

В. П. ВАСИЛЬЕВ

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Физико-  
химические  
методы анализа

2



54  
1319

В. П. ВАСИЛЬЕВ

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ДВУХ ЧАСТЯХ

2

Физико-  
химические  
методы анализа

Допущено  
Государственным комитетом  
СССР по народному образо-  
ванию в качестве учебника для  
студентов химико-технологиче-  
ских специальностей высших  
учебных заведений

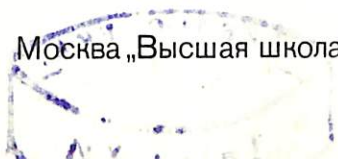
496123

10

5 9103



Москва „Высшая школа“ 1989





ББК 24.4  
В19  
УДК 543

Рецензенты: кафедра аналитической химии Ленинградского технологического института им. Ленсовета (зав. кафедрой проф. В. В. Бардин); проф. Э. И. Исаев (Московский институт нефти и газа им. И. М. Губкина)

**Васильев В. П.**

В19 Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1989. — 384 с.: ил.

ISBN 5-06-000067-2

Во второй части учебника изложены основы физико-химических методов анализа. Даны принципиальные схемы основных установок и приборов. Рассмотрены условия и области практического применения методов, их достоинства и недостатки, ограничения, перспективы развития и другие особенности и характеристики. Изложены математические методы планирования эксперимента в аналитической химии.

В конце каждой главы приведены вопросы, задачи и решения типовых задач.

В 1707000000(4309000000) — 372 116—89  
001(01) — 89

ББК 24.4  
543

*Учебное издание*

**ВАСИЛЬЕВ Владимир Павлович**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**В двух частях**

**Часть вторая**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор В. Н. Бораненкова. Мл. редакторы Е. Н. Хорошева, С. М. Ерохина, Л. С. Макаркина. Художник В. В. Гарбузов. Художественный редактор Е. Д. Косырева. Технический редактор З. А. Муслимова. Корректор Р. К. Косинова.

ИБ № 8058

Изд. № Хим — 790. Сдано в набор 12.08.88. Подп. в печать 30.05.89. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бум. тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 24,0 усл. печ. л. 24,0 усл. кр.-отт. 24,45 уч.-изд. л. Тираж 40 000 экз. Зак. № 1533. Цена 1 р. 10 к. Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14 Ярославский полиграфкомбинат Госкомиздата СССР. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

ISBN 5-06-000067-2

ISBN 5-06-001519-X



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Вторая часть учебника посвящена физико-химическим, или, как их иногда называют, инструментальным, методам анализа. Химические и физико-химические методы анализа взаимно дополняют друг друга, составляя в целом предмет аналитической химии.

Основное внимание в учебнике уделено теории физико-химических методов анализа, которая опирается на фундаментальные законы физики и химии. В первую очередь рассмотрена возможность их использования в химико-аналитических целях. Вместе с тем в книге дается достаточно подробное изложение вопросов практического применения различных методов анализа, их значения, возможностей и ограничений.

Так же, как и в первой части учебника, в конце каждой главы приведены вопросы и задачи, работа над которыми должна стимулировать более глубокое изучение материала.

Описание лабораторных работ будет дано в специальном «Практикуме по аналитической химии», а вопросы использования ЭВМ будут рассмотрены в отдельном пособии «Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах».

Все критические замечания будут приняты с благодарностью.

*Автор*



## Глава 1

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

### 1.1. ОСОБЕННОСТИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Все методы анализа основаны на использовании зависимости физико-химического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом или просто сигналом, от природы вещества и его содержания в анализируемой пробе. В классических методах химического анализа в качестве такого свойства используются или масса осадка (гравиметрический метод), или объем реактива, израсходованный на реакцию (титриметрический анализ). Однако химические методы анализа не в состоянии были удовлетворить многообразные запросы практики, особенно возросшие как результат научно-технического прогресса и развития новых отраслей науки, техники и народного хозяйства в целом. Наряду с черной и цветной металлургией, машиностроением, энергетикой, химической промышленностью и другими традиционными отраслями большое значение для промышленно-энергетического потенциала страны стали иметь освоение атомной энергии в мирных целях, развитие ракетостроения и освоение космоса, прогресс полупроводниковой промышленности, электроники и ЭВМ, широкое применение чистых и сверхчистых веществ в технике. Развитие этих и других отраслей поставило перед аналитической химией задачу снизить предел обнаружения до  $10^{-5}$  ...  $10^{-10}$  %. Только при содержании так называемых «запрещенных» примесей не выше  $10^{-5}$  % жаропрочные сплавы сохраняют свои свойства. Примерно такое же содержание примеси гафния допускается в цирконии при использовании его в качестве конструкционного материала ядерной техники. (Вначале цирконий был ошибочно забракован как конструкционный материал этой отрасли именно из-за загрязнения гафнием). Еще меньшее содержание загрязнений (до  $10^{-10}$  %) допускается в материалах полупроводниковой промышленности (кремнии, германии и др.). Существенно изменяются свойства металлов, содержание примесей в которых находится на уровне  $10^{-5}$  % и меньше. Например, хром и бериллий становятся ковкими и тягучими, вольфрам и цирконий становятся пластичными, а не хрупкими. Определение столь малых содержаний гравиметрическим или титриметрическим методом практически невозможно, и только применение физико-химических методов анализа, обладающих гораздо более низким пределом обнаружения, позволяет решать аналитические задачи такого рода.

Другой важной особенностью физико-химических методов анализа является их экспрессность, высокий темп получения результатов. Современные автоматические квантометры позволяют получать результаты буквально через несколько минут после поступления пробы в лабораторию. Своевременная информация о составе сырья, о степени химического передела и т. д. дает возможность технологу активно вмешиваться в ход технологического процесса и вводить необходимые коррективы. Весьма существенное значение имеет экспрессность анализа и в металлургическом производстве, где корректировать состав стали можно по ходу плавки в зависимости от результатов анализа. Сокращение времени плавки, нередко зависящее от быстроты анализа, дает большой экономический эффект, снижая энергетические и другие затраты.

Физико-химические методы позволяют проводить анализ на расстоянии. Яркими примерами являются анализ лунного грунта, выполненный рентгенофлуоресцентным устройством непосредственно на луноходе, определение состава атмосферы, окружающей планету Венера, и т. д. Важное практическое значение имеет дистанционный анализ в земных условиях, например, когда анализируются препараты высокой радиоактивности, токсичности, а также при анализе морских вод на больших глубинах и решении других аналогичных аналитических задач.

Многие приборы, используемые в физико-химических методах анализа, позволяют автоматизировать сам процесс анализа или некоторые его стадии. Автоматические газоанализаторы контролируют состав воздуха в шахтах. В металлургической промышленности широко применяют высокоавтоматизированные оптические и рентгеновские квантометры. В значительной степени автоматизирован газовый хроматографический анализ в нефтехимической, коксохимической и других отраслях промышленности. Нередко приборы физико-химических методов анализа используют непосредственно в производстве в качестве датчиков соответствующих сигналов, например, при регулировании рН растворов или корректировке концентрации компонентов.

Анализ с помощью некоторых физико-химических методов может быть выполнен без разрушения анализируемого образца (недеструктивный анализ), что имеет большое значение для некоторых отраслей промышленности, а также для криминалистики, медицины и т. д. Недеструктивный анализ может быть выполнен рентгенофлуоресцентным, радиоактивным и некоторыми другими методами. Часто практический интерес представляет не общее содержание какого-либо элемента в пробе, а его распределение по поверхности образца — так называемый локальный анализ — определение элемента в данной «точке» образца. Этот анализ имеет значение в металлургии и других областях, где состав отдельных включений определяет качество материала, а также в минералогии, петро-



графии, криминалистике, археологии и т. д. Выполняется локальный анализ рентгеноспектральным методом. Электроны собирают в очень тонкий пучок диаметром 1 мкм и меньше (электронный зонд) и направляют его в интересующую точку образца. По характеристикам возникающего рентгеновского излучения судят о содержании элементов в «точке». Для целей локального анализа используется также техника лазерной микроспектроскопии.

Перспективным является использование ЭВМ в аналитической химии не только для расчета результатов анализа и статистической обработки, но и для решения других аналитических задач. С помощью ЭВМ можно более надежно выделять аналитический сигнал, проводить более четкое разрешение перекрывающихся сигналов и т. д. ЭВМ, встроенные в спектрофотометр и в другие аналитические приборы, значительно расширяют возможности этих приборов.

Погрешность анализа физико-химическими методами составляет в среднем 2...5%, что превышает погрешность классических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (порядка  $10^{-3}$ % и менее) классические химические методы анализа вообще непригодны, при больших концентрациях физико-химические методы успешно соперничают с химическими, а такие методы анализа, как кулонометрия, даже превышают их по точности.

Следует отметить также, что погрешность анализа физико-химическими методами имеет тенденцию снижаться за счет конструирования прецизионных аналитических приборов и разработки более совершенных аналитических методик.

Однако химические методы анализа своего значения не потеряли. Они незаменимы там, где при высоком содержании требуется высокая точность и нет серьезных ограничений по времени (например, анализ готовой продукции, арбитражный анализ, изготовление эталонов).

Существенным недостатком большинства физико-химических методов является то, что для их практического применения требуются эталоны, стандартные растворы и градуировочные графики.

## 1.2. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В группе физико-химических методов анализа иногда выделяют физические методы. Однако достаточно строгого и однозначного критерия для этого нет, поэтому выделение физических методов принципиального значения не имеет.

Общее число физико-химических методов анализа довольно велико — оно составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующие:

- 1) спектральные и другие оптические методы;
- 2) электрохимические методы;
- 3) хроматографические методы анализа.

Среди указанных трех групп наиболее обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа спектральных и других оптических методов анализа. Она включает методы эмиссионной атомной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, спектрофотометрии, люминесценции и другие методы, основанные на измерении различных эффектов при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Группа электрохимических методов анализа, основанная на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включает методы кондуктометрии, потенциометрии, вольтамперометрии и т. д.

В группу хроматографических методов входят методы газовой и жидкостной хроматографии, жидкостной распределительной, тонкослойной, ионообменной и других видов хроматографии.

Перечень групп является далеко не полным, так как сюда не вошли многие методы (радиометрические, масс-спектральные и др.). Эти методы будут рассмотрены отдельно, что, конечно, ни в коей мере нельзя считать признаком их второстепенности.

## 1.3. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Почти во всех физико-химических методах анализа применяется два основных методических приема: метод прямых измерений и метод титрования (метод косвенных измерений).

**Прямые методы.** В этих методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Свойством, зависящим от природы вещества, является, например, длина волны спектральной линии в эмиссионной спектроскопии, потенциал полуволны в полярографии, а количественной характеристикой служит интенсивность сигнала — интенсивность спектральной линии в первом случае, сила диффузионного тока — во втором. В некоторых методах связь аналитического сигнала с природой вещества установлена строго теоретически. Например, линии в спектре атома водорода могут быть рассчитаны по теоретически выведенным формулам с использованием фундаментальных констант (постоянная Планка, заряд электрона и т. д.). Взаимосвязь качественной и количественной характеристик приведена на рис. 1.1. По оси абсцисс отложены однородные характеристики  $P$ , например длины волн спектральных линий в порядке их возрастания, а по ординате — интенсивность аналитического сигнала  $I$ . При качественном анализе наблюдают сигнал, например, какая из ожидаемых длин волн появится в спектре пробы, а при количественном измеряют интенсивность сигнала.



Рис. 1.1. Взаимосвязь качественной и количественной характеристик компонента пробы

Связь интенсивности аналитического сигнала  $I$  с концентрацией вещества имеет различный характер. Часто эта зависимость выражается простым линейным соотношением

$$I = Ac, \quad (1.1)$$

где  $A$  — константа;  $c$  — концентрация.

В аналитической практике наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений: 1) метод градуировочного графика; 2) метод молярного свойства; 3) метод добавок. Все они основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

**Метод градуировочного графика.** В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  у нескольких стандартных образцов или нескольких стандартных растворов и строится градуировочный график обычно в координатах  $I = f(c)$ , где  $c$  — концентрация определяемого компонента в стандартном образце или стандартном растворе. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества. Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций, а состав стандартного образца или раствора должен быть близок к составу анализируемого.

**Метод молярного свойства.** Здесь также измеряется интенсивность аналитического сигнала у нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывается молярное свойство  $A$ , т. е. интенсивность аналитического сигнала, пропорциональная 1 моль вещества:  $A = I/c$ . Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по соотношению  $c = I/A$  рассчитывается концентрация анализируемого компонента. Метод предполагает строгое соблюдение соотношения (1.1), по крайней мере, в области анализируемых концентраций.

**Метод добавок.** В этом методе сначала измеряется интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводится известный объем стандартного раствора до концентрации  $c_{ст}$  и снова измеряется интенсивность сигнала. Если  $I_x$  — интенсивность аналитического сигнала пробы, а  $I_{x+ст}$  — интенсивность сигнала после добавки стандартного раствора, то, очевидно,

$$\begin{aligned} I_x &= Ac_x, \\ I_{x+ст} &= A(c_x + c_{ст}), \end{aligned}$$

откуда

$$c_x = c_{ст} \frac{I_x}{I_{x+ст} - I_x}. \quad (1.2)$$

Метод также предполагает строгое соблюдение соотношения (1.1). Уравнение (1.2) нередко решается графически.

**Методы титрования.** В этих методах в ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  и строится кривая титрования в координатах  $I - V$ , где  $V$  — объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится по кривой титрования. Виды кривых титрования весьма многообразны, так как интенсивность аналитического сигнала может быть связана с концентрацией определяемого вещества, титранта или продукта реакции.

## Глава 2

### ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

#### 2.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

! Спектральные и другие оптические методы анализа основаны на использовании различных явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.

Поскольку свет имеет двойственную природу — волновую и корпускулярную, для его описания используют два вида характеристик — волновые и квантовые. К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым — энергия квантов.

Частота колебаний  $\nu$  показывает число колебаний в 1 с, измеряется в герцах (Гц). Высокие частоты измеряются в килогерцах ( $1 \text{ кГц} = 10^3 \text{ Гц}$ ), мегагерцах ( $1 \text{ мГц} = 10^6 \text{ Гц}$ ) и т. д. Например, красный свет характеризуется частотой  $4 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ , зеленый  $6 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ .

Длина волны  $\lambda$  показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица, измеряется в СИ в метрах (м) и его долях — сантиметрах (см), миллиметрах (мм), нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ) и т. д.\* Например, зеленый свет представляет собой электромагнитные колебания с длиной волны  $\lambda = 500 \dots 550 \text{ нм}$ , или  $5 \cdot 10^{-5} \dots 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ . В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки:

\* До введения СИ длину волны выражали в миллимикронах ( $1 \text{ м}\mu = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ) и в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$ ).



Интервал длин волн	Участок спектра
$10^{-11} \dots 0,1$ нм, или $10^{-13} \dots 10^{-10}$ м	$\gamma$ -Излучение
$10^{-8} \dots 10$ нм, или $10^{-11} \dots 10^{-7}$ м	Рентгеновское излучение
$10 \dots 400$ нм, или $10^{-8} \dots 4 \cdot 10^{-7}$ м	Ультрафиолетовое излучение
$400 \dots 760$ нм, или $4 \cdot 10^{-7} \dots 7,6 \cdot 10^{-7}$ м	Видимый свет
$760 \dots 10^6$ нм, или $7,6 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-1}$ м	Инфракрасное излучение
$10^{-2}$ м $\dots$ 1 м	Микроволны или сверхвысокие частоты
$\lambda > 1$ м	Радиоволны

Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением

$$\nu = c/\lambda,$$

где  $c$  — скорость света.

Если скорость света выражена в см/с, а длина волны — в см, то  $\nu = 3 \cdot 10^{10}/\lambda$ , где  $\nu$  выражена в Гц.

Например, для зеленого света  $\lambda = 500$  нм  $= 5 \cdot 10^{-5}$  см, частота  $\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 6 \cdot 10^{14}$  Гц.

Величину, обратную длине волны, называют волновым числом  $\nu'$  и выражают обычно в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ).

Например, для зеленого света  $\nu' = \frac{1}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^4$   $\text{см}^{-1}$ .

Энергия электромагнитного излучения определяется соотношением

$$E = h\nu,$$

где  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с. Чтобы получить энергию 1 моль, необходимо это значение умножить на число Авогадро:

$$E = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \nu = 3,99 \cdot 10^{-10} \nu,$$

где  $E$  выражено в Дж/моль.

## 2.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

### 2.2.1. Спектральные термы

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

Испускание света атомами происходит за счет изменения энергии атомов. Атомы могут обладать только строго определенными дискретными запасами внутренней энергии:  $E_0, E_1, E_2$  и т. д. Это означает также, что атомы не могут

иметь энергию, промежуточную между  $E_0$  и  $E_1$  или между  $E_1$  и  $E_2$  и т. д. В невозбужденном, т. е. нормальном, состоянии атомы обладают минимальной энергией  $E_0$ . При подведении энергии, например при столкновении с быстролетающими электронами, энергия которых достаточна для возбуждения, атомы возбуждаются, т. е. переходят на более высокий энергетический уровень:  $E_1, E_2$  и т. д.

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

$$\Delta E = h\nu.$$

Частота излучения  $\nu$  определяется соотношением

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{A^*} - E_A}{h} = \frac{E_{A^*}}{h} - \frac{E_A}{h}, \quad (2.1)$$

где  $E_{A^*}$  и  $E_A$  — энергия атома в возбужденном и нормальном состояниях.

Или, характеризуя излучение волновым числом ( $\nu', \text{см}^{-1}$ ),

$$\nu' = \frac{E_{A^*} - E_A}{ch} = \frac{E_{A^*}}{ch} - \frac{E_A}{ch}, \quad (2.2)$$

где  $c$  — скорость света.

Совокупность излучаемых частот связана с энергетическими состояниями атома.

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

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

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

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

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

Полный момент электрона  $j$  является геометрической суммой векторов  $l$  и  $s$ :

$$j = l + s,$$

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

$$E = - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}. \quad (2.3)$$

Подставляя уравнение (2.3) в соотношения (2.1) и (2.2), получаем:

$$v = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R' \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad (2.4)$$

$$v' = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.5)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — главное квантовое число электрона в основном и возбужденном состояниях атома соответственно;  $R$  — константа Ридберга, объединяющая фундаментальные физические постоянные.

Уравнения (2.4) и (2.5) сыграли большую роль в развитии теории атомных спектров и теории строения вещества. Впервые соотношение типа (2.5) было получено в 1885 г. Бальмером как чисто эмпирическое. Длины волн известных тогда четырех линий в спектре водорода описывались формулой Бальмера с очень высокой точностью. Уже это наводило на мысль, что формула Бальмера является не просто эмпирическим соотношением, а скорее отражением какого-то еще не известного закона природы. Теоретическое значение константы Ридберга впервые было получено Бором в 1913 г. на основании предложенной им знаменитой модели атома, в которой постулировались квантовые уровни энергии электрона. В настоящее время формулы (2.4) и (2.5) получают как следствие квантово-механических представлений, опирающихся на уравнение Шредингера.

Волновое число спектральной линии в соответствии с уравнением (2.5) может быть представлено разностью двух величин:

$$v' = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2}. \quad (2.6)$$

Эти величины получили название спектральных термов  $T$ :

$$T_1(n_1) = \frac{R}{n_1^2}; \quad T_2(n_2) = \frac{R}{n_2^2}. \quad (2.7)$$

Следовательно,

$$v' = T_1(n_1) - T_2(n_2).$$

Термы атома водорода могут быть непосредственно вычислены по соотношениям (2.7). Приняв в (2.7), например,  $n_1 = 1$ , получим  $T_1(n_1=1) = R/1 = 109678,76 \text{ см}^{-1}$ .

Если принять  $n_1 = 2$ , а  $n_2 \geq 3$ , то получим частоты линий, образующих серию Бальмера; при  $n_1 = 3$  и  $n_2 \geq 4$  — серию Пашена и т. д. Такими серийными формулами полностью описывается спектр атомарного водорода, а при учете заряда ядра также спектры других одноэлектронных частиц — ионизированного гелия  $\text{He}^+$ , дважды ионизированного лития  $\text{Li}^{2+}$ , иона  $\text{Be}^{3+}$  и др.

С учетом заряда ядра  $z$  формула (2.6) принимает вид

$$v' = \frac{z^2 R}{n_1^2} - \frac{z^2 R}{n_2^2}. \quad (2.8)$$

Однако в атомах и ионах, содержащих более одного электрона, взаимодействие частиц имеет более сложный характер и расчеты по формуле (2.8) уже не дают вполне удовлетворительных результатов. Ридберг показал, что спектральные термы атомов щелочных металлов могут быть выражены формулой

$$T(n) = Rz^2 / (n + \Delta)^2.$$

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

Взаимодействие электронов в атомах элементов с небольшим порядковым номером (30 ... 35 и меньше) приводит к тому, что энергетическое состояние такого атома может быть охарактеризовано суммарным орбитальным моментом и суммарным спином. Поскольку магнитные моменты пропорциональны соответствующим квантовым числам, можно говорить о суммарном орбитальном и суммарном спиновом квантовых числах атома. Для их обозначения применяют те же, но не строчные, а прописные буквы латинского алфавита, какие используют для обозначения квантовых чисел отдельных электронов. Так, при общем обозначении орбитального квантового числа атома пишут  $L$  (вместо  $l$  для отдельного электрона), при  $L = 0$  квантовое число обозначают буквой  $S$ , при  $L = 1$  — буквой  $P$ , при  $L = 2$  — буквой  $D$  и т. д. Суммарный спин атома обозначают буквой  $S$ , а геометрическую сумму  $L + S$  буквой  $J$ .



! Группа энергетических состояний, характеризуемая одними и теми же величинами  $L$  и  $S$ , имеет близкую энергию и образует один терм.

В этом смысле и употребляется термин «терм» в современной спектральной систематике. При записи символа термина прежде всего указывают его основную характеристику: квантовое число суммарного орбитального момента  $L$ . Слева в виде верхнего индекса у символа термина записывают его мультиплетность, показывающую число близких по энергии состояний, которые образуют данный терм. Мультиплетность  $M$  равна

$$M = 2S + 1,$$

где  $S$  — суммарный спин атома.

Очевидно, мультиплетность на единицу превышает число несвязанных электронов в атоме. Термы с  $M = 1$  называют одиночными или синглетными, термы с  $M = 2$  — двойными или дублетными и т. д. Например, терм  ${}^2D$  называют как дублет  $D$ . Отдельные компоненты термина  $L + S$ ;  $L + S - 1$ ; ...;  $L - S$  записывают в виде правого нижнего индекса термина. Если, например, суммарный спин какого-либо атома или иона равен 1 ( $S = 1$ ), а суммарный орбитальный момент равен 3 ( $L = 3$ ), то символ термина имеет вид  ${}^3F_{4,3,2}$  (триплет  $F$ ).

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

1. Основное, т. е. низшее, энергетическое состояние имеет наибольшее значение суммарного спина (мультиплетности).

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

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

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

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

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

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

3. Разрешены переходы без изменения мультиплетности.

Найдем разрешенные переходы, например, в атоме натрия, имеющем электронную структуру  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Первые две оболочки ( $n = 1$ ,  $n = 2$ ) в атоме натрия заполнены полностью, поэтому его термы будут определяться единственным электроном, который в основном состоянии находится на уровне  $3s$ . Терм этой конфигурации будет  ${}^2S_{1/2}$ . Дублет здесь показывает формальную мультиплетность, в действительности же все термы  $S$  являются одиночными (синглетными). При возбуждении атома натрия электрон с уровня  $3s$  будет переходить на уровни  $p$ ,  $d$  и т. д. и терминами атома в возбужденном состоянии, очевидно, будут  ${}^2P_{3/2,1/2}$ ;  ${}^2D_{3/2,1/2}$  и т. д. Энергетические уровни Na графически представлены на рис. 2.1, где также показаны некоторые из разрешенных переходов. Линии, соответствующие  $P - S$ -переходам, двойные, так как при этих переходах комбинируют двойные и одиночные термы  ${}^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$ ;  ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ . В первом из этих переходов  $\Delta J = 1$ , а во втором  $\Delta J = 0$ . Запрет по мультиплетности не нарушается, так как формальная мультиплетность термина  $S$  в данном случае остается равной 2.

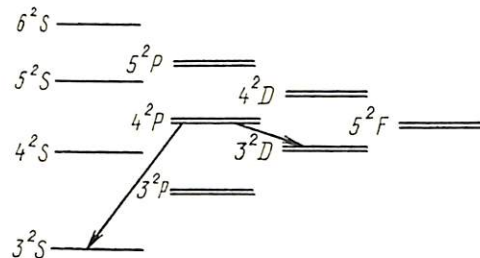


Рис. 2.1. Энергетические уровни (термы) атома натрия

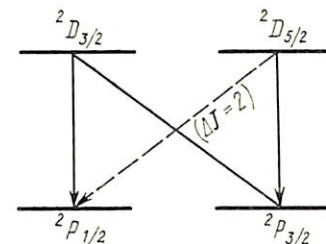


Рис. 2.2. Схема  $D - P$ -переходов в атоме натрия

Несколько сложнее  $D - P$ -переходы (рис. 2.2). Термы  ${}^2D_{5/2}$  и  ${}^2D_{3/2}$  очень близки; в спектре появляются дублеты, соответствующие переходам  ${}^2D_{5/2} - {}^2P_{3/2}$  и  ${}^2D_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ . В приборах высокого разрешения можно обнаружить триплет, так как появляется линия, соответствующая переходу  ${}^2D_{5/2} - {}^2P_{3/2}$ , сливающаяся ранее с линией  ${}^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}$ . Переход  ${}^2D_{5/2} - {}^2P_{1/2}$  запрещен, так как  $\Delta J = 2$ .

Наиболее яркой в спектре будет линия, отвечающая переходу с первого возбужденного уровня на основной. Линию, отвечающую этому переходу, называют резонансной. Например, у натрия резонансными являются переходы  ${}^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$  и  ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ , им отвечают линии с длиной волны 588,996 и 589,593 нм. Это излучение, в частности, окрашивает пламя горелки в желтый цвет при введении солей натрия.

Изоэлектронные атомы дают сходные спектры, поэтому можно говорить, например, о спектрах щелочных или спектрах щелочноземельных металлов. Сходство проявляется в наличии в спектрах родственных элементов одинаковых групп линий (например, дублетов у щелочных металлов).

Спектр атома любого элемента существенно отличается от

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
<i>Глава 1. Общая характеристика физико-химических методов анализа</i>	4
1.1. Особенности и области применения физико-химических методов анализа	4
1.2. Основные физико-химические методы анализа	6
1.3. Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа	7
<i>Глава 2. Эмиссионный спектральный анализ</i>	9
2.1. Основные характеристики электромагнитного излучения	9
2.2. Теоретические основы эмиссионной спектроскопии	10
2.3. Основные узлы спектральных приборов	18
2.4. Конструкция спектральных приборов	27
2.5. Качественный спектральный анализ	29
2.6. Количественный спектральный анализ	31
2.7. Фотометрия пламени (пламенная эмиссионная спектроскопия)	42
2.8. Практическое применение	43
2.9. Общая характеристика метода	43
<i>Глава 3. Абсорбционная спектроскопия</i>	50
3.1. Основной закон светопоглощения (закон Бугера — Ламберта — Бера)	50
3.2. Спектры поглощения	52
3.3. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии	62
3.4. Качественный анализ	65
3.5. Количественный анализ	66
3.6. Практическое применение	78
3.7. Общая характеристика метода	79
<i>Глава 4. Атомно-абсорбционный спектральный анализ</i>	97
4.1. Теоретические основы метода	97
4.2. Основные узлы приборов для атомно-абсорбционного анализа	98
4.3. Количественные определения	99
4.4. Практическое применение	101
4.5. Общая характеристика метода	101
<i>Глава 5. Люминесцентный анализ</i>	104
5.1. Спектры люминесценции	104
5.2. Схема прибора для люминесцентного анализа	111
5.3. Качественный анализ	111
5.4. Количественный анализ	112
5.5. Практическое применение	112
5.6. Общая характеристика метода	113
<i>Глава 6. Рентгеноспектральные методы анализа</i>	119
6.1. Рентгеновские спектры	119
6.2. Поглощение рентгеновского излучения	122
6.3. Основные узлы рентгеноспектральных приборов	122

6.4. Конструкции рентгеновских спектральных приборов	128
6.5. Качественный рентгеноспектральный анализ	129
6.6. Количественный рентгеноспектральный анализ	130
6.7. Практическое применение	131
6.8. Общая характеристика метода	132
<i>Глава 7. Другие спектральные и оптические методы анализа</i>	133
7.1. Анализ по спектрам комбинационного рассеяния	133
7.2. Радиоспектроскопия	138
7.3. Рефрактометрические методы анализа	146
7.4. Поляриметрия	153
7.5. Нефелометрия и турбидиметрия	158
7.6. Практическое применение	161
7.7. Общая характеристика методов	161
<i>Глава 8. Кондуктометрия (анализ по электрической проводимости)</i>	168
8.1. Электрическая проводимость растворов	168
8.2. Схема установки для определения электрической проводимости	172
8.3. Прямая кондуктометрия	174
8.4. Кондуктометрическое титрование	175
8.5. Высокочастотное титрование	180
8.6. Практическое применение	181
8.7. Общая характеристика метода	183
<i>Глава 9. Потенциометрия</i>	188
9.1. Электродный потенциал	188
9.2. Схема установки для потенциометрических измерений	189
9.3. Прямая потенциометрия	195
9.4. Потенциометрическое титрование	206
9.5. Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ	211
9.6. Практическое применение	213
9.7. Общая характеристика метода	213
<i>Глава 10. Вольтамперометрия</i>	220
10.1. Кривая ток — потенциал	225
10.2. Схема полярографической установки	226
10.3. Прямая полярография	232
10.4. Амперометрическое титрование	236
10.5. Практическое применение	237
10.6. Общая характеристика метода	244
<i>Глава 11. Электролиз и кулонометрия</i>	244
11.1. Законы электролиза	244
11.2. Потенциал разложения и перенапряжения	246
11.3. Электрогравиметрический анализ	251
11.4. Кулонометрия	255
11.5. Практическое применение	257
11.6. Общая характеристика метода	263
<i>Глава 12. Радиометрические методы анализа</i>	263
12.1. Типы радиоактивного распада и радиоактивного излучения	265
12.2. Закон радиоактивного распада	266
12.3. Взаимодействие радиоактивного излучения с веществом и счетчики излучения	267
12.4. Ядерная химия и искусственная радиоактивность	268
12.5. Методики анализа, основанные на измерении радиоактивности	274
12.6. Практическое применение	275
12.7. Общая характеристика метода	383



Глава 13. Масс-спектрометрия . . . . .	279
13.1. Теоретические основы масс-спектрометрии . . . . .	279
13.2. Качественный анализ . . . . .	281
13.3. Количественный анализ . . . . .	282
13.4. Практическое применение . . . . .	282
13.5. Общая характеристика метода . . . . .	282
Глава 14. Кинетические методы анализа . . . . .	283
14.1. Основные методы обработки кинетических данных . . . . .	283
14.2. Основные приемы кинетических методов анализа . . . . .	285
14.3. Практическое применение . . . . .	288
14.4. Общая характеристика метода . . . . .	289
Глава 15. Термометрическое титрование . . . . .	292
15.1. Тепловой эффект реакции как аналитический сигнал . . . . .	292
15.2. Кривые термометрического титрования . . . . .	294
15.3. Практическое применение . . . . .	296
15.4. Общая характеристика метода . . . . .	296
Глава 16. Экстракция . . . . .	298
16.1. Распределение вещества между двумя жидкостями . . . . .	298
16.2. Основные количественные характеристики экстракции . . . . .	299
16.3. Экстракция внутрикомплексных соединений (хелатов) . . . . .	302
16.4. Экстракционные хелатные системы . . . . .	305
16.5. Экстракция ионных ассоциатов . . . . .	307
16.6. Экстракционные галогенидные и тиоцианатные системы . . . . .	308
16.7. Скорость экстракции . . . . .	308
16.8. Практическое применение . . . . .	309
16.9. Общая характеристика метода . . . . .	310
Глава 17. Хроматография . . . . .	316
17.1. Адсорбция вещества — основа хроматографии . . . . .	316
17.2. Классификация методов хроматографии . . . . .	318
17.3. Хроматографический пик и элюционные характеристики . . . . .	320
17.4. Теоретические представления в хроматографии . . . . .	323
17.5. Основные узлы приборов для хроматографии . . . . .	325
17.6. Газовая хроматография . . . . .	327
17.7. Практическое применение . . . . .	337
17.8. Жидкостная абсорбционная хроматография . . . . .	338
17.9. Тонкослойная хроматография . . . . .	342
17.10. Жидкостно-жидкостная распределительная хроматография . . . . .	346
17.11. Гель-хроматография . . . . .	350
17.12. Ионообменная хроматография . . . . .	351
17.13. Практическое применение . . . . .	355
17.14. Ионная хроматография . . . . .	357
17.15. Практическое применение . . . . .	359
17.16. Общая характеристика метода . . . . .	359
Глава 18. Математическое планирование эксперимента в аналитической химии . . . . .	366
18.1. Основные понятия и определения . . . . .	366
18.2. Уравнение регрессии и регрессионный анализ . . . . .	369
18.3. Дробный факторный эксперимент . . . . .	374
18.4. Оптимизация по методу крутого восхождения . . . . .	375
Литература . . . . .	378
Предметный указатель . . . . .	379