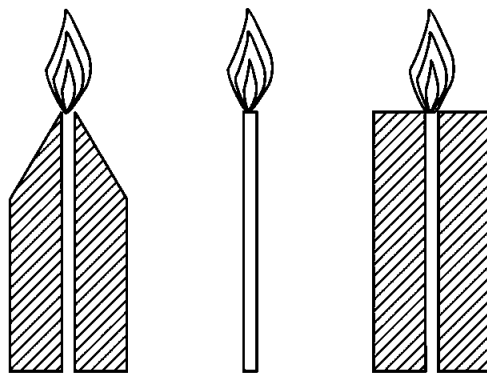


Рис. 16.8

Различные формы сопла у пламенно-ионизационного анализатора:
а — конусное; б — капиллярное; в — толстостенное капиллярное.

16.5. ТЕРМОИОННЫЙ МЕТОД

Принцип термоионного метода аналогичен принципу пламенно-ионизационного. Но, в отличие от пламенно-ионизационного анализатора, в термоионном анализаторе в качестве наконечника горелки используется насадка-таблетка из солей щелочного металла (например, CsBr, RbBr, NaCl и др.) со связующим материалом. Ее роль сводится к формированию постоянного потока молекул испаряющихся с поверхности солей, в результате диссоциации которых и ионизации образовавшихся атомов (их потенциалы ионизации существенно ниже потенциалов многих органических соединений — см. таблицу 16.9) в водородное пламя непрерывно поступает поток ионов щелочных металлов (Cs, Na, K).

Таблица 16.9

Сопоставление потенциалов ионизации щелочных и щелочноземельных металлов с потенциалами ионизации некоторых органических соединений

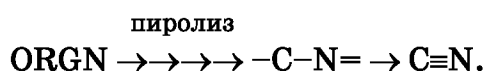
Металл	Потенциал ионизации, эВ	Органическое соединение	Потенциал ионизации, эВ
Na	5,14	CH ₄	13,0
K	4,34	C ₆ H ₆	9,2
Rb	4,17	CCl ₄	11,0
Cs	3,89	CH ₃ OH	10,8
Ca	6,11	(CH ₃) ₂ CO	10,1
Ba	5,21	HCOOH	11,3

В присутствии этих ионов резко возрастает эффективность ионизации молекул органических соединений, содержащих атомы азота, фосфора, хлора и др. Поэтому термоионный анализатор является специфичным для определения содержаний подобных соединений.

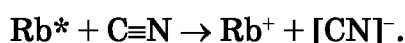
Для термоионного анализатора невозможно предложить единое объяснение механизма формирования аналитического сигнала. В случаях разных гетероатомов в молекулах органических соединений эти механизмы могут быть различными. Так, определение фосфорсодержащих соединений основывается на процессе избирательной ионизации образующегося в пламени легкоионизируемого радикала PO, имеющего очень низкий потенциал ионизации, равный 0,42 эВ. Это обстоятельство позволяет обнаруживать до 10⁻¹⁴ г/с фосфора. Определение серы происходит по сложной многоступенчатой схеме. Первой ступенью является сгорание серосодержащих соединений с образованием трудноионизируемых молекул SO₂ и SO. В дальнейшем происходит образование термостойких соединений с щелочными металлами, вследствие чего концентрация щелочного металла в пламени и, следовательно, ток ионизации снижаются, например, давление паров Na₂SO₄ при 1000°C составляет 0,01 Па. Чувствительность к галогенам проявляется в процессах электронного захвата электроотрицательным атомом галогена. Она падает в ряду Cl > Br > J. В качестве соли щелочного металла в этом случае чаще всего используется сульфат рубидия.

Для селективного определения органических соединений азота и фосфора используется термоионный анализатор с независимым подогревом источника паров щелочного металла. В этом случае наплавленную на платиновую проволочку каплю силиката рубидия помещают между соплом и коллекторным электродом. К ней

прикладывают потенциал, равный 130 В относительно коллекторного электрода. При малой скорости потока водорода (1–3 мл/мин) и относительно большой — воздуха (100 мл/мин) тепловыделение недостаточно для эмиссии из источника щелочного металла, поэтому для того, чтобы усилить нагрев, через платиновую проволоку пропускают ток. В таких условиях вблизи источника щелочного металла создается восстановительная атмосфера, в которой при достаточно высокой температуре азотсодержащие соединения подвергаются пиролизу:



Образовавшиеся циан-радикалы поступают в пламя, в котором осуществляется равновесная реакция между ними и атомами щелочного металла:



Образовавшиеся в результате реакции ионы рубидия вновь захватываются источником щелочного металла, находящимся под отрицательным потенциалом. Циан-ионы либо подходят к коллекторному электроду, либо, что бывает чаще, реагируют с атомами водорода в пламени, образуя HCN и освобождая при этом электроны, либо окисляются далее до нейтральных продуктов реакции.

Соединения с азотсодержащими функциональными группами, для которых маловероятно или слабо выражено пиролитическое образование CN-радикалов (например, азотная кислота, барбитураты), не регистрируются или регистрируются в очень незначительной степени. Условия работы, при которых анализатор проявляет селективность только по отношению к фосфору, легко достигается увеличением потока вспомогательного газа до уровня, принятого для обычного пламенно-ионизационного детектора. Количество выделяемого при этом тепла достаточно для того, чтобы нагреть каплю щелочного стекла до необходимой температуры (красное каление).

Эффективность ионизации молекул, кроме того, заметно зависит от применяемой соли щелочного металла. Так, при использовании сульфата рубидия можно увеличить чувствительность анализатора к азотсодержащим соединениям на 2–3 порядка по сравнению с пламенно-ионизационным анализатором.

Термоионные анализаторы за счет ионов щелочных металлов имеют довольно высокий фоновый ток, достигающий 10^{-8} А, и следовательно, высокий уровень шумов, на два порядка превышающий уровень шумов пламенно-ионизационного анализатора. Другой особенностью термоионного анализатора является сильная зависимость чувствительности от расхода водорода и воздуха. При соответствующем подборе расходов водорода и воздуха его можно сделать чувствительным только к галоген- и фосфорсодержащим соединениям и абсолютно нечувствительным к углеводородам. Таким же способом можно увеличить чувствительность к азотсодержащим соединениям. Изменение расходов водорода и воздуха влияет также на абсолютное значение чувствительности к данному соединению. Так, изменение расхода водорода от 2 до 8 мл/мин может изменить чувствительность анализатора к азоту в 10 раз. Поэтому расход водорода необходимо стабилизировать до сотых долей процента. Требования к стабилизации расходов газа-носителя и воздуха менее строгие.

На скорость поступления в область ионизации атомов щелочных металлов оказывает влияние температура пламени. Поэтому ее необходимо стабилизировать с

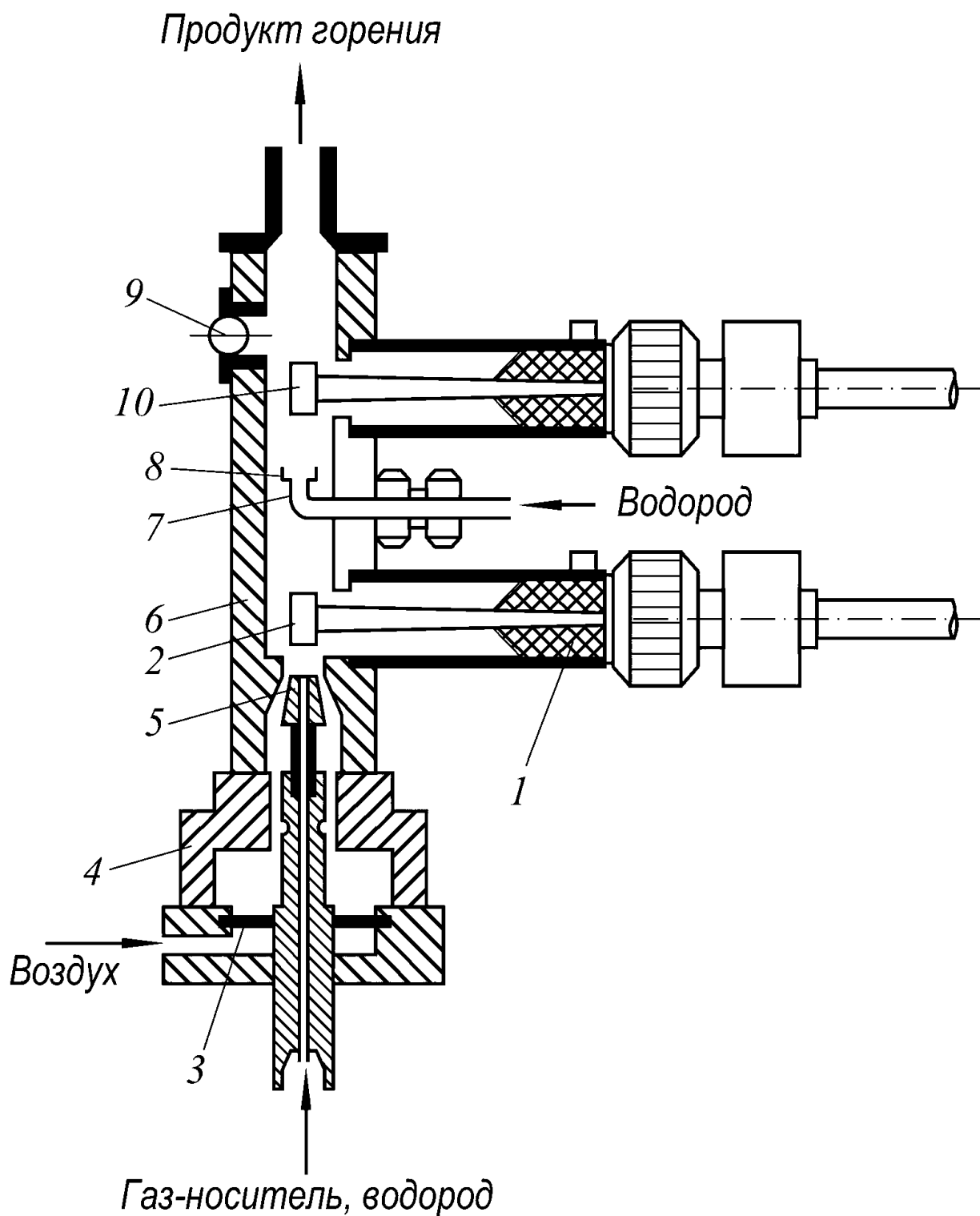


Рис. 16.9

Схема двухпламенного термоионизационного анализатора:

- 1 — тефлоновый изолятор; 2 — коллекторный электрод пламенной ионизации; 3 — диффузор воздуха; 4 — изолятор; 5 — горелка пламенной ионизации; 6 — корпус анализатора; 7 — горелка термоионизационной системы; 8 — наконечник из соли щелочного металла на верхнем сопле; 9 — зажигание пламени; 10 — коллекторный электрод термоионизационного детектора.

точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Линейный диапазон анализатора зависит от определяемого соединения и составляет 10^3 – 10^4 . Предел обнаружения может достигать $5 \cdot 10^{-11}$ мг/с. Типичное значение его составляет $(1-5) \cdot 10^{-9}$ мг/с. Чувствительность анализатора к соединениям, содержащим разные гетероатомы, различается довольно сильно. Примерное соотношение чувствительностей составляет: $\text{Cl}:\text{As}:\text{N}:\text{P} = 1:20:100:1000$.

Варианты конструкций термоионного анализатора могут быть различными. Перспективным представляется анализатор с двумя горелками (рис. 16.9), расположенными одна над другой. Над верхним соплом установлена сетка, обработанная солью щелочного металла. Сгорание анализируемой пробы происходит в пламени нижней горелки, работающей как элемент пламенно-ионизационного анализатора. Продукты горения поступают в пламя верхней горелки, работающей как элемент термоионного анализатора. В этом случае сигнал последнего практически не искажается присутствием примесей органических соединений в водороде или газе-носителе.

Термоионный анализатор применяется главным образом при определении фосфорорганических пестицидов, инсектицидов и ряда биологически активных соединений.

16.6. МЕТОД ИОНИЗАЦИИ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

Последним из ионизационных методов, заслуживающих специального внимания, является ионизация в высокочастотном разряде. Для создания ионного тока прикладывается напряжение порядка 2 кВ при частоте в диапазоне 20–50 МГц. В высокочастотных газоразрядных анализаторах внешний электрод выполнен в виде цилиндра, внутренний представлен проволокой, расположенной по оси цилиндра. Ток, протекающий в плазме разряда, понижается при попадании в поток газа-носителя компонентов пробы. Такой анализатор предназначен прежде всего для обнаружения молекул неорганических газов. Пределы обнаружения, достигаемые при использовании в качестве газа-носителя гелия, имеют: для H_2 — $4 \cdot 10^{-11}$ моль, для N_2 — $2,4 \cdot 10^{-10}$ моль, для O_2 — $2,5 \cdot 10^{-11}$ моль, для CH_4 — $1 \cdot 10^{-10}$ моль.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы называются ионизационными?
2. Какие существуют способы ионизации аналитов?
3. Вольтамперная характеристика ионизационного анализатора.
4. Особенности пробоподготовки в ионизационном анализе.
5. Основные ограничения в возможностях «классических» (с нелазерным способом ионизации) схем ионизационного анализа.
6. Основные типы ионизационных анализаторов, используемых в качестве хроматографических детекторов.
7. Принципиальные основы фотоионизационного детектирования.
8. Особенности применения излучения лазера в фотоионизационной спектрофотометрии. Понятие ридберговского атома.
9. Особенности пламенно-ионизационной ионизации.
10. Термоионный способ ионизации и его аналитические применения.
11. Высокочастотный разряд, основные схемы разрядных трубок и их аналитическое применение.

ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ, ПРОЯВЛЯЕМЫХ В РАССЕЯНИИ, ПРЕЛОМЛЕНИИ И ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА ПРИ ЕГО ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

17.1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

17.1.1. ЯВЛЕНИЯ, ЯВЛЯЮЩИЕСЯ СЛЕДСТВИЯМИ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

К числу явлений, которые являются следствиями упругого рассеяния света, относятся отражение и преломление света, рэлеевское рассеяние света в мутных средах и изменение состояния поляризации света при его взаимодействии с веществом. Несмотря на то, что перечисленные явления с точки зрения взаимодействия ЭМИ с веществом объединяет общий характер этого взаимодействия — упругое рассеяние, каждое из них имеет свою специфику. Их общее теоретическое описание отсутствует. В то же время все эти явления лежат в основе определенных аналитических методов: рэлеевское рассеяние — в основе методов фотометрии рассеяния света в мутных средах: нефелометрии и турбидиметрии; преломление — в основе рефрактометрии; наконец, оптическая активность аналита (способность к повороту плоскости поляризации падающей на вещество плоско-поляризованной электромагнитной волны) — в основе поляриметрии.

17.1.2. РЭЛЕЕВСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МУТНЫХ СРЕДАХ

Упругое рассеяние света, то есть рассеяние с сохранением его частотных характеристик, обусловлено оптической неоднородностью — «мутностью» среды, через которую проходит свет. Рассеяние зависит от длины волны излучения, размера и формы рассеивающих частиц. При рассмотрении процесса упругого рассеяния света условно различают рэлеевское рассеяние и рассеяние Тиндаля. Первый вариант относится к случаю, когда рассеивающие свет частицы малы по сравнению с длиной волны рассеиваемого света (не превышают $2/3$ длины волны). Соответственно, рэлеевское рассеяние электромагнитного излучения в видимой и ультрафиолетовой области спектра вызывают частицы с размерами от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1 мкм. Крупные частицы, относящиеся к категории взвесей, соответствуют рассеянию Тиндаля. По теории Рэля — Ми рассеяние обратно пропорционально четвертой степени длины

волны. Формула Рэлея, устанавливающая взаимосвязь интенсивности рассеянного I и падающего I_0 света, имеет вид:

$$I = \frac{c}{\rho} \cdot \frac{V}{\lambda^4} I_0 \cdot k,$$

где c — концентрация рассеивающих частиц, ρ — плотность вещества, из которого образованы эти частицы, V — объем частиц, λ — длина волны, k — коэффициент пропорциональности.

Для систем с существенным разбросом частиц по размерам имеет место постепенный переход от рэлеевского рассеяния к рассеянию Тиндаля, проявляющийся в изменении показателя степени при величине длины волны от 4 до 2. Из теоретических соображений интенсивность рассеянного света должна расти пропорционально кубу линейных размеров частиц. Экспериментальная зависимость имеет характер кривой с максимумом, только восходящая ветвь которой подчиняется уравнению Рэлея. Само наличие существенной зависимости интенсивности рассеяния света от размеров рассеивающих его частиц и ее сложный характер являются существенным фактором, ограничивающим возможности аналитического использования явления рассеяния света мутными средами. Нельзя гарантировать одинаковую рассеивающую способность двух образцов подобных сред и, соответственно, очень сложной становится проблема выбора стандартных образцов, адекватных анализируемым объектам, для градуировки средств измерения.

Рассеяние света в мутных средах происходит во всех направлениях (рис. 17.1).

С ростом числа частиц в рассеивающей среде отношение интенсивности прошедшего света I_t к интенсивности падающего I_0 , I_t/I_0 , уменьшается, а отношение интенсивностей рассеянного под углом света и падающего, например I_{90}/I_0 , — увеличивается. В результате интенсивность светового потока I_α , рассеянного под разными углами к направлению потока падающего света, различна. Упрощенная формула для учета этого эффекта имеет вид:

$$I_\alpha = K_\alpha \cdot c I_0,$$

где K_α — коэффициент рассеяния, являющийся эмпирической константой системы, учитывающей угол регистрации рассеянного излучения α , c — концентрация светорассеивающих частиц.

Ослабление светового потока за счет рассеяния на длине пути l подчиняется закономерности, аналогичной Закону Бугера — Ламберта — Бера для поглощения ЭМИ:

$$-\frac{dI}{I} = kcdl,$$

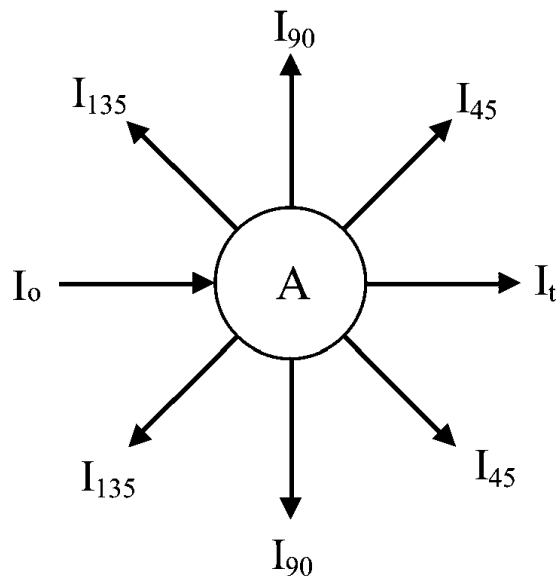


Рис. 17.1

Схема рассеяния света:

A — рассеивающая частица, I_0 — интенсивность падающего потока, I_t — интенсивность прошедшего потока в направлении падающего, $I_{45, 90, 135}$ — интенсивности излучения, рассеянного под соответствующими углами.

где k — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом мутности. По аналогии с оптической плотностью, характеризующей светопоглощающие среды, для светорассеивающих сред вводится своя характеристика — мутность, обозначаемая s :

$$s = \lg I_0/I = klc,$$

где l — толщина слоя мутной среды.

Рассмотренное выше явление рэлеевского рассеяния света в мутных средах лежит в основе аналитических методов, объединенных общим понятием «фотометрия рассеяния света». Причиной рассеяния света могут быть не только коллоидные частицы, эмульсии и взвеси, но и вещества с большой молекулярной массой. На макромолекулы распространяется то же условие рэлеевского рассеяния, как и на частицы больших размеров. Рассеяние будет иметь место в том случае, когда размеры молекул меньше длины волны. Кроме того, рассеяние света происходит на оптических неоднородностях среды, формирующихся вследствие статистического характера теплового движения частиц среды.

17.1.3. ПРЕЛОМЛЕНИЕ СВЕТА

На границе двух прозрачных для излучения данной длины волны сред проявляются эффекты отражения и преломления света. Явления, наблюдаемые на границе двух сред, схематически изображены на рисунке 17.2.

Углы падения и отражения светового потока равны между собой. Величина угла преломления связана с величиной угла падения соотношением:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1},$$

где v — скорость света данной частоты в соответствующей среде, n — показатель преломления, индексы 1 и 2 относятся к двум граничащим средам в порядке, соответствующем направлению светового потока.

Показатель преломления n является индивидуальной характеристикой оптических свойств среды. Он равен отношению скорости ЭМИ в вакууме c к скорости его распространения в характеризующей среде v_v :

$$n = \frac{c}{v_v}.$$

Показатель преломления является характеристической величиной для каждой среды, зависящей в первую очередь от ее состава, но в то же время он зависит и от внешних условий, таких как температура и давление.

Температурный коэффициент показателя преломления Φ пропорционален температурному коэффициенту плотности:

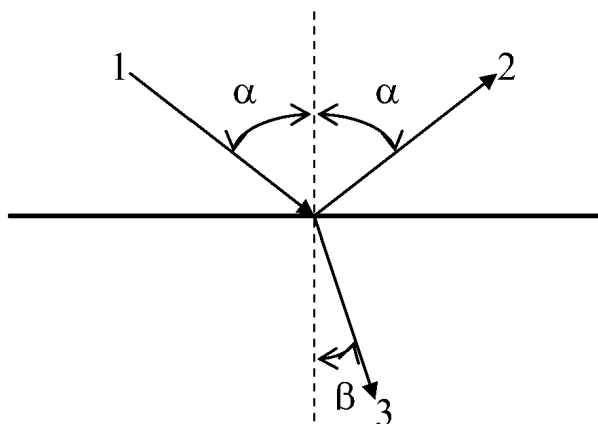


Рис. 17.2

Явления, происходящие со световым потоком на границе двух сред:

Направление падающего потока — 1, отраженного — 2, прошедшего через границу раздела — 3; α — углы падения и отражения, β — угол преломления.

$$\Phi = \partial n / \partial T \approx [(n - 1) / \rho] \cdot \partial \rho / \partial T.$$

Как известно, все газы и жидкости расширяются при нагревании ($\partial \rho / \partial T < 0$), поэтому их показатели преломления уменьшаются с повышением температуры. В не очень больших интервалах температур коэффициент Φ (как и $\partial \rho / \partial T$) может считаться постоянным. Для большинства жидкостей значения Φ лежат в узких пределах от $-0,0004$ до $-0,0006$ град $^{-1}$ ($0,0005$ град $^{-1}$ в среднем). Важными исключениями являются вода и разбавленные растворы ($\Phi = -0,0001$), глицерин ($-0,0002$), гликоль ($-0,00026$), а также некоторые легколетучие и сильнопреломляющие жидкости, такие как сероуглерод ($-0,008$). Температурный коэффициент показателя преломления твердых веществ в десятки раз меньше, чем у жидкостей и не всегда совпадает по знаку с $\partial \rho / \partial T$. Например, у топаза, берилла $\partial n / \partial T$ обычно отрицателен, а у большинства стекол, плавикового шпата, каменной соли, алмаза, оксидов магния и алюминия наблюдается увеличение n с ростом температуры. Зависимость показателя преломления от внешнего давления характеризуется коэффициентом сжимаемости β :

$$\beta = -(1/V) \cdot \partial V / \partial P = 1/\rho(\partial \rho / \partial P).$$

У жидкостей и твердых веществ, сжимаемость которых очень мала, увеличение давления на одну атмосферу вызывает обычно повышение n на величину порядка 10^{-5} . Например, при 25°C для воды $\partial n / \partial P = 1,48 \cdot 10^{-5}$, а для спирта $\partial n / \partial P = 3,95 \cdot 10^{-5}$. Соответственно, колебания атмосферного давления отражаются на рефракции твердых и жидких веществ незначительно, и они обычно не принимаются во внимание. Для газов влияние давления так же велико, как и влияние температуры и должно учитываться при измерениях показателя преломления. Пересчет значения показателя преломления газов на стандартные температуру T_0 и давление P_0 производится по формуле:

$$n^{T_0, P_0} - 1 = (n^{T, P} - 1) \cdot P_0 \cdot T / P \cdot T_0 = 2,7822(n - 1) \cdot T / P,$$

где n^{T_0, P_0} и $n^{T, P}$ — показатели преломления соответственно при нормальных условиях и при температуре T и давлении P . Эта формула справедлива для идеальных газов.

Наибольшее влияние на величину показателя преломления любых веществ оказывают примеси. В случае смесей двух и более компонентов характер изменения показателя преломления от состава в первую очередь зависит от характера взаимодействия компонентов смеси. В идеальных бинарных системах (образующихся без изменения объема) зависимость показателя преломления от состава близка к прямолинейной, если состав выражен в объемных долях (процентах):

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2 = n_2 + (n_1 - n_2) V_1, \quad (17.1)$$

где n , n_1 и n_2 — показатели преломления смеси и ее отдельных компонентов; V_1 и V_2 — объемные доли компонентов: $V_1 + V_2 = 1$. Соответствующие экспериментальные кривые для бинарных смесей практически никогда не бывают прямолинейными. Могут быть варианты с различной кривизной, с максимумами и минимумами, даже с сингулярными точками (изломами) (рис. 17.3). Последнее обычно связано с образованием прочных соединений компонентов смеси. Ординаты этих точек отвечают показателям преломления образующихся соединений.

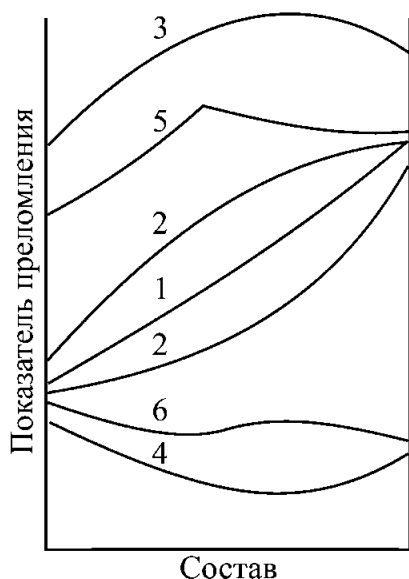


Рис. 17.3

Типы зависимостей «показатель преломления — состав»:

1 — с малой кривизной, 2 — с большой кривизной, 3 — с максимумом, 4 — с минимумом, 5 — с сингулярной точкой, 6 — с точкой перегиба.

В линейном уравнении (17.1) объемные доли можно заменить другими концентрационными единицами. Так, в случае молярной концентрации:

$$n = n_2 + \frac{(n_1 - n_2)M}{1000\rho_1} \cdot c,$$

где ρ_1 — плотность растворенного вещества (компонент 1), M и c — его молярная масса и концентрация.

Для смесей газов (при постоянном объеме) аддитивность показателей преломления соблюдается с очень высокой точностью (до $2 \cdot 10^{-8}$). В жидких системах линейная зависимость n от объемных долей компонентов наблюдается в ограниченных диапазонах концентраций, как правило, не выше 20%. Для разбавленных растворов справедливо уравнение

$$n = n_0 + kc,$$

где n — показатель преломления раствора, n_0 — показатель преломления растворителя, c — концентрация примеси в растворе, k — эмпирический коэффициент, называемый инкрементом показателя преломления или иногда фактором показателя преломления. Инкремент показателя преломления по физическому смыслу является производной: $k = \frac{dn}{dc}$.

Эта производная может зависеть от концентрации раствора. В общем случае пользуются ее предельным значением для бесконечно разбавленного раствора — удельным инкрементом показателя преломления. Помимо абсолютных показателей преломления, являющихся характеристиками определенных сред, для преломления света на границе двух сред вводится понятие относительного показателя преломления

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1}.$$

На основании теоретического рассмотрения и результатов экспериментальных исследований установлена прямая пропорциональная зависимость

$$f(n) = r \cdot \rho,$$

где $f(n)$ — некоторая функция абсолютного показателя преломления, r — коэффициент пропорциональности, называемый удельной рефракцией, являющийся характеристическим параметром вещества, который, в отличие от n , практически не зависит от температуры и давления, а также агрегатного состояния вещества. Наиболее теоретически обоснованный вид функции $f(n)$ предложили Лорентц и Лоренц:

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

соответственно,

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (17.2)$$

Кроме того, предложен еще ряд выражений для удельной рефракции, из которых наиболее широко известны *формула Ньютона — Лапласа*:

$$r = \frac{n^2 - 1}{\rho}$$

и *формула Гладстона — Дала*:

$$r = \frac{n - 1}{\rho}.$$

Среди приведенных выражений, наибольшее предпочтение отдается формуле Лорентца — Лоренца (17.2), причем не только ввиду ее строгой теоретической обоснованности. При расчетах по этой формуле наблюдается сохранение постоянства удельной рефракции при изменении агрегатного состояния вещества и удовлетворительное сохранение ее постоянства при изменении внешних условий (температуры и давления).

В химии, в частности в аналитической, широко используемым параметром является молекулярная рефракция R :

$$R = r \cdot M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

где M — молярная масса.

В аналитических целях регистрируемыми параметрами проявления характеристических свойств, помимо величин показателя преломления и рефракции, используются и их зависимости от длины волны, то есть дисперсия света. Удельная дисперсия (δ) определяется как разность удельных рефракций для двух длин волн:

$$\delta_{FC} = r_F - r_C,$$

где индексы F и C относят соответствующие величины к определенным длинам волн λ_F и λ_C .

В тех случаях, когда требуется найти значение показателя преломления (или рефракцию) для заданной длины волны по измеренному его значению для другой длины волны, используются дисперсионные формулы, выражающие зависимость $n = f(\lambda)$. Наиболее употребительна *формула Коши*: $n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$, где A, B, C — эмпирические константы.

17.1.4. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Электромагнитные волны являются поперечными, то есть составляющие их векторы электрический (\vec{E}) и магнитный (\vec{H}) колеблются в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света или проходящей через направление распространения длин волн. При этом у каждой волны векторы \vec{E} и \vec{H} взаимно перпендикулярны. Свет с произвольно ориентированными векторами \vec{E} (или \vec{H}) называют естественным (рис. 17.4а). Если направление колебания вектора \vec{E} (или \vec{H}) электромагнитных волн происходит и сохраняется в одной плоскости, проходящей через направление распространения волн, волны называются плоскополяризованными (рис. 17.4б).

Промежуточный случай — это частично поляризованный свет, характеризующийся тем, что одно из направлений колебаний является преимущественным.

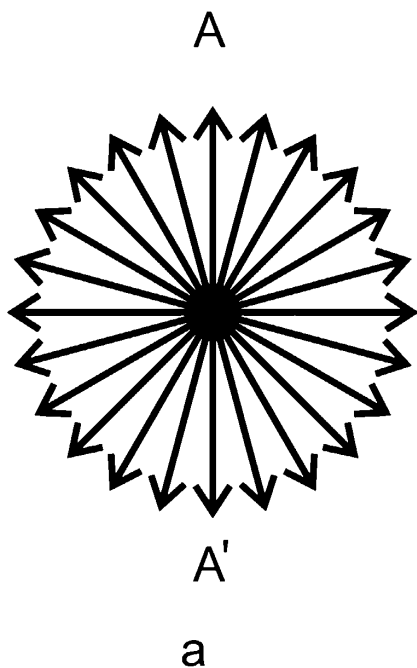


Рис. 17.4

Векторы колебаний неполяризованного (а) и плоскополяризованного (б) ЭМИ

Существуют вещества, которые оказывают на естественный свет поляризующее действие, то есть превращают его в плоскополяризованный или частично поляризованный. Такие вещества называются поляризаторами. Если естественный свет проходит через две поляризующие системы, плоскости поляризации которых образуют угол φ , то интенсивность света, пропущенного такой системой, будет пропорциональна $\cos^2\varphi$.

После прохождения через поляризатор световой поток в идеальном случае будет плоскополяризованным. Однако в реальных условиях существующие поляризаторы обеспечивают только частичную поляризацию. Более полно осуществить поляризацию светового потока возможно при его повторном пропускании через аналогичный поляризатор.

Поэтому обычно применяемая схема поляризации предполагает установку на пути светового потока нескольких поляризаторов (рис. 17.5).

Помимо веществ, оказывающих поляризующее действие на световой поток, существует довольно большое число веществ, обладающих способностью вращать плоскость поляризации, проходящих в них плоскополяризованных волн. Эта способность носит название оптической активности, а сами вещества называются оптически активными.

Классическим объектом для демонстрации явления вращения плоскости поляризации является кварц. Он представляет собой одноосный кристалл, который при пропускании света вдоль оси должен вести себя как изотропное вещество. В рассматриваемом случае параллельный пучок света из поляризатора N_1 (см. рис. 17.6), прошедший светофильтр F , падает на пластинку кристаллического кварца Q , вырезанную перпендикулярно к оптической оси, так, что свет распространяется вдоль оси кварца и затем попадает на анализатор N_2 . Если соответствующие плоскости поляризации N_1 и N_2 перпендикулярны, то свет, тем не менее,

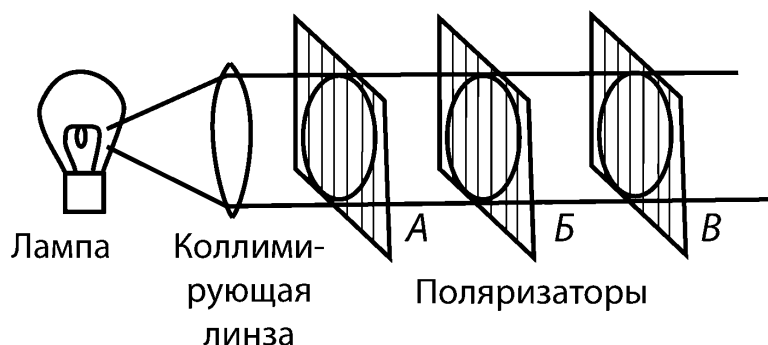


Рис. 17.5

Схема поляризации излучения

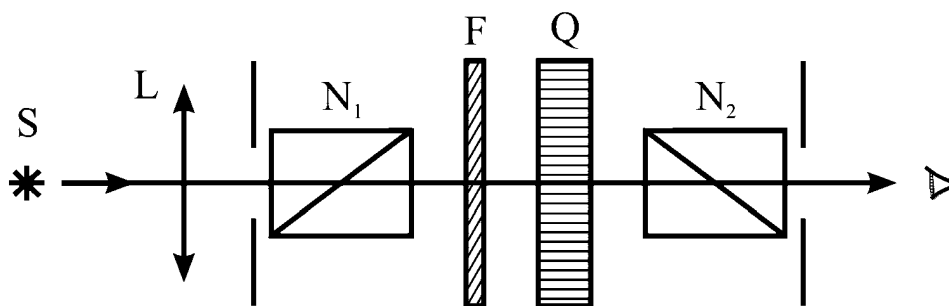


Рис. 17.6

Схема наблюдения вращения плоскости поляризации:

N_1 и N_2 — поляризаторы; F — светофильтр; Q — пластинка кристаллического кварца, вырезанная перпендикулярно к оптической оси.

проходит через систему. Добиться полного затемнения поля можно, повернув N_2 на некоторый угол. Это значит, что поляризованный свет, прошедший через кварц, остался плоскополяризованным, но плоскость поляризации повернулась на некоторый угол, измеряемый поворотом анализатора N_2 , необходимым для затемнения поля в присутствии кварца. Величина этого угла различна для разных длин волн, то есть имеет место дисперсия вращения (вращательная дисперсия). Вращательную способность твердых веществ характеризуют величиной угла α , на который плоскость поляризации поворачивает пластинка из этого вещества толщиной 1 мм. Так, кварцевая пластинка толщиной 1 мм поворачивает плоскость поляризации на следующие углы:

- › красный цвет — 15° ;
- › желтый цвет — 21° ;
- › зеленый цвет — 27° ;
- › синий цвет — 33° ;
- › фиолетовый цвет — 51° .

Для данной длины волны угол поворота плоскости поляризации пропорционален толщине пластинки: $\phi = \alpha \cdot d$, где d — толщина пластинки, мм; α — постоянная вращения, зависящая от длины волны, природы вещества и температуры.

Величина α очень чувствительна к изменению структуры молекул, к изменению характера межмолекулярного взаимодействия, давления и др. Направление вращения (знак) меняется при изменении направления луча. Если поляризованный свет, прошедший через кристалл, отразить от зеркала и вновь пропустить через тот же кристалл, то направление плоскости поляризации восстановится. В соответствии с этим принято направление вращения устанавливать для наблюдателя, смотрящего навстречу лучу. Существуют правовращающие вещества (или положительные), дающие поворот плоскости поляризации вправо (или по часовой стрелке), и левовращающие (отрицательные), дающие поворот влево (или против часовой стрелки).

Все оптически активные вещества могут быть разделены на две большие группы. К первой относятся вещества, оптически активные в любом агрегатном состоянии (винная кислота, скипидар, сахар и др.). Вторую группу составляют вещества, оптически активные только в кристаллическом состоянии (кварц, киноварь и др.). Оптическая активность веществ первой группы (чистые жидкости, растворы, газы) отражает главным образом свойства отдельных молекул вещества. Известны

многие активные вещества, обладающие различной вращательной способностью. Например, никотин в слое 10 см поворачивает плоскость поляризации на 164° . Для жидких растворов и газов имеет место зависимость:

$$\phi = [\alpha] \cdot d \cdot c, \quad (17.3)$$

где c — концентрация активного вещества в растворе, $[\alpha]$ — постоянная вращения в случае растворов или газовых смесей.

Зависимость α от температуры незначительна. Для большинства веществ α (или $[\alpha]$) уменьшается примерно на одну тысячную своей величины при повышении температуры на один градус. Влияние длины волны на α специфично в каждом конкретном веществе. В большинстве случаев $\alpha \sim 1/\lambda^2$, то есть с увеличением λ α убывает, но существуют вещества, для которых вращательная дисперсия аномальна. Области аномалии обычно соответствуют областям собственных колебаний молекул (полосам поглощения). Тем самым устанавливается связь этого явления с явлением аномальной дисперсии показателя преломления.

Поскольку для растворов оптически активных веществ вращение плоскости поляризации является молекулярным свойством, величина угла поворота, согласно (17.3), растет пропорционально числу молекул на пути луча света (пропорционально длине слоя и концентрации). Поэтому оптическая активность наблюдается и в твердых аморфных веществах, состоящих из тех же молекул, и в парах соответствующих жидкостей (пары скипидара, камфары, например). Постоянная вращения α практически не зависит от агрегатного состояния вещества. Так, для жидкой камфары (при 204°C) величина $\alpha = 70,33^\circ$, а для парообразной (при 220°C) — $70,31^\circ$. Влияние растворителя на постоянную вращения вещества можно рассматривать как явление, связанное с изменением свойств молекул за счет сольватации. В специфических случаях кристаллического вещества вращательная способность связана именно с кристаллической структурой и не является свойством самих молекул. Так, плавленый (аморфный) кварц уже не вращает плоскость поляризации, в отличие от кристаллического. В то же время все вещества, активные в аморфном состоянии (расплавленные или растворенные), активны и в виде кристаллов. Однако величина α для кристаллических форм может сильно отличаться от ее значения для аморфных форм. Таким образом, оптическая активность может определяться как строением молекул, так и их расположением в кристаллической решетке.

В целом явление вращения плоскости поляризации представляет собой более тонкий метод исследования и анализа, нежели методы, основанные на других явлениях, зависящих от различий в показателях преломления. Точность угловых измерений такова, что можно устанавливать факт поворота плоскости поляризации в $0,01^\circ$, что соответствует регистрации различий показателей преломления в десятом десятичном знаке.

17.2. ФОТОМЕТРИЯ РАССЕЯНИЯ СВЕТА (ФРС)

17.2.1. СХЕМА РЕГИСТРАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ФРС

К фотометрическим методам рассеяния света в мутных средах относятся турбидиметрия и нефелометрия. Различие между ними заключается в направлениях регистрации интенсивности светового потока. В случае турбидиметрии измеряется интенсивность светового потока, прошедшего через образец, а в случае нефеломет-

рии — рассеянного под углом, как правило, 90° к направлению потока падающего света. Измерение интенсивности рассеяния света под углом 90° не всегда дает наилучший результат. Заметное увеличение чувствительности во многих случаях достигается при измерениях под минимально возможным углом. В частности был разработан специальный фотометр с гелий-неоновым лазером в качестве источника света, который позволял измерять рассеяние под углом 2° к направлению луча лазера. Дополнительным преимуществом подобного прибора являлась возможность минимизации объема пробы до $2 \cdot 10^{-5}$ мл.

Турбидиметрия оказывается более предпочтительной с точки зрения возможности использования в качестве измерительного прибора любого фотоколориметра. В то же время при прочих равных условиях она уступает нефелометрии по чувствительности. В обоих случаях для достижения максимальной чувствительности необходимо, чтобы излучение используемой длины волны заметно не поглощалось самой жидкостью или растворенными в ней веществами. Дополнительным, но весьма незначительным резервом повышения чувствительности в фотометрии рассеяния света является использование коротковолнового излучения, так как оно рассеивается несколько сильнее, чем длинноволновое.

17.2.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ФРС

Основное назначение методов ФРС становится понятным из буквального перевода с греческого термина «нефелометрия»: измерение мутности. Подобный показатель является постоянно контролируемой характеристикой природной и питьевой воды, а в некоторых случаях — и технологических сред. Но оба варианта метода находят применение и в варианте измерения рассеяния в искусственно создаваемых мутных средах. Практически в любых случаях химических реакций образования малорастворимых соединений можно воспользоваться этими методами для определения компонентов, образующих подобные соединения. В отличие от гравиметрии, в этом случае выбираются такие условия протекания химических реакций, которые приводят к образованию устойчивых коллоидных растворов или мелкодисперсных аморфных осадков. Чтобы предотвратить коагуляцию осадка, в исходный раствор обычно добавляют стабилизатор, например желатин.

В варианте анализа, основанного на искусственном образовании светорассеивающих мутных сред, большое внимание необходимо уделять получению стандартных образцов для градуировки измерительных приборов. Если вспомнить рисунок 17.7, условия их получения должны быть в максимальной степени идентичны условиям пробоподготовки анализируемого образца, чтобы обеспечить максимальную идентичность светорассеивающих частиц по размерам. Но даже при соблюдении всех правил выполнения подобных анализов воспроизводимость их результатов оказывается хуже, чем в обычной фотометрии.

Для повышения точности методов, основанных на рассеянии света, они применяются в титриметрическом варианте. В этом случае методами турбидиметрии или нефелометрии фиксируется КТТ. Кривая титрования в этом случае в идеале имеет форму двух пересекающихся отрезков прямой. На практике восходящая ветвь кривой титрования, соответствующая этапу образования светорассеивающих частиц, имеет форму извилистой кривой. Нарушение линейности вызвано наложением процессов образования новых центров кристаллизации и роста ранее образовавшихся частиц, приводящим к существенному разбросу их размеров. Для



Рис. 17.7

Экспериментальная кривая интенсивности светорассеяния в зависимости от размеров частиц:

По шкале абсцисс внизу отложен размер частиц в мкм, сверху дана логарифмическая шкала.

Турбидиметрия и нефелометрия традиционно рассматриваются как методы анализа жидких сред. Причем помимо рассмотренных выше вариантов фотометрии рассеяние света коллоидными частицами и взвешивание метод светорассеяния используется для определения усредненной молекулярной массы полимеров в растворах. Еще одной областью применения фотометрии рассеяния света является контроль за загрязнениями атмосферы. Как известно, дым и туман видны благодаря светорассеянию. Поэтому о наличии в воздухе частиц пыли можно судить по ослаблению светового потока. Реализуемая на практике схема контроля — рассеянные на достаточно большое расстояние лазер и фотоэлемент, настроенный на его излучение. Чувствительность подобного детектора позволяет фиксировать единицы микрограмм частиц пыли и дыма в кубическом метре воздуха.

17.3. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

17.3.1. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СЛОЖНОСТИ ОБЪЕКТОВ АНАЛИЗА

Выше уже отмечалось, что показатель преломления является важным характеристическим свойством химических соединений. В справочной литературе накоплено большое количество данных по показателям преломления органических веществ, что позволяет использовать рефрактометрию для анализа различных по агрегатному состоянию и по сложности химического состава смесей.

Анализ двухкомпонентных смесей. К проблеме анализа двухкомпонентных смесей в наиболее общем случае относятся задачи определения примесей в различных матрицах. К этому случаю могут быть сведены и более сложные задачи анализа многокомпонентных смесей, когда интересует суммарное содержание примесей, имеющих близкие показатели преломления, существенно отличающиеся от матричного компонента. Загрязненный образец можно рассматривать как раствор примеси в основном веществе. Концентрацию этой примеси можно найти по уравнению:

повышения точности результатов нефелометрического титрования на примере определения бромид-ионов предложен прием введения в титруемый раствор кристаллической затравки, в данном случае — в форме коллоидной суспензии AgBr. В подобных условиях удается фиксировать КТТ при концентрации бромид-ионов $1 \cdot 10^{-6}$ М с относительным стандартным отклонением 1,3%.

Еще одним решением, позволяющим сделать воспроизводимыми условия получения «мутных» сред, явились проточные методы. В этом случае эффективным приемом является введение в раствор «затравок» в виде мелкодисперсных взвесей, служащих центрами кристаллизации осадка аналита.

$$c = \frac{n - n_0}{k},$$

где n и n_0 — значения показателей преломления для анализируемого образца и чистого матричного компонента соответственно. Коэффициент k находится экспериментально по образцам с известным содержанием примеси. При отсутствии таких образцов возможна приблизительная оценка величины c , исходя из аддитивности величины показателя преломления. Для приблизительного расчета концентрации примеси в объемных процентах c_v можно воспользоваться уравнением:

$$c_v = 100 \frac{n - n_0}{n_1 - n_0}, \quad (17.4)$$

где n_1 — показатель преломления примеси. Для того, чтобы перейти к массовым процентам c_m , выражение (17.4) преобразуется в:

$$c_m = 100 \cdot \frac{\rho_1}{\rho} \cdot \frac{n - n_0}{n_1 - n_0}, \quad (17.5)$$

где ρ_1 и ρ — плотности примеси и основного вещества соответственно.

Из приведенных уравнений очевидно, что чувствительность рефрактометрического метода зависит от разности показателей преломления основного компонента и примеси. При разнице показателей преломления примерно 0,1 на обычных рефрактометрах можно определять концентрацию примесей в растворе до десятых долей процента, а применяя прецизионные рефрактометры — до нескольких сотых долей процента. Чем выше желаемая точность рефрактометрических измерений, тем большее внимание необходимо уделять термостатированию анализируемых образцов. Для большинства растворителей показатель преломления уменьшается приблизительно на $4,5 \cdot 10^{-5}$ при увеличении температуры на 1°C . Отсюда жесткие требования к термостатированию жидких образцов — $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Кроме того, должна быть обеспечена максимальная монохроматичность используемого излучения.

Если кривые «состав — показатель преломления» (рис. 17.8) имеют экстремум или значительную кривизну, то чувствительность рефрактометрического анализа будет существенно зависеть от уровня концентрации. На участках, где производная от показателя преломления по концентрации мала, чувствительность измерений будет низкой (участок AB кривой на рисунке 17.8.). На участке же CD чувствительность будет более высокой. Таким образом, может оказаться, что рефрактометрический анализ такой системы возможен и целесообразен лишь в ограниченной области концентраций. Например, анализ спиртоводных смесей рефрактометром обеспечивает высокую чувствительность при не слишком больших концентрациях спирта (до 50–60%). Двойные смеси твердых веществ (порошки) анали-

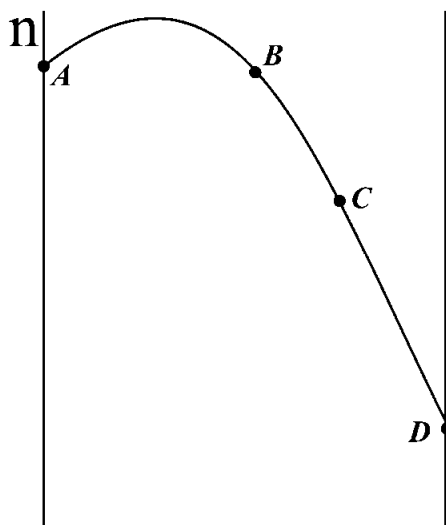


Рис. 17.8

Кривая «состав — показатель преломления»

зируют после перевода их в раствор определенной концентрации. Показатель преломления такого раствора будет определяться составом исходной смеси твердых веществ. Рефрактометрический анализ проводится с применением специально приготавливаемых стандартных образцов, идентичных по качественному составу анализируемому образцу.

Требования к чистоте стандартных образцов и достоверности данных об их аналитических характеристиках являются общими для всех относительных методов анализа. В этом смысле рефрактометрия не является исключением, но имеет свою специфику из-за исключительной чувствительности. Очевидным является и тот факт, что наибольшую достоверность результатов рефрактометрического анализа можно получить, когда показатель преломления стандартного образца берется не из справочных данных, а измеряется в тех же условиях, что и показатель преломления анализируемого образца. Это условие автоматически выполняется при измерениях показателя преломления в потоке анализируемой среды. В этом случае при условии постоянства температуры и сохранении монохроматичности излучения любое изменение величины показателя преломления будет всегда свидетельствовать об изменении состава контролируемой среды. Причем величина аналитического сигнала будет изменяться прямо пропорционально изменению концентрации примеси. Последнее делает рефрактометрию удобным принципом функционирования проточных детекторов в первую очередь для жидкостной хроматографии, о чем более подробно будет сказано в соответствующем разделе 2-го тома.

В случае контроля чистоты твердых образцов на результаты измерений не столь существенно влияет температура. В тех случаях, когда прямые измерения показателя преломления твердых образцов затруднены, возможно сравнение показателей преломления насыщенных растворов анализируемого и стандартного образцов. Помимо анализа строго бинарных смесей во многих сложных системах можно считать независимой переменной концентрацию только одного из компонентов. Например, морская вода — раствор «морской соли» — раствор смеси солей более или менее постоянного состава. В таких случаях рефрактометрически можно найти концентрацию одного из компонентов (например, воды) и суммарное содержание других (например, смеси солей в воде). Такой прием используют при определении концентрации масел, жиров в органических растворителях, сахаристых веществ в водных растворах и т. п.

Контроль чистоты веществ по величине показателя преломления, измеренного при определенной длине волны, не всегда обладает достаточной чувствительностью. Большую величину отклика на то же количество примеси можно получить, измеряя в качестве аналитического сигнала дисперсию величины показателя преломления при изменении длины волны ЭМИ. Соответствующий метод называется *дисперсионметрическим*.

Дисперсия вещества D определяется из соотношения:

$$D = n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1},$$

где n_{λ_1} и n_{λ_2} — показатели преломления при определенных длинах волн λ_1 и λ_2 . Дополнительным параметром является удельная дисперсия $\delta = D/\rho \cdot 10^4$, где ρ — плотность вещества при той же температуре. Значения δ и D являются более характеристическими для веществ, чем n , измеренный при одной длине волны. Их использование оказывается особенно оправданным при определении примесей го-

мологов, индивидуальные показатели преломления которых, как правило, различаются незначительно.

Рассмотренные выше примеры анализа двухкомпонентных смесей относятся к двум случаям. Во-первых, к проверке наличия примесей и констатации факта их присутствия в анализируемом объекте. Во-вторых, когда априори известно, что присутствует одна примесь и речь может идти о ее идентификации и количественном определении содержания, или в сводящемся к этому случае определения суммы примесей с близкими показателями преломления. Наконец, к тем же случаям фиксации самого факта появления примесей в объекте аналитического контроля или наблюдения за изменением концентрации одной из них или их суммы относится случай рефрактометрических измерений в потоке. Обычно применяемые для расчета содержаний одного из компонентов двухкомпонентной системы линейные уравнения типа (17.4) и (17.5) не всегда гарантируют правильность получаемых результатов. В этих случаях прибегают к эмпирическим уравнениям. Для двойных жидких систем наиболее удобны соотношения, в которых выявлена зависимость показателя преломления обоих компонентов. К числу таких соотношений принадлежит, в частности, предложенная для углеводородных смесей формула:

$$c_v = \frac{n_1(n - n_2)}{n(n_1 - n_2)} 100 + K_n(100 - c_v)c_v,$$

где c_v — объемная концентрация, n_1 и n_2 — показатели преломления отдельных компонентов.

Эта формула позволяет точно рассчитывать состав углеводородных смесей, пользуясь только одной эмпирической константой K_n .

Анализ многокомпонентных смесей. Для анализа трехкомпонентных смесей в общем случае помимо показателя преломления требуется определение какого-либо другого характеристического показателя. Это может быть любая легко определяемая физическая характеристика, например, плотность, вязкость, температура плавления или кипения и т. п. Наиболее часто для анализа тройных систем применяется **рефрактоденситометрический метод**, заключающийся в параллельном определении показателя преломления и плотности. Рефрактоденситометрическое определение состава трехкомпонентных смесей обычно производится графически. Для этого сначала готовят тройные смеси точно известного состава, планомерно расположенные в треугольнике составов, одним из способов, показанных на рисунке 17.9.

Затем измеряются показатели преломления и плотности этих эталонных смесей. Для каждого из составов по сечениям треугольника (рис. 17.9а) строятся вспомогательные графики «состав — n » и «состав — ρ ». С помощью этих графиков n и ρ интерполируются через равные интервалы. Интерполированные значения наносятся на треугольную диаграмму большого размера, после чего через точки с одинаковыми значениями n проводятся плавные кривые *изорефракты*, а через точки с одинаковыми ρ — *изоденсы* (линии равной плотности). Из двух сравниваемых способов построения вспомогательных графиков способ «а» более трудоемок, но позволяет лучше выявить ход кривых изменения наблюдаемых свойств при минимальном числе смесей. В более простом способе «б» тройные смеси готовятся разбавлением двойных третьим компонентом.

В результате получают расчетную треугольную диаграмму с сеткой изорефрактов и изоденсов. Чтобы определить состав анализируемого образца, находят точку пере-

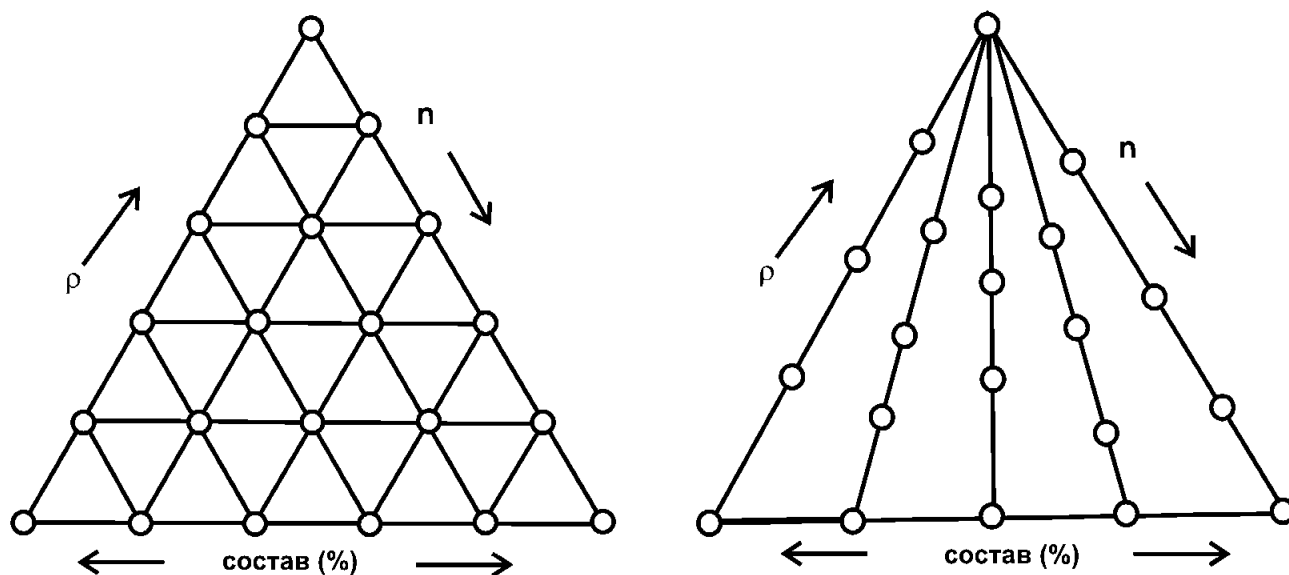


Рис. 17.9

Схема приготовления тройных смесей для построения зависимостей показателей преломления и плотности от состава

сечения изорефракты и изоденсы, отвечающих n и ρ анализируемой смеси. Координаты этой точки в треугольнике составов соответствуют концентрации компонентов.

Более простым и удобным для анализа тройных систем является **дисперсиометрический метод**. Дисперсиометрический метод основан на измерении показателя преломления для двух различных длин волн, причем в случае анализа трехкомпонентной смеси строится треугольная диаграмма с сеткой изорефрактов $n_{\lambda 1}$ и линий равной дисперсии $n_{\lambda 1} - n_{\lambda 2}$. Для нормальных (например, углеводородных) систем с малыми отклонениями от аддитивности не требуется предварительного изучения тройных смесей известного состава и построения треугольной диаграммы. В этом случае расчет производится решением системы уравнений на основе данных для двойных смесей компонентов тройной системы. Точность такого дисперсиометрического анализа тройных систем типа ароматический углеводород — парафин — нефтен составляет около 1 абс. %.

Для расширения аналитических возможностей рефрактометрических методов эффективным приемом является извлечение мешающего компонента. В этом случае один из компонентов количественно удаляется подходящим реагентом или растворителем, и задача сводится к простейшему случаю анализа двойных смесей. Применимость этого способа ограничивается возможностью подыскания соответствующего селективного растворителя или реагента для удаления одного из компонентов.

Анализ сложных смесей. Количественный анализ смесей, более сложных, чем тройные, на основе только рефрактометрических данных невозможен. Общим подходом к анализу подобных смесей рефрактометрическими методами является упрощение состава смесей по аналогии с методом извлечения в анализе трехкомпонентных смесей. Для упрощения состава прибегают к предварительному разделению сложной смеси на двух- и трехкомпонентные, которые могут анализироваться по описанным выше схемам. Примером подобного подхода является «дистилляционно-рефрактометрический метод», сочетающий частичное или полное разделение сложных смесей перегонкой с рефрактометрическим анализом фракций. Так,

например, все парафиновые и нафтеновые углеводороды характеризуются очень близкими значениями удельной или относительной дисперсии. С другой стороны, ненасыщенные и ароматические углеводороды, резко отличаясь от насыщенных по величине дисперсии, имеют разные значения дисперсии в зависимости от молекулярной массы, числа и взаимного расположения кратных связей и ароматических колец. После разделения на фракции измерение дисперсии в бензиновых фракциях позволяет непосредственно определить содержание ароматических углеводородов. Другим примером применения рефрактометрии с предварительным упрощением состава анализируемой смеси является анализ молока. В этом случае часть компонентов осаждается путем свертывания или коагуляции, а затем анализируются сыворотки, которые в ряде случаев можно условно считать двух- или трехкомпонентными системами.

Анализ газов. Показатели преломления газов при обычных условиях близки к единице, отличаясь лишь на несколько десятитысячных долей. Поэтому специфической особенностью рефрактометрических методов газового анализа является применение интерферометров, позволяющих измерять разности показателей преломления с точностью до 10^{-8} – 10^{-7} . Газовые интерферометры обеспечивают точность определения концентрации до 0,01–0,1%, то есть такую же, как при рефрактометрическом анализе жидкостей. Специфической особенностью в случае анализа газов является необходимость контроля давления и температуры. Измеряемые интерферометром при давлении P и температуре T разности показателей преломления анализируемого газа и газового стандартного образца $n_2 - n_1$ приводят к нормальным условиям (0°C , 760 мм рт. ст.) по формуле:

$$(n_2 - n_1)_{P_0, T_0} = 2,7822 \cdot T \cdot (n_2 - n_1)_{P, T} / P.$$

17.3.2. АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Рефрактометрия является одним из старейших и незаслуженно забытых физических методов определения строения органических веществ. Соответственно, рефрактометрия может рассматриваться и как метод исследования, и как метод вещественного органического анализа. Исходной предпосылкой для данного утверждения является экспериментально установленный факт, что между значениями молекулярной рефракции соседних членов гомологического ряда предельных углеводородов имеется простое соотношение:

$$R_{k+1} - R_k = \text{const} = R_{\text{CH}_2},$$

где величина R_{CH_2} называется гомологической разностью.

Таким образом, молекулярную рефракцию k -члена гомологического ряда можно представить в виде суммы молекулярных рефракций первого члена R_1 и $(k - 1)$ группы CH_2 :

$$R_k = R_1 + (k - 1)R_{\text{CH}_2}.$$

Тот факт, что молекулярные рефракции ряда изомерных соединений одинаковы, позволяет считать, что эта величина зависит только от природы и числа атомов в молекулах и может быть представлена как сумма атомных рефракций — характеристических констант для элементов, входящих в состав рассматриваемых веществ. В случаях, если их условный состав — $\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_p \text{X}_q$:

$$R_{C_nH_mO_pX_q} = nR_C + mR_H + pR_O + qR_X ,$$

где R_C , R_H , R_O , R_X — атомные рефракции элементов в соответствии с индексами. Атомные рефракции элементов находятся, исходя из принципа аддитивности значений молекулярных рефракций соединений, в состав которых входят эти элементы. Например, атомную рефракцию кислорода можно вычислить, исходя из значений молекулярной рефракции соединений типа $C_nH_{2n}O_2$ и CH_2 по формуле:

$$R_O = \frac{1}{2}(R_{C_nH_{2n}O_2} - nR_{CH_2}) .$$

Аддитивная схема расчета значений молекулярных рефракций, также как и обратных расчетов составляющих их атомных рефракций, не распространяется на все классы химических веществ. Установлено, что во многих случаях значения рефракции молекул могут существенно отличаться от суммы рефракций образующих ее атомов. К соединениям подобного типа относятся в частности этиленовые углеводороды и их производные. Но оказалось, что и в этом случае можно применить аддитивную схему расчета значений рефракции молекул, если к сумме атомных рефракций добавить поправку на наличие в молекуле двойной связи, так называемый «инкремент молекулярной рефракции двойной связи». Аналогично в случае ацетиленовых соединений производится учет «инкремента тройной связи». При подобных расчетных оценках величины молекулярной рефракции достигается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Точно также экспериментально доказано, что влияние на величину молекулярной рефракции соединений с разнообразными функциональными группами ($-NO_2$, $-NO_3$, $-HSO_3$ и т. п.) может быть учтено добавлением к сумме атомных рефракций групповых рефракций радикалов. Другим вариантом аддитивной схемы расчета молекулярных рефракций является учет различных значений атомных рефракций в соединениях разного типа. Помимо рассмотренной аддитивной схемы, основанной на суммировании атомных рефракций, существует схема, в которой молекулярная рефракция рассматривается как сумма рефракций, соответствующих отдельным химическим связям в молекулах. В случае расчетов молекулярной рефракции как суммы составляющих, соответствующих отдельным химическим связям в молекулах, на основании их структурных формул устанавливаются алгебраические соотношения между атомными рефракциями, инкрементами и рефракциями связей. Значения рефракций наиболее характерных для органических молекул связей приведены в таблице 17.1.

Таблица 17.1

Рефракции связей в молекулах органических веществ

Связь	R	Связь	R
H—H	2,08	N—C	1,55
C—H	1,705	O—C	1,42
N—H	1,87	O=C	3,42
O—H	1,88	C—F	1,60
C—C	1,209	C—Cl	6,57
C=C	4,15	C—Br	9,47
C≡C	6,025	C—I	14,51

Исходя из значений рефракций связей, можно вычислить молекулярные рефракции с той же точностью, как и в случае суммирования атомных рефракций. Соответственно, метод рефрактометрии оказывается эффективным в сочетании с методами элементного анализа. Исходя из аддитивной схемы формирования величины молекулярной рефракции, результаты элементного анализа позволяют учесть парциальные вклады атомных рефракций в измеренную величину рефракции анализируемого образца. При этом получаемая информация оказывается полезной в совокупности данных, получаемых другими, в первую очередь, спектральными методами, о вероятной структуре молекул в анализируемом образце.

17.4. ПОЛЯРИМЕТРИЯ

Поляриметрические методы основаны на проявлении аналитами оптической активности, то есть на их способности вращать плоскость колебаний линейно поляризованного света при его прохождении через аналит или среду, его содержащую. В первом варианте поляриметрия применяется для идентификации минералов и в дефектоскопии кристаллов. Второй случай относится к анализу растворов оптически активных веществ. Величина вращения плоскости колебаний электрического вектора, проходящей через вещество световой волны для однородных тел растёт пропорционально толщине просвечиваемого слоя раствора при заданной температуре и концентрации. Поэтому для получения сравнимых данных принято нормировать как толщину слоя, так и длину волны света, и температуру, при которых производятся измерения. Измерения ведут с помощью света с длиной волны, соответствующей средней длине волны D -линии натриевой лампы (589,3 нм), при температуре 20°C. Полученный при измерениях угол φ обычно пересчитывают на удельное вращение $[\alpha]$ или молекулярное вращение $[M]$ по формулам:

$$[\alpha] = \varphi / l \cdot c \text{ и } [M] = M \cdot [\alpha] \cdot 100,$$

где l — длина слоя раствора оптически активного вещества; c — концентрация раствора в г/мл; M — молекулярная масса. Пропорциональность, существующая между углом поворота и концентрацией оптически активного вещества, позволяет использовать поляриметрические измерения для количественного определения оптически активных веществ.

Поляриметрия наиболее широко применяется в сахарной промышленности, где этим методом контролируется содержание сахара на всех стадиях обработки, начиная от сырых продуктов в виде вытяжек и вплоть до концентратов и паток. Поляризационные приборы, используемые в этих случаях, называют сахариметрами, хотя они могут быть использованы и в других случаях поляризационного анализа. Применение поляриметрии для технического контроля в сахарной промышленности объясняется тем, что оптическая активность является характеристическим свойством сахара, регистрации проявления которого не мешают сопутствующие примеси, то есть метод является весьма селективным.

Большими возможностями поляриметрический метод обладает при исследовании строения молекул органических веществ. На основании знака и величины поворота плоскости поляризации можно судить о химическом строении и простран-

ственной конфигурации молекул, делать выводы о механизме реакций. Наиболее чувствительными в таких измерениях являются методы спектрометрии, основанные на зависимости (α или $[\alpha]$) от длины волны (дисперсия оптической активности).

Контрольные вопросы

1. Какое взаимодействие света с веществом называется упругим?
2. Какие явления наблюдаются при упругом взаимодействии света с веществом?
3. Понятие рассеяния света.
4. Понятия мутной и сплошной сред.
5. Как влияет рассеяние света в среде на интенсивность проходящего светового потока?
6. Физические принципы методов нефелометрии и турбидиметрии.
7. Нефелометрическое и турбидиметрическое титрование.
8. Метод рефрактометрии и его физические принципы.
9. Что характеризует относительный показатель преломления?
10. Область аналитического применения рефрактометрии.
11. Понятия естественного и поляризованного света.
12. Понятие оптической активности вещества. Примеры оптически активных веществ.
13. Поляриметрия и ее аналитические возможности.

ПРИЛОЖЕНИЯ

П. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

П. 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРИБОРАХ

П. 1.1. ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА СПЕКТРАЛЬНОГО ПРИБОРА

Спектральный прибор является необходимой составной частью практически всех систем для спектрального анализа и выполняет функцию разложения света в спектр.

Основными элементами спектрального прибора (рис. П1) являются входная щель 1, коллиматорный объектив 2 (в данном случае линза), диспергирующий элемент 3 (в данном случае спектральная призма), камерный объектив 4 (в данном случае линза), в фокальной плоскости 5 которого фокусируется спектр. Входная щель обычно устанавливается равной 10–50 мкм и служит для создания гомоцентрического пучка света, входящего в прибор и полностью заполняющего поперечное сечение коллиматорного объектива. Коллиматор установлен на фокусном расстоянии от входной щели, и поэтому преобразует проходящий через него гомоцентрический пучок света в параллельный, который, в свою

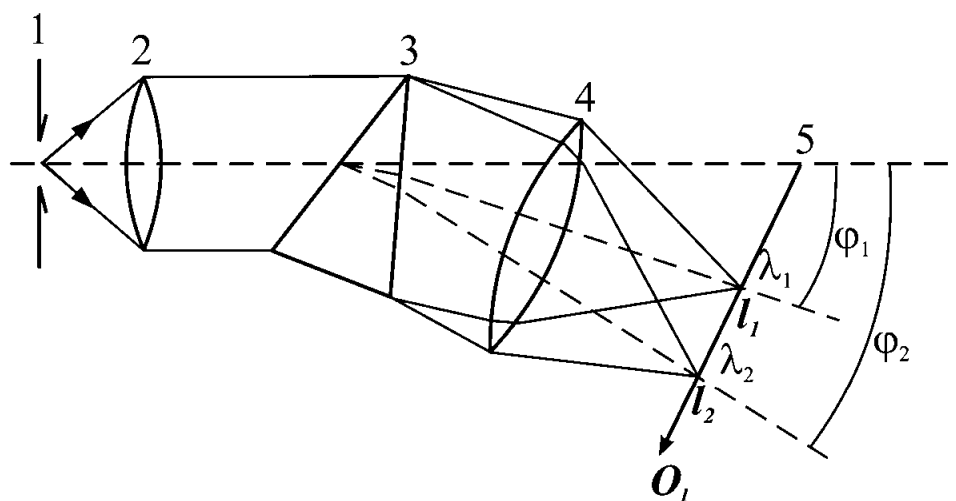


Рис. П1

Схема спектрального прибора:

1 — входная щель; 2 — коллиматорный объектив; 3 — диспергирующий элемент; 4 — камерный объектив; 5 — фокальная плоскость камерного объектива.

очередь, полностью заполняет поперечное сечение диспергирующего элемента. В спектральных приборах применяются два типа диспергирующих элементов — это спектральные призмы и дифракционные решетки. Камерный объектив фокусирует проходящие через него параллельные пучки света в своей фокальной плоскости. В результате этого (см. рис. 10.П1) разделенные диспергирующим элементом по углам отклонения φ_1 и φ_2 параллельные пучки света, соответствующие спектральным линиям с разными длинами волн Λ_1 и Λ_2 , преобразуются в изображения входной щели спектрального прибора. Таким образом, каждая спектральная линия в спектре, который создается спектральным прибором в фокальной плоскости камерного объектива, представляет собой изображение входной щели.

П. 1.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРАЛЬНОГО ПРИБОРА

Одной из наиболее часто используемых характеристик спектрального прибора является **линейная дисперсия** D_l , показывающая, сколько миллиметров фокальной плоскости прибора занимает спектральный интервал, равный 1 нм, и которая равна производной функции от $l(\Lambda)$:

$$D_l = \frac{dl}{d\lambda} \left[\begin{smallmatrix} << \\ = < \end{smallmatrix} \right].$$

Линейная дисперсия определяет соотношение спектрального масштаба (разность длин волн в нм двух близко расположенных спектральных линий) с линейным масштабом (расстояние в мм между теми же двумя спектральными линиями) спектра, получаемого в фокальной плоскости камерного объектива спектрального прибора. Поэтому при известной разности длин волн $\Delta\Lambda$ двух спектральных линий расстояние между этими линиями Δl в фокальной плоскости камерного объектива спектрального прибора будет равно:

$$\Delta l = D_l \cdot \Delta\Lambda.$$

Для характеристики диспергирующего действия спектрального прибора может использоваться и величина **обратной линейной дисперсии**:

$$D_l^{-1} = \frac{d\lambda}{dl} \left[\begin{smallmatrix} = < \\ << \end{smallmatrix} \right].$$

Другой часто употребляющейся характеристикой спектрального прибора является его **разрешающая способность**. Если две очень близко расположенные друг к другу спектральные линии с длинами волн Λ и $\Lambda + \Delta\Lambda$ наблюдаются в фокальной плоскости камерного объектива спектрального прибора отдельно (то есть разрешаются спектральным прибором), а спектральные линии с меньшей, чем $\Delta\Lambda$, разностью длин волн сливаются друг с другом (то есть не разрешаются спектральным прибором), величина $\Delta\Lambda$ называется **наименьшим разрешаемым интервалом** длин волн. При таких условиях разрешающая способность R спектрального прибора определяется соотношением:

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}.$$

Поскольку спектральные линии в фокальной плоскости камерного объектива спектрального прибора являются изображениями его входной щели, то ширина

этих изображений (ширина спектральных линий) определяется шириной входной щели. При равенстве фокусных расстояний коллиматорного и камерного объективов увеличение фокусирующей системы спектрального прибора равно единице. В этом случае при ширине входной щели a спектральная ширина линий будет равна a/D_l . Соответственно, две спектральные линии будут разрешаться прибором, если разность их длин волн будет несколько больше, чем спектральная ширина a/D_l каждой из них. На практике для оценки разрешающей способности спектрального прибора R используют выражение:

$$R \leq \frac{\lambda D_l}{a}.$$

Из него следует, что разрешающая способность зависит от ширины a входной щели прибора. По критерию Рэля, линии считаются разрешенными, если они имеют между собой провал интенсивности, равный 20% от интенсивности максимумов каждой из них.

Спектральная призма. Спектральной называется призма, изготовленная из прозрачного материала, обладающего высоким показателем преломления n , достаточно большой дисперсией вещества $\frac{dn}{d\lambda}$ и высокой степенью оптической однородности. Для призм, работающих в видимой и в ближней инфракрасной области спектра, используются стекла, а для ультрафиолетовой области ($\lambda < 400$ нм), где стекла непрозрачны, — кварц.

На рисунке П2 (10.28) приведены зависимости показателя преломления n от длины волны излучения для некоторых материалов, применяемых для изготовления призм. Требование высокой однородности оптических свойств материала по всему объему призмы ограничивает ее размеры из-за того, что весьма трудно изготовить большую заготовку, удовлетворяющую этому требованию. Поэтому размер призм, устанавливаемых в серийных приборах, обычно не превышает 5 см.

Диспергирующее действие трехгранной спектральной призмы иллюстрирует рисунок П3 (10.29).

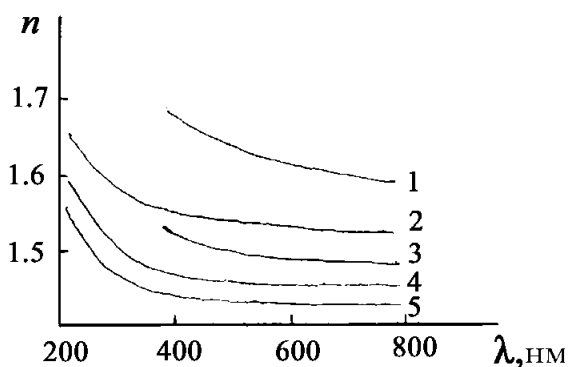


Рис. П2

Дисперсионные кривые для некоторых оптических материалов:

1 — стекло ТФ-1; 2 — кварц кристаллический; 3 — стекло К-8; 4 — кварц плавленый; 5 — флюорит.

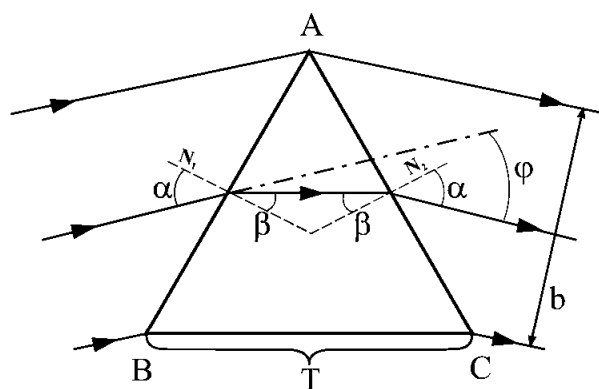


Рис. П3

Диспергирующее действие трехгранной спектральной призмы

На этом рисунке изображен ход среднего и двух крайних лучей параллельного пучка монохроматического света в плоскости главного сечения трехгранной призмы, представляющего собой равнобедренный треугольник с углом A (*преломляющий угол*) при вершине. В данном случае рассматривается схема симметричного прохождения этого пучка через призму, при котором угол падения α всех его лучей на входную грань призмы равен углу преломления этого луча на выходной грани, а угол преломления β на входной грани равен углу падения на выходную грань призмы. Симметричное прохождение параллельного пучка монохроматического света через призму соответствует минимальному углу его отклонения от первоначального направления φ .

Материалы, из которых обычно изготавливают призмы, имеют показатель преломления в интервале 1,5–1,8 (см. рис. 10.28). Соответствующие максимальные преломляющие углы призмы равны 84–67°. Практически трехгранные спектральные призмы изготавливаются с преломляющим углом не более 60°.

В некоторых приборах для увеличения дисперсии используются не одна, а две или три последовательно установленные призмы. При этом суммарная дисперсия нескольких призм равна сумме дисперсий отдельных призм, при условии, что направление диспергирующего действия всех призм одинаково. В том случае, когда диспергирующие действия призм противоположны, суммарная дисперсия равна разности дисперсий отдельных призм.

Наряду с рассмотренной выше треугольной призмой в спектральных приборах устанавливаются призмы и иной конфигурации, применяемые в решении той или иной конкретной аналитической задачи и имеющие для этого оптимальные характеристики.

Призма Корню (рис. П4(10.30а)) используется в приборах для работы в ультрафиолетовой области спектра и представляет собой 60°-призму, склеенную из двух 30°-призм, изготовленных из кристаллического кварца. Причем одна из призм сделана из правовращающего (1), а другая — из левовращающего (2) кварца. В результате при прохождении параллельного пучка света через призму Корню компенсируется двойное лучепреломление, которым обладает кристаллический кварц.

Призма Литтрова изготавливается из кристаллического кварца и представляет собой прямоугольную 30°-призму с зеркальным покрытием на большем катете (рис. П4 (10.30б)). Компенсация двойного лучепреломления в этой призме

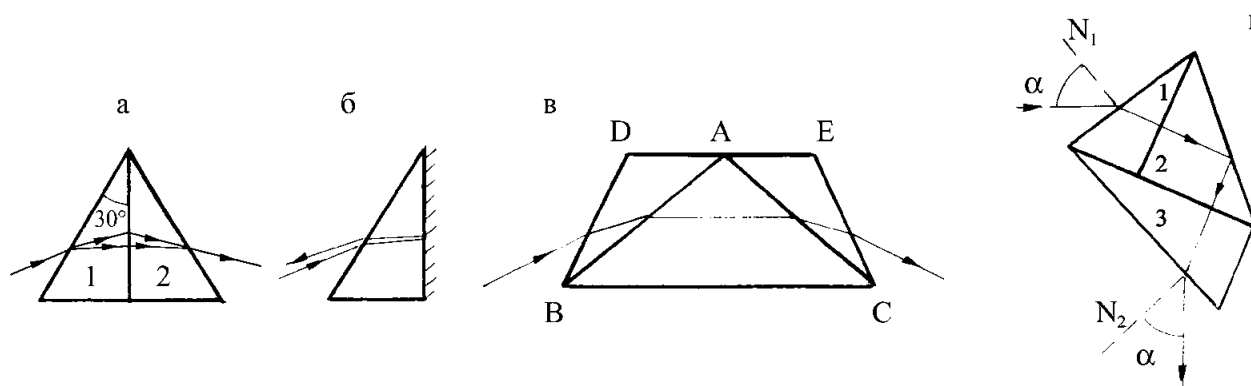


Рис. П4

Спектральные призмы:

a — призма Корню; $б$ — автоколлимационная призма Литтрова; $в$ — призма Резерфорда; $г$ — призма постоянного угла отклонения Аббе.

происходит в результате того, что при отражении от зеркала правое направление вращения изменяется на левое, и наоборот. Таким образом, при меньшем количестве материала эта призма имеет те же характеристики, что и призма Корню. Такая призма также используется для видимой и близкой инфракрасной области спектра, но в этом случае она изготавливается из стекла.

Призма Резерфорда (рис. П4 (10.30в)) склеена из основной призмы BAC , изготовленной из материала с большой дисперсией, и двух вспомогательных призм BDA и AEC из материала с меньшей дисперсией. Две вспомогательные призмы, показатель преломления материала которых n_0 меньше такового n у основной призмы, позволяют увеличить угол дисперсии основной призмы.

Призма Аббе (рис. П4 (10.30г)) также состоит из трех склеенных призм — двух рабочих 1 и 3 с диспергирующим углом 30° и одной вспомогательной 2, предназначенной для поворота лучей на 90° . Вспомогательная призма сделана из материала с низкой дисперсией. В условиях минимального угла отклонения призма Аббе, как видно из рисунка, независимо от длины волны света отклоняет параллельный пучок на один и тот же угол, равный 90° . Поэтому эту призму еще называют призмой постоянного угла отклонения.

Дифракционные решетки. В спектральных приборах для атомного спектрального анализа используются отражательные дифракционные решетки, представляющие собой стеклянную пластинку с полированной поверхностью, покрытой металлической отражающей пленкой, на которую нанесены параллельные друг другу процарапанные штрихи, чередующиеся с зеркальными штрихами. В результате рабочая поверхность решетки представляет собой чередующиеся очень узкие зеркальные полоски-штрихи, отражающие падающие на их поверхность лучи света, и нарезанные полоски-штрихи, которые поглощают и рассеивают лучи света, падающие на них.

На рисунке П5 изображено сечение рабочей поверхности дифракционной решетки плоскостью, перпендикулярной ее штрихам, и лучи (1, 2, 3) параллельного пучка света, падающего на решетку перпендикулярно ее поверхности. Ширина отражающих штрихов решетки равна d , а расстояние между ними — t . Величина t называется периодом решетки и имеет размерность мм/штрих. Обычно решетки характеризуются величиной $1/t$ [штрих/мм], то есть количеством штрихов, приходящихся на один миллиметр штрихованной поверхности.

Появившиеся в результате дифракции на каждом из зеркальных штрихов лучи света, распространяющиеся в одном и том же направлении φ , будут интерферировать друг с другом. Причем если разность хода, равная $\Delta = t \sin \varphi$ (см. рис. П5 (10.31)), между соответствующими лучами света от соседних зеркальных штрихов в некотором направлении φ будет равна целому числу длин волн ($\Delta = k\lambda$, где $k = 1, 2, 3, \dots$), то в этом направлении φ будет наблюдаться интерференционный максимум.

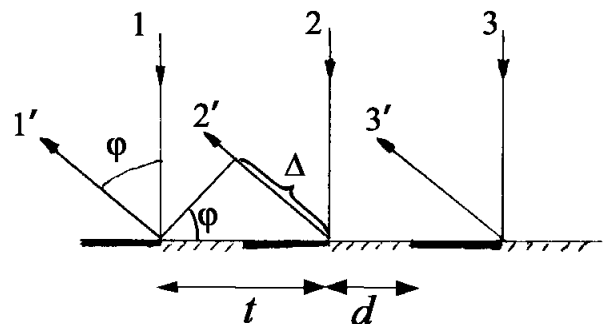


Рис. П5

Дифракция и интерференция параллельного пучка лучей на отражательной решетке: 1, 2, 3 — падающие лучи; 1', 2', 3' — дифрагированные лучи; φ — угол дифракции; Δ — разность хода интерферирующих лучей в направлении φ .

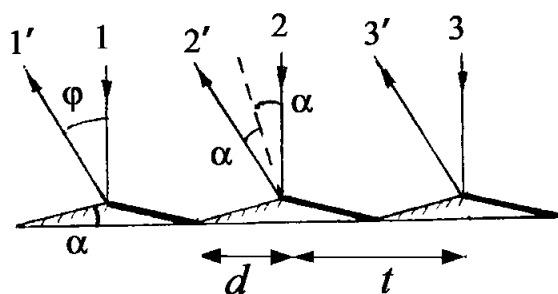


Рис. П6

Принцип действия дифракционной решетки с профилированными штрихами

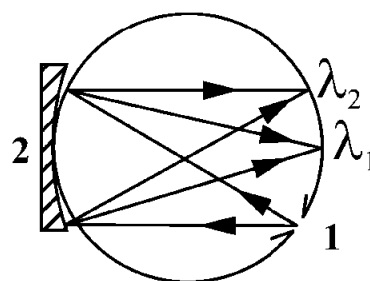


Рис. П7

Схема установки вогнутой дифракционной решетки (схема Пашена — Рунге) в спектральном приборе:

1 — входная щель; 2 — дифракционная решетка.

Дифракционная решетка, как диспергирующий элемент спектрального прибора, отклоняет параллельный пучок света с длиной волны Λ не на один фиксированный угол φ (как это имеет место в случае призмы), а на множество фиксированных углов. Каждый из таких углов определяется параметром решетки $1/t$ [штрих/мм], длиной волны Λ и порядком спектра, обозначенным целым числом k . Разрешающая сила дифракционной решетки определяется выражением: $R = Nk$.

В отличие от призмы, разрешающая способность дифракционной решетки не зависит от длины волны диспергируемого света. Она определяется лишь полным числом штрихов N , нарезанных на ее поверхности, и порядком спектра k .

Большей эффективностью за счет концентрации излучения в рабочих порядках спектра обладают дифракционные решетки с нанесенными на их поверхность профилированными штрихами, получившие название «**профилированные дифракционные решетки**». Основное отличие этих решеток заключается в том, что все отражающие свет штрихи расположены под определенным углом α к поверхности дифракционной решетки, как это изображено на рисунке П6 (10.32).

Увеличивая угол наклона зеркальных штрихов α , можно получить дифракционные решетки, которые будут концентрировать излучение в высоких порядках спектра. Такие решетки обладают большой угловой дисперсией и большой разрешающей силой. В настоящее время в приборах для атомного спектрального анализа применяются спектральные приборы с профилированными решетками, в которых рабочими являются 70–100 порядки спектра. Такие решетки называются «**эшелле**», а спектральные приборы, в которых они установлены, получили название «**эшелле-спектрометры**».

Наряду с плоскими дифракционными решетками, о которых речь шла выше, в спектральных приборах достаточно часто применяются вогнутые дифракционные решетки, которые совмещают функции диспергирующего и фокусирующих элементов. **Вогнутая дифракционная решетка** позволяет существенно упростить схему спектрального прибора, поскольку для получения спектра кроме самой решетки необходима лишь входная щель. Такие спектральные приборы являются полезными для работы в области вакуумного ультрафиолета ($\Lambda < 200$ нм), поскольку для этой области спектра существуют проблемы с выбором материалов для фокусирующей оптики. Обычно вогнутая дифракционная решетка представляет собой сферическую поверхность с нанесенными на нее параллельными штрихами. Если вогнутая решетка и входная щель спектрального прибора расположены на окруж-

ности, диаметр которой равен радиусу кривизны поверхности решетки, то спектр будет фокусироваться на этой же окружности, как показано на рисунке П7.

При использовании приборов с дифракционной решеткой для регистрации спектральных линий в большом диапазоне длин волн или в более высоких порядках спектра, чем первый, возникает проблема, связанная с наложением спектральных линий, имеющих кратные длины волн, из разных порядков спектра. Например, если при угле дифракции φ в k -ом порядке спектра наблюдается спектральная линия с длиной волны Λ , то при этом же угле φ , но в $2k$ -ом порядке спектра будет наблюдаться и спектральная линия с длиной волны $\Lambda/2$. Обе эти линии будут фокусироваться камерным объективом в одно и то же место его фокальной плоскости. Для раздельной регистрации этих линий применяются светофильтры, которые пропускают излучение одной из накладываются линий и не пропускают излучение другой.

П. 1.3. СИСТЕМЫ ОСВЕЩЕНИЯ ВХОДНОЙ ЩЕЛИ СПЕКТРАЛЬНОГО ПРИБОРА

В связи с тем, что источник света всегда находится на некотором расстоянии от входной щели, возникает необходимость в фокусировке излучения, испускаемого источником, на входную щель прибора. Для этого используются линзы или сферические зеркала.

На рисунке П8 приведена схема освещения с однолинзовым конденсором. Как видно из рисунка, диаметр линзы d_x должен быть таким, чтобы $d_x/l' = d_k/F_k$. Кроме того, должно выполняться равенство: $1/l + 1/l' = 1/F_x$, где F_x — фокусное расстояние осветительной линзы 2. Недостатком однолинзового конденсора является то, что из проектируемого на плоскость входной щели изображения в прибор попадает излучение лишь от той части плазмы источника света, изображение которой совпадает с входной щелью. При этом излучение других частей плазмы источника не попадает в прибор и, соответственно, не регистрируется.

Для того, чтобы регистрировать суммарное излучение, исходящее от всей плазмы источника света, применяют конденсор более сложной конструкции, схема которого приведена на рисунке П9.

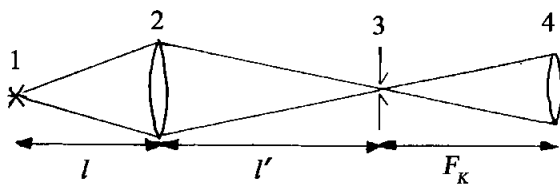


Рис. П8

Однолинзовый конденсор:

1 — источник света; 2 — линза; 3 — входная щель; 4 — коллиматорный объектив.

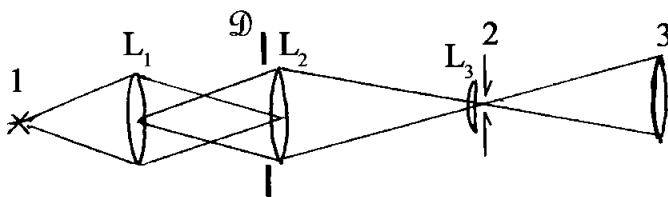


Рис. П9

Трехлинзовый конденсор

Здесь первая линза L_1 создает изображение источника света на второй линзе L_2 , которая создает изображение первой линзы на входной щели спектрального прибора в виде равномерно освещенного круга. Перед второй линзой устанавливается диафрагма D , с помощью которой можно «вырезать» из изображения источника какую-либо зону излучения. Кроме указанных двух линз, как правило, непосредственно перед щелью устанавливается цилиндрическая линза L_3 , которая, по сути, является линзой лишь по высоте входной щели, а по ее ширине не проявляет фокусирующего действия. Эта линза называется **антивиньетирующей** и предназначена для уменьшения интенсивности рассеянного света в спектральном приборе. Система из трех линз называется **трехлинзовым конденсором**.

П. 2. РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРА И ФОТОМЕТРИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

П. 2.1. ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ

Прием фотографической регистрации оптических спектров относится к истокам атомной спектрометрии. Но до сих пор в аналитической практике сохранились приборы, использующие этот вариант регистрации спектров. Регистрация с помощью фотографического слоя основана на том, что под действием падающего на него света и в результате последующего проявления бромид серебра восстанавливается до металла. При этом количество восстановленного серебра является мерой интенсивности света, воздействовавшего на фотоэмульсию. Поскольку непосредственно измерить количество восстановленного серебра невозможно, то на специальном приборе — микрофотометре измеряют плотность почернения S засвеченного участка фотоэмульсии, которая определяется соотношением:

$$S = \lg(\Phi_0/\Phi),$$

где Φ_0 — световой поток от лампы микрофотометра, прошедший через участок проявленной фотопластинки, не подвергавшейся действию регистрируемого излучения; Φ — световой поток от лампы микрофотометра, прошедший через засвеченный участок фотопластинки той же площади.

Плотность почернения фотометрируемого изображения спектральной линии зависит от ее интенсивности (и, следовательно, от концентрации излучающих эту линию атомов), от чувствительности фотоэмульсии, а также от условий проявления фотопластинки (состав и температура проявителя, продолжительность проявления). Фотопластинки, используемые для регистрации эмиссионных спектров, чувствительны к излучению в диапазоне от 210 до 550 нм с максимумом около 400 нм. Графическая зависимость плотности почернения фотоэмульсии от логарифма интенсивности света, вызвавшего ее, называется **характеристической кривой фотоэмульсии**, которая изображена на рисунке П10.

Наиболее важным достоинством фоторегистрации является ее высокая информативность о спектре в целом (то есть и о линиях, и о фоновом излучении) во всем регистрируемом спектральным анализатором интервале длин волн. Это повышает надежность результатов эмиссионного спектрального анализа, поскольку позволяет идентифицировать наличие и определять содержание аналитов не по одной, а по любому числу спектральных линий, характерных для атомов опре-

деляемого элемента. Кроме того, сфотографированный спектр пробы удобен для архивирования, так как он может длительное время храниться как документ об элементном составе данной пробы и при необходимости быть востребованным. Благодаря отмеченным достоинствам и относительной простоте фотографической регистрации она, несмотря на относительную длительность и трудоемкость процедур проявления и фотометрирования пластинок, еще сохраняет определенные позиции в АЭСА.

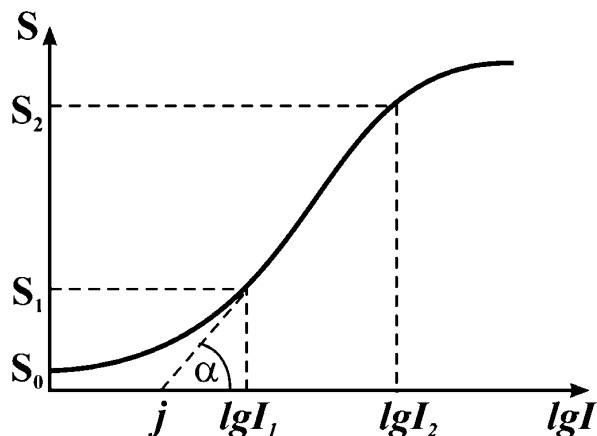


Рис. П10

Характеристическая кривая фотоэмульсии

П. 2.2. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ

Для регистрации излучения в современных спектроаналитических системах преимущественно используются фотоэлектрические методы. На заре своего появления они основывались на явлении **внешнего фотоэффекта**. Простейшим вариантом его реализации является фотоэлемент (ФЭ).

Последний представляет собой (рис. П11) вакуумированный стеклянный баллон с помещенным внутри него кольцевым анодом 2 и пленочным фотокатодом 1, нанесенным на внутреннюю поверхность стенки баллона. При освещении фотокатода через оптическое окно 3 с его поверхности эмитируются фотоэлектроны, которые под действием электрического поля попадают на анод. Во внешней цепи фотоэлемента при этом появляется электрический ток, который и регистрируется. Материал фотокатода характеризуется **работой выхода** A_e , равной минимальной энергии, которую необходимо передать электрону для преодоления им потенциального барьера на границе «поверхность фотокатода — вакуум». Поскольку при фотоэффекте поставщиками энергии являются фотоны, то их энергия $h\nu$ должна быть не меньше работы выхода электронов из материала фотокатода, то есть $h\nu \geq A_e$. Из этого соотношения следует, что регистрируемое фотоэлементом излучение должно иметь длину волны, удовлетворяющую неравенству: $\lambda < hc/A_e$. Если длина волны падающего на фотокатод света не удовлетворяет этому неравенству, то эмиссии электронов не будет.

Значения **красноволновой границы фотоэффекта** (нм) для различных материалов, обычно используемых в качестве фотокатодов, варьируют в диапазоне от 232 (Pt) до 1300 (Ag, O, Cs).

При фотометрировании слабых спектральных линий (когда нужно из-

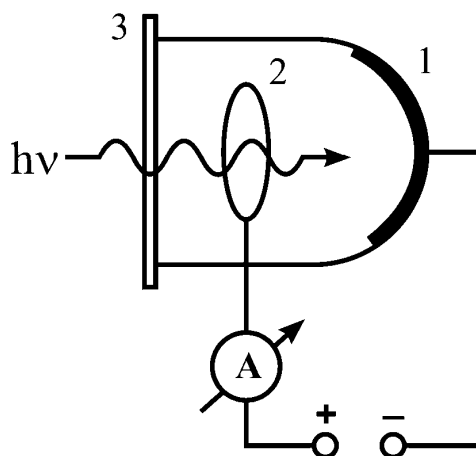


Рис. П11

Устройство и схема внешней электрической цепи фотоэлемента

мерять токи 10^{-12} – 10^{-9} А) более эффективно применение **фотоэлектронных умножителей (ФЭУ)**, устройство которых позволяет производить усиление фототока в 10^8 – 10^{10} раз.

Наименьший световой поток, который можно зарегистрировать с помощью ФЭУ, определяется не только его анодной чувствительностью, но и величиной флуктуаций так называемого темнового тока. **Темновой ток**, даваемый ФЭУ при закрытом от света фотокатоде, возникает за счет термоэлектронной и автоэлектронной (полевой) эмиссии электронов с фотокатода и с эмиттеров. Чем больше флуктуации темнового тока, тем хуже пороговая чувствительность ФЭУ.

П. 2.3. МНОГОКАНАЛЬНЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

Наряду с детекторами излучения, действие которых основано на явлении внешнего фотоэффекта (ФЭ и ФЭУ), в последние годы все большее применение в эмиссионном спектральном анализе находят полупроводниковые устройства, работающие на внутреннем фотоэффекте, состоящем в формировании свободных носителей зарядов в объеме полупроводника при падении на него фотонов. Этот тип детекторов является самой современной альтернативой фоторегистрации. Подобные устройства получили название полупроводниковых фотодиодов. Важной особенностью полупроводникового фотодиода является возможность его миниатюризации вплоть до микронных размеров. В настоящее время целый ряд фирм производит так называемые **фотодиодные линейки** и **фотодиодные матрицы**, специально приспособленные для установки в серийные спектральные приборы. Фотодиодные линейки представляют собой изготовленные на одной кремниевой пластине и расположенные в ряд (практически без зазоров) фотодиодные элементы шириной около 10 мкм и высотой около 1 мм. Длина такой пластины составляет около 3 см, и она содержит около 3000 фотодиодных элементов, которые называют пикселями. Во время экспозиции спектра каждый из фотодиодных элементов накапливает электрический заряд, пропорциональный интенсивности участка спектра, соответствующего его ширине, то есть ширине около 10 мкм. После окончания экспозиции вся информация о величине электрических зарядов, накопленных в отдельных пикселях, с помощью специального устройства (коммутатора) через интерфейс считывается в компьютер, где соответствующим образом обрабатывается и хранится в электронном виде. При этом получение результатов АЭСА происходит практически сразу после окончания времени экспозиции спектра. Линейная сборка из нескольких фотодиодных линеек может быть установлена в фотокассету спектрографа и заменяет фотографическую пластинку длиной 24 см. Кроме того, специальные сборки могут устанавливаться и в полихроматорах с вогнутой дифракционной решеткой взамен блока выходных щелей и ФЭУ.

Фотодиодные матрицы представляют собой двумерные полупроводниковые светочувствительные структуры, которые также изготавливаются на одной кремниевой пластине размером около сантиметра. Размер отдельных пикселей как правило не превышает 10×10 мкм². Эти детекторы излучения применяются в эшелле-спектрометрах, где используемая схема со скрещенной дисперсией создает в фокальной плоскости камерного объектива прибора двумерный спектр. Важное преимущество регистрации с помощью полупроводникового детектора проявляется в том, что он позволяет измерять интенсивности собственно спектральных линий за вычетом фона под ними или с учетом наложения на них других спектраль-

ных линий. Таким образом, регистрация спектров с помощью полупроводниковых многоканальных детекторов излучения не только совмещает в себе достоинства фотографической и фотоэлектрической (с помощью ФЭУ) регистрации, но и приносит новые возможности в плане регистрации, интерпретации и обработки спектральной информации в целом. Причем это касается не только АЭСА, но и атомно-абсорбционного спектрального анализа, где применение фотодиодных линеек перспективно для создания многоэлементного ААСА.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. — М.: Химия, 1977.
2. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 кн. — М.: Химия, 1978.
3. Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. — М.: Химия, 1979.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1979.
5. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1987.
6. Основы аналитической химии. В 2 кн / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 2004.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2 томах. — М.: Техносфера, 2003.
8. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 томах / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмера. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Мир, 2004.

Дополнительная

1. С историей развития химии и аналитической в частности можно познакомиться в:
2. Джуа М. История химии. — М.: Мир, 1966.
3. Сабдавари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. — М.: Мир, 1984.
4. Золотов Ю. А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. — М.: Наука, 1992.
5. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. — М.: Академия, 2007.

К главе 1

1. Батлер Дж. Ионные равновесия. — Л.: Химия, 1973.
2. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. — М.: Мир, 1975.
3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. — М.: Мир, 1979.

4. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. — Л.: Химия, 1984
5. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия в 2 книгах — М.: Химия, 1990.

К главе 2

1. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии. — М.: Химия, 1968, 320 с.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970, 360 с.
3. Индикаторы. В 2 томах / Под ред. Э.Бишопы, — М.: Мир, 1976. Т. 1. 496 с.; Т. 2. 446 с.
4. Коренман И. М. Новые титриметрические методы. — М.: Химия, 1983, 176 с.
5. Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. — М.: Химия, 1989.
6. Халонин А. С. Химические методы анализа // Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия / Под общей ред. д. х. н., проф. И. П. Калинкина. Ч. I. С. 573–707: СПб АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2004.

К главе 3

1. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 2002.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 ч. — М.: Дрофа, 2002.
3. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. — М.: Мир, 2001.
4. Основы аналитической химии: Практическое руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 2017.
5. Халонин А. С. Химические методы анализа // Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия / Под общей ред. д. х. н., проф. И. П. Калинкина. Ч. I. С. 389–572: СПб АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2004.

К главе 4

1. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. — М.: Химия, 1967. 200 с.
2. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высшая школа, 1988. 392 с.
3. Халонин А. С. Кинетические методы анализа // Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия / Под общей ред. д. х. н., проф. И. П. Калинкина. Ч. II. С. 269–329: СПб АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2004.

К главе 5

1. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. — М., 1954.
2. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия, пер. с фр. — М., 1963.
3. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. — М., 1965.
4. Уэндланд У. Термические методы анализа: Пер. с англ. — М., 1978.
5. Шестак Я. Теория термического анализа, физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. — М., 1987.

К главе 6

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.4: Аналитическая химия. М.: ВИНТИ, 1985. 179 с.
2. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.* Электрохимия. — М.: Химия, 2001.
3. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир, 2003. 592 с.

К главе 7

1. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика / Пер. с англ. под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца. 2-е изд. — Л.: Химия, 1972.
2. *Никольский Б. П., Матерова Е. А.* Ионоселективные электроды. — Л.: Химия, 1980.
3. *Байулеску Г., Кошофрец В.* Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе / Пер. с англ. под ред. В. В. Соболя. — М.: Мир, 1980.
4. *Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П.* Окислительный потенциал. Теория и практика. — Л.: Химия, 1984.
5. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / Пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. — М.: Мир, 1985.
6. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды / Пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. — М.: Мир, 1989.
7. *Демина Л. А., Краснова Н. Б., Юрищева Б. С., Чупахин М. С.* Ионметрия в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1991.
8. IUPAC Recommendations 2002. Measurements of pH. Definitions, standards and procedures// Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74. No 11. P. 2169.

К главе 8

1. *Лопатин Б. А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. — М. Высшая школа, 1975. 295 с.
2. *Сонгина О. А., Захаров В. А.* Амперометрическое титрование. — М.: Химия, 1978.
3. *Гриликес М. С., Филановский Б. К.* Контактная кондуктометрия. — Л.: Химия, 1980. 175 с.
4. *Бонд А. М.* Полярографические методы в аналитической химии. — М.: Химия, 1983. 327 с.
5. *Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепушкин В. В.* Инверсионные электроаналитические методы. — М.: Химия, 1983. 239 с.
6. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* Кулонометрический метод анализа. — М.: Химия, 1984. 169 с.
7. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
8. Электроаналитические методы в охране окружающей среды / Под ред. Р. Кальвода. — М.: Химия, 1990.

К главе 9

1. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа. — М.: Мир, 1989. 608 с.
2. *Харгиттан Н., Харгиттан М.* Симметрия глазами химика. — М.: Мир, 1989. 494 с.
3. *Фридман М.* Химия в действии. Т.1. — М.: Мир, 1991. 528 с.

К главе 10

1. *Зайдель А. Н.* Атомно-флуоресцентный анализ. Физические основы метода. — М.: Наука, 1980.
2. *Терек Т., Мика Й., Гегуш Э.* Эмиссионный спектральный анализ: В 2 частях / Пер. с англ. В. Н. Егорова. — М.: Мир, 1982.
3. Аналитическая лазерная спектроскопия / Под ред. Н. Оменетто; пер. с англ. Н. Б. Зорова под ред. Ю. Я. Кузякова. — М.: Мир, 1982.
4. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983.
5. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. Изд. 2-е. СПб.: Химия, 1994.
6. *Дробышев А. И.* Основы атомного спектрального анализа. 2-е изд-е. СПб.: Изд-во СПбУ, 2005.

К главе 11

1. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989.
2. *Зайдель А. Н.* Атомно-флуоресцентный анализ. Физические основы метода. — М.: Наука, 1980.
3. *Карлсон Т. А.* Фотоэлектронная и ожэ-спектроскопия: Пер. с англ. — Л.: Машиностроение, 1981.
4. *Зигбан К., Норминг К., Фильман А. и др.* Электронная спектроскопия: Пер. с англ. — М.: Мир, 1971.

К главе 12

1. Спектрометрические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Ваунфордера. — М.: Мир, 1979. С. 237.
2. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд. — Л.: Химия, 1986. 432 с.
3. *Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. 2-е изд. — Л.: Химия, 1986. 200 с.
4. *Савин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н.* Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). — М.: Наука, 1991. 251 с.
5. *Гришаева Т. И.* Люминесцентные методы анализа. — Л.: НПО «Профессионал», 2003. 226 с.
6. *Калинкин И. П.* Фотометрические методы анализа // Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия / Под общей ред. д. х. н., проф. И. П. Калинкина. Ч. III. С. 224–424: СПбАНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2004.

7. *Барбалат Ю. А.* Люминесценция и люминесцентные методы анализа // Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия / Под общей ред. д. х. н., проф. И. П. Калинкина. Ч. III. С. 498–520: СПб АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2004.

8. *Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И., Дмитриенко С. Г.* Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 41–66.

К главе 14

1. Химические применения мессбауэровской спектроскопии/ Под. ред. В. И Гольданского. М.: Мир, 1970.

2. *Кузнецов Р. А.* Активационный анализ. — М.: Атомиздат, 1974.

3. Спектроскопические методы определения следов элементов: Пер.с англ. / Под ред. Дж. Вайнфорднера. — М.: Мир, 1979.

4. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. М.: Мир, 1989.

5. *Ципенюк Ю. М.* Принципы и методы ядерной физики. — М.: Энергоатомиздат, 1993.

6. *Вилков Ю. А., Пентин Л. В.* Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2003.

К главе 15

1. *Бучаченко А. Л.* Химическая поляризация ядер и электронов — М.: Наука, 1974.

2. *Верцц Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР: Пер. с англ. — М.: Мир, 1975.

3. *Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В.* Физические методы определения строения органических соединений. — М.: Высшая школа, 1984.

4. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР: Пер.с англ. — М.: Мир, 1984.

5. *Сергеев Н. М.* Спектроскопия ЯМР. — М.: Наука, 1986.

6. *Лундин А. Г., Федин Э. И.* ЯМР-спектроскопия. — М.: Наука, 1986.

К главе 17

1. *Иоффе Б. В.* Рефрактометрические методы химии. 3 изд. — Л., 1983.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
<i>Список обозначений</i>	5
<i>Специальные термины и аббревиатуры</i>	7
<i>Введение</i>	10
Основные направления развития аналитической химии	17

Часть первая. Химические методы анализа

<i>Глава 1. Химические реакции в растворах как источник аналитической информации</i> . . .	23
1.1. Общие принципы химических методов анализа	23
1.2. Реакции, лежащие в основе химических методов анализа	39
<i>Глава 2. Титриметрические методы анализа</i>	74
2.1. Общие представления о титриметрии	74
2.2. Кислотно-основное титрование	81
2.3. Комплексометрическое титрование	91
2.4. Редоксиметрическое титрование	104
2.5. Осадительное титрование	112
<i>Глава 3. Гравиметрия</i>	115
3.1. Стадии гравиметрического анализа	115
3.2. Получение осаждаемой формы аналита	116
3.3. Получение гравиметрической формы и определение массы аналита	121

Глава 4. Кинетические методы анализа	125
4.1. Общие принципы кинетических методов.	125
4.2. Метод каталитического анализа (МККА).	126
4.3. Метод ферментативного каталитического кинетического анализа (МФККА). . .	129
Глава 5. Термические методы	131
5.1. Общая характеристика и основные принципы термических методов	131
5.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия.	132
5.3. Дифференциальный термический анализ (ДТА).	134
5.4. Термогравиметрия.	135
5.5. Дериватография.	138
5.6. Термометрическое титрование	139
5.7. Энтальпиметрия.	141
5.8. Дилатометрия	142

Часть вторая. Электрохимические методы анализа

Глава 6. Общая классификация электрохимических методов анализа	147
6.1. Электрохимические процессы и их аналитическая информативность	147
6.2. Групповая классификация	150
6.3. Индивидуальная классификация.	150
Глава 7. Равновесные электрохимические методы	156
7.1. Гальванические ячейки и электродвижущие силы. Электроды и электродные потенциалы	156
7.2. Ионоселективные электроды	164
7.3. Разновидности потенциометрических методов анализа	177
Глава 8. Неравновесные электрохимические методы	189
8.1. Процессы и явления, лежащие в основе неравновесных электрохимических методов	189
8.2. Вольтамперометрия.	205
8.3. Кулонометрия	257
8.4. Электрическая проводимость растворов и ее аналитическая информативность	265

**Часть третья. Методы обнаружения и определения,
основанные на характеристических свойствах,
проявляемых при взаимодействии веществ с
электромагнитными излучениями
и корпускулярными потоками**

Глава 9. Общие принципы методов, основанных на взаимодействии электромагнитных излучений и корпускулярных потоков с веществом	275
9.1. Природа электромагнитных излучений и корпускулярных потоков и их взаимодействие с веществом	275
9.2. Общие представления о спектрах ЭМИ и их применении в анализе	281
Глава 10. Оптическая атомная спектрометрия	285
10.1. Природа оптических спектров атомов и методы оптической атомной спектрометрии.	285
10.2. Методы оптической атомной спектрометрии.	296
10.3. Источники света для атомного спектрального анализа.	298
10.4. Специфика различных вариантов атомного спектрального анализа	318
Глава 11. Аналитические методы, основанные на взаимодействии с веществом рентгеновского излучения	358
11.1. Рентгеновское излучение	358
11.2. Спектр характеристического рентгеновского излучения	360
11.3. Общие представления о взаимодействии рентгеновского излучения с веществом	362
11.4. Рентгеноспектральные методы элементного анализа	366
11.5. Фотоэлектронная спектрометрия	376
11.6. Области применения РФЭС и ОЭС	381
Глава 12. Молекулярная спектрометрия в УФ и видимой областях спектра	382
12.1. Энергетические состояния молекул	382
12.2. Абсорбционная молекулярная спектрофотометрия в УФ и видимой областях спектра.	385
12.3. Люминесцентные методы анализа	422

Глава 13. Колебательная спектроскопия, ее варианты.	
Аналитическая информативность	430
13.1. Особенности взаимодействия фотонов с молекулами веществ, сопровождающегося возбуждением их колебательных состояний	430
13.2. ИК-спектроскопия	431
13.3. Колебательная аналитическая спектроскопия комбинационного рассеяния света	445
13.4. Методы оптической калориметрии	456
Глава 14. Ядерно-физические методы	467
14.1. Ядра атомов как носители химико-аналитической информации	467
14.2. Активационный анализ	473
14.3. Метод изотопного разбавления (МИР)	477
14.4. Радионуклиды как трассеры химических и биохимических процессов	477
14.5. Ядерный микроанализ	478
14.6. Мессбауэровская спектроскопия	481
Глава 15. Радиоспектроскопические методы	492
15.1. Взаимодействие ядер и электронов с внешними магнитными и электрическими полями	493
15.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)	499
15.3. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)	511
15.4. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)	516
Глава 16. Ионизационные методы	520
16.1. Ионизация атомов и молекул как способ проявления их характеристических свойств	520
16.2. Ионизационные методы с использованием в качестве источника ионизирующих излучений радиоактивных препаратов	521
16.3. Фотоионизационные методы	528
16.4. Пламенно-ионизационный метод	534
16.5. Термоионный метод	538
16.6. Метод ионизации в высокочастотном газовом разряде	541

Глава 17. Методы, основанные на характеристических свойствах, проявляемых в рассеянии, преломлении и поляризации света при его прохождении через вещество.	542
17.1. Аналитическая информативность процессов упругого рассеяния света	542
17.2. Фотометрия рассеяния света (ФРС)	550
17.3. Рефрактометрия.	552
17.4. Поляриметрия	559

Приложения

П. Спектральные приборы	563
П. 1. Общие сведения о спектральных приборах	563
П. 2. Регистрация спектра и фотометрия спектральных линий	570
<i>Литература.</i>	574

*Михаил Ильич БУЛАТОВ,
Александр Ахатович ГАНЕЕВ,
Анатолий Иванович ДРОБЫШЕВ,
Сергей Сергеевич ЕРМАКОВ,
Игорь Петрович КАЛИНКИН,
Леонид Николаевич МОСКВИН,
Валерий Михайлович НЕМЕЦ,
Валентин Георгиевич СЕМЕНОВ,
Владимир Иванович ЧИЖИК,
Нина Михайловна ЯКИМОВА*

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Методы идентификации и определения веществ
Учебник

Под редакцией Л. Н. Москвина

Издание второе, стереотипное

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *Н. В. Столярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 04.08.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 47,45. Тираж 30 экз.

Заказ № 845-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.