

М.И. ЛЕБЕДЕВА

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

УДК 543(075)
ББК Г4я73-4
Л33

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
А.Б. Климиник

Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и
физической химии ТГУ им. Г.Р. Державина
А.И. Рягузов

]

Лебедева, М.И.

Л33 Аналитическая химия : учебное пособие / М.И. Лебедева. –
Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 160 с. – 150 экз. –
ISBN 978-5-8265-0747-6

Учебное пособие, составленное в соответствии со стандартами и учебными программами, охватывает практически все разделы аналитической химии, состоит из двух основных частей: химических и инструментальных методов анализа. Наряду с методами кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического и окислительно-восстановительного титрования значительное место отведено электрохимическим и оптическим методам анализа.

Предназначено для студентов нехимических специальностей 200401, 200402, 240202, 240802, 240902.

УДК 543(075)
ББК Г4я73-4

ISBN 978-5-8265-0747-6 © ГОУ ВПО "Тамбовский государственный
технический университет (ТГТУ), 2008
Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

М.И. Лебедева

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано Ученым советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов 2 и 3 курсов специальностей
200401, 200402, 240202, 240802, 240902*



Тамбов
Издательство ТГТУ
2008

Учебное издание

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Набор И.А. Лебеденко

Редактор З.Г. Чернова

Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Подписано в печать 30.11.2008

Формат 60 × 84/16. 9,3 усл. печ. л. Тираж 150 экз. Заказ № 539

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ПРЕДИСЛОВИЕ

Без анализа нет синтеза

Ф. Энгельс

Аналитическая химия – наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры.

Особую актуальность аналитическая химия приобрела в настоящее время, поскольку основным фактором неблагоприятного антропогенного воздействия на природу являются химические загрязнения. Определение их концентрации в различных природных объектах становится важнейшей задачей. Знания основ аналитической химии одинаково необходимо современному студенту, инженеру, преподавателю, предпринимателю.

Ограниченное количество учебников и учебных пособий по курсу "Аналитическая химия" для студентов нехимического профиля и полное их отсутствие для специальностей "Пищевая биотехнология", "Инженерная защита окружающей среды", а также многолетний опыт автора преподавания этой дисциплины в ТГТУ привели к необходимости составления и издания предлагаемого учебного пособия.

Предлагаемое издание состоит из одиннадцати глав, в каждой из которых выделены наиболее важные теоретические вопросы, отражающие последовательность изложения материала в лекционном курсе. I – VI главы посвящены химическим (классическим) методам анализа, в VII – X рассмотрены основные физико-химические методы анализа, а XI глава посвящена органическим аналитическим реагентам.

"Аналитическая химия чутко реагирует на запросы производства и черпает для себя в этом силу и импульсы для дальнейшего роста."

Николай Семенович
Курнаков (1860 – 1941)

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В решении крупнейших общечеловеческих проблем (проблема сырья, продовольствия, атомной энергетики, космонавтики, полупроводниковой и лазерной техники) ведущее место принадлежит аналитической химии.

Основной экологический мониторинг является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение – основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты и т.д.

Широкое внедрение высокоэффективных мер контроля над состоянием окружающей природной среды, не ликвидируя болезнь в корне, очень важно для диагностики. Эффект в этом случае может быть получен намного быстрее и с наименьшими затратами.

Система контроля даёт возможность вовремя обнаружить вредные примеси и локализовать источник загрязнения. Вот почему роль аналитической химии в охране окружающей среды приобретает всё большее значение.

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приёмы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

Приведённое определение в целом отражает её содержание, однако среди специалистов существуют и другие, приблизительно эквивалентные дефиниции, стремящиеся уточнить современное понятие рассматриваемого предмета.

Традиционный термин "аналитическая химия" представляется уже недостаточно полным, так как в настоящее время часто применяют, например, чисто физические или биологические способы.

В связи с этим термин "аналитика", не ограничивающий природу используемых методов (математические, физические, химические, биологические), кажется более универсальным.

Предметом аналитической химии является разработка методов анализа, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов. Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы, такие, как периодический закон Д.И. Менделеева, законы сохранения массы вещества и энергии, эквивалентов, действующих масс и т.д. Она является научной основой химического анализа.

Химический анализ – это получение опытным путём данных о составе и свойствах объектов. Впервые это понятие научно обосновал Роберт Бойль (1627–1691) в книге "Химик-скептик" (1661) и ввёл термин "анализ".

Аналитическая химия базируется на знаниях, полученных при изучении курсов неорганической, органической, физической химии, физики и математики.

Цель изучения аналитической химии – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии.

Вильгельм Фридрих Оствальд (1853–1932) писал: "Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место так как вопросы, на которые она даёт воз-

возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе..."

1.1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

История развития аналитической химии неотделима от истории развития химии и химической промышленности. Отдельные приёмы и методы химического анализа были известны с глубокой древности (распознавание веществ по цвету, запаху, вкусу, твердости). В IX–X вв. на Руси пользовались так называемым "пробирным анализом" (определение чистоты золота, серебра и руд). Так, сохранились записи Петра I о выполнении им "пробирного анализа" руд. При этом **качественный анализ** (определение качественного состава) всегда предшествовал **количественному анализу** (определение количественного соотношения компонентов).

Основоположителем качественного анализа считают английского ученого **Роберта Бойля**, который впервые описал методы обнаружения SO_4^{2-} - и Cl^- -ионов с помощью Ba^{2+} - и Ag^+ -ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус). Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711–1765) закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом, **М.В. Ломоносов – основоположник количественного анализа**.

Современник Ломоносова академик Товий Егорович Ловиц (1775–1804) установил взаимосвязь между формой кристаллов и их химическим составом: "микрориспаллоскопический анализ". Первые классические работы по химическому анализу принадлежат академику Василию Михайловичу Севергину (1765–1826), опубликовавшему "Руководство по испытанию минеральных вод". В 1844 г. Профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус (1796–1864), анализируя "сырую платину", обнаружил новый элемент – рутений.

Переломным этапом в развитии аналитической химии, в становлении её как науки было открытие периодического закона Д.И. Менделеевым (1869 г.). Труды Дмитрия Ивановича Менделеева (1834–1907) составили теоретический фундамент методов аналитической химии и определили основное направление её развития.

В 1871 г. вышло первое руководство по качественному и количественному анализу Николая Александровича Меншуткина "Аналитическая химия". Аналитическая химия создавалась трудами учёных многих стран. Неоценимый вклад в развитие аналитической химии внесли русские учёные: Александр Павлович Виноградов (1897–1975), Николай Александрович Тананаев (1878–1959), Иван Павлович Алимарин (1903–1989), Юрий Александрович Золотов (1932 г.), Анатолий Павлович Крешков (1905–1976), Лев Александрович Чугаев (1873–1922), Михаил Семенович Цвет (1872–1919), Евгений Александрович Божевольнов (1916–1975) и др.

Развитие аналитической химии в первые годы Советской власти проходило в трёх основных направлениях:

- помощь предприятиям в выполнении анализов;
- разработка новых методов анализа природных и промышленных объектов;
- получение химических реактивов и препаратов.

В годы Великой Отечественной войны аналитическая химия выполняла оборонные задания.

Длительное время в аналитической химии господствовали так называемые "классические" методы анализа. Анализ рассматривался как "искусство" и резко зависел от "рук" экспериментатора. Технический прогресс требовал более быстрых, простых методов анализа. В настоящее время большинство массовых химических анализов выполняется с помощью полуавтоматических и автоматических приборов. При этом цена оборудования окупается его высокой эффективностью.

В настоящее время необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации загрязнителей, меньшие ПДК. В самом деле, что означает нормативное "отсутствие компонента"? Может быть, его концентрация настолько мала, что традиционным способом её не удаётся определить, но сделать это всё равно нужно. Действительно, **охрана окружающей среды – вызов аналитической химии**. Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК.

1.2. ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На всех стадиях любого производства осуществляется **технический контроль** – т.е. проводятся работы по контролю качества продукции в ходе технологического процесса с целью предотвращения брака и обеспечения выпуска продукции, соответствующей ТУ и ГОСТ.

Технический анализ делится на **общий** – анализ веществ, встречающихся на всех предприятиях (H_2O , топливо, смазочные материалы) и **специальный** – анализ всех веществ, встречающихся только на данном предприятии (сырьё, полупродукты, отходы производства, конечный продукт).

С этой целью ежедневно тысячи химиков-аналитиков выполняют миллионы анализов, согласно соответствующим Международным ГОСТ.

Методика анализа – подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения. Её задачей является овладение навыками эксперимента и сущностью аналитических реакций.

Методы аналитической химии основаны на различных принципах.

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1. **По объектам анализа:** неорганический и органический.

2. **По цели:** качественный и количественный.

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ даёт возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют **элементным анализом**; функциональных групп – **функциональным анализом**; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определённой молекулярной массой, – **молекулярным анализом**.

Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют **фазовым анализом**.

3. **По способу выполнения:** химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы.

4. **По массе пробы:** макро- (>> 0,10 г), полумикро- (0,10...0,01 г), микро- (0,01...10⁻⁶ г), ультрамикрoанализ (< 10⁻⁶ г).

1.4. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

1.4.1. Способы выполнения аналитических реакций

В основе аналитических методов – получение и измерение **аналитического сигнала**, т.е. любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции. Аналитические реакции можно проводить "сухим" и "мокрым" путём.

Примеры реакций, проводимых "сухим" путём: реакции окрашивания пламени (Na⁺ – жёлтый; Sr²⁺ – красный; Ba²⁺ – зелёный; K⁺ – фиолетовый; Tl³⁺ – зелёный; In⁺ – синий и др.); при сплавлении Na₂B₄O₇ и Co²⁺, Na₂B₄O₇ и Ni²⁺, Na₂B₄O₇ и Cr³⁺ образуются "перлы" буры различной окраски.

Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твёрдом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется **образцом** или **пробой**. Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S⁰, S²⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻ и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после переведения в раствор пробы проводят **элементный анализ** (определение общего содержания серы) или **фазовый анализ** (определение содержания серы в каждой фазе или в её отдельных химических формах).

Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо строго соблюдать определённые условия ее протекания (температура, pH раствора, концентрация) с тем, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

1.4.2. Классификация аналитических реакций

1. **Групповые реакции:** один и тот же реактив реагирует с группой ионов, давая одинаковый сигнал. Так, для отделения группы ионов (Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺) используют реакцию их с Cl⁻-ионами, при этом образуются белые осадки (AgCl, PbCl₂, Hg₂Cl₂).

2. **Избирательные** (селективные) **реакции.**

Пример. Йодокрахмальная реакция. Впервые её описал в 1815 г. немецкий химик Фридрих Штрoмейер (1776–1835). Для этих целей используют органические реагенты.

Пример. Диметилглиоксим + Ni²⁺ образование ало-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Изменяя условия протекания аналитической реакции, можно неизбирательные реакции сделать избирательными.

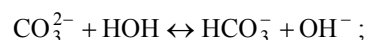
Пример. Если реакции Ag⁺, Pb⁺, Hg⁺ + Cl⁻ проводить при нагревании, то PbCl₂ не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

3. **Реакции комплексообразования** используются для целей маскирования мешающих ионов.

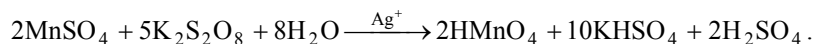
Пример. Для обнаружения Co²⁺ в присутствии Fe³⁺-ионов с помощью KSCN, реакцию проводят в присутствии F⁻-ионов. При этом Fe³⁺ + 4 F⁻ → [FeF₄]⁻, K_н = 10⁻¹⁶, поэтому Fe³⁺-ионы закомплексованы и не мешают определению Co²⁺-ионов.

1.4.3. Реакции, используемые в аналитической химии

1. **Гидролиз** (по катиону, аниону, катиону и аниону):



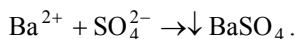
2. **Окисление-восстановление:**



3. **Комплексообразование:**

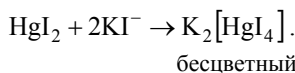
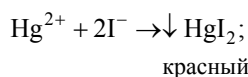


4. **Осаждение:**

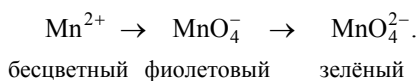


1.4.4. Сигналы методов качественного анализа

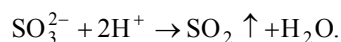
1. Образование или растворение осадка:



2. Появление, изменение, исчезновение окраски раствора (цветные реакции):



3. Выделение газа:



4. Реакции образования кристаллов строго определённой формы (микрорископические реакции).

5. Реакции окрашивания пламени.

1.5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Для катионов существуют две классификации: кислотно-основная и сероводородная. Сероводородная классификация катионов представлена в табл. 1.1.

1.1. Сероводородная классификация катионов

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
I	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	–	–
II	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ pH ~ 9	$\text{MeCO}_3 \downarrow$
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ pH ~ 9	$\text{Me}(\text{OH})_m \downarrow$ $\text{MeS} \downarrow$
IV	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ $\text{Hg}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HCl}$, pH ~ 0,5	$\text{MeS} \downarrow$
V	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, [\text{Hg}_2]^{2+}$	HCl	$\text{MeCl}_m \downarrow$

Все **анионы** делятся на две группы:

1. Групповой реагент – BaCl_2 ; при этом образуются **растворимые** соли бария: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

2. Анионы образуют **малорастворимые** соли бария, которые растворимы в уксусной, соляной и азотной кислотах (за исключением BaSO_4): F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

1.5.1. Схема анализа по идентификации неизвестного вещества

1. Окраска сухого вещества:
 - чёрная: FeS , PbS , Ag_2S , HgS , NiS , CoS , CuO , MnO_2 и др.;
 - оранжевая: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.;
 - жёлтая: CrO_4^{2-} , HgO , CdS ;
 - красная: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, Co^{2+} ;
 - синяя: Cu^{2+} .
2. Окраска пламени.
3. Проверка на наличие кристаллизационной воды.
4. Действие кислот на сухую соль (газ).
5. Подбор растворителя (при комнатной температуре, при нагревании): H_2O , CH_3COOH , HCl , H_2SO_4 , "царская водка", сплавление с Na_2CO_3 и последующее выщелачивание. Следует помнить, что практически все нитраты, все соли калия, натрия и аммония растворимы в воде.
6. Контроль pH раствора (только для растворимых в воде объектов).
7. Предварительные испытания (Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+).
8. Обнаружение группы катионов, анионов.
9. Обнаружение катиона.
10. Обнаружение аниона.

1.6. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Разделение – это операция (процесс), в результате которого компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование – операция (процесс), в результате которого повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

Необходимость разделения и концентрирования может быть обусловлена следующими факторами:

- проба содержит компоненты, мешающие определению;
- концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода;
- определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе;
- отсутствуют стандартные образцы для градуировки приборов;
- проба высокотоксична, радиоактивна или дорога.

Большинство методов разделения основано на распределении вещества между двумя фазами: I – водной и II – органической. Например, для вещества A имеет место равновесие $A_I \leftrightarrow A_{II}$.

Тогда отношение концентрации вещества A в органической фазе к концентрации вещества в водной фазе называется константой распределения K_D :

$$K_D = \frac{[A]_{II}}{[A]_I}.$$

Если обе фазы – растворы, насыщенные относительно твёрдой фазы, и экстрагируемое вещество существует в единственной форме, то при равновесии константа распределения равна

$$K_D = \frac{S_{II}}{S_I}, \quad (1.1)$$

где S_I , S_{II} – растворимости вещества в водной и органической фазах.

Абсолютно полное извлечение, а, следовательно, и разделение теоретически неосуществимы. Эффективность извлечения вещества A из одной фазы в другую можно охарактеризовать двумя факторами: **полнотой извлечения** R_n и **степенью отделения** примесей R_c :

$$R_n = \frac{x}{x_0}; \quad R_c = \frac{y}{y_0}, \quad (1.2)$$

где x и x_0 – содержание извлекаемого вещества и содержание его в исходном образце; y и y_0 – конечное и исходное содержание примеси. Чем меньше R_c и чем больше R_n , тем совершеннее разделение.

Важное место в аналитической химии занимают методы концентрирования микрокомпонентов. При этом применяют **абсолютное концентрирование** – перевод микрокомпонентов из большого объема раствора в малый, что снижает предел обнаружения. Большее применение находит **относительное концентрирование** – это отделение определяемых микрокомпонентов от основы и мешающих микрокомпонентов.

Наибольшее распространение получили следующие методы предварительного концентрирования и разделения.

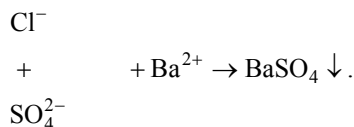
Физические:

1. **Метод отгонки** (широко используют для удаления летучих веществ, например, солей аммония): сублимация; плавление; замерзание; испарение.

2. Для отделения пустой породы применяют **метод флотации**, который основан на различии плотностей основного вещества и примесей.

Химические:

1. **Метод осаждения:**



2. Для отделения осадка широко используют **центрифугирование**.

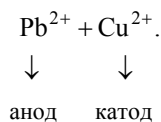
3. **Комплексообразование**.

Физико-химические:

1. **Хроматографическое разделение** основано на избирательной адсорбции и различной скорости движения ионов в колонках с адсорбентом (Цвет, 1903 г.). Если адсорбент бесцветный, а адсорбируемые ионы окрашены, то получают цветную хроматограмму (Cu^{2+} – синий, Co^{2+} – розовый).

2. **Методы электролитического разделения:** электроосаждение, электродиализ, ионофорез.

Например, анализ бронзы



3. **Метод экстрагирования** основан на том, что органический растворитель не смешивается с водой, а обладает свойством извлекать (экстрагировать) из водных растворов отдельные компоненты смесей. Дитизон, купферон и другие органические соединения образуют комплексы с некоторыми металл-ионами, легко экстрагируемые из водных растворов эфиром или хлороформом.

1.7. Требования, предъявляемые к методам анализа

1. **Правильность** – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расчёте и методических погрешностей.

2. **Воспроизводимость** – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа.

Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение. Её можно оценить с помощью любого доступного образца, тогда как для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами.

Стандартные образцы – образцы веществ, состав которых типичен для определенного класса анализируемых материалов, определён с высокой точностью и не изменяется при хранении. Непременным условием применения стандартного образца в химическом анализе является максимальная близость состава и свойств стандартного образца и анализируемой пробы. Их применяют для градуировки и проверки аналитических приборов и методов. Особое значение они имеют при использовании физического метода анализа (пример: анализ сплавов чугуна и стали).

В 1963 г. в Свердловске создан институт стандартных образцов, обеспечивающий потребности чёрной металлургии.

В настоящее время готовят государственные стандартные образцы (образцы 1-го разряда) для металлов, сплавов, продуктов и полупродуктов химической промышленности. Для решения ряда проблем, в том числе и правильности анализа применяют стандартные образцы 2-го разряда, так называемые вторичные стандартные образцы. Это вещества, состав которых тщательно определён после градуировки по эталонам или стандартам, имеющим государственную аттестацию.

3. **Точность анализа** определяется суммой правильности и воспроизводимости.

4. **Предел обнаружения (ПО)** – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью: (моль/дм³; мкг/см³; %).

5. **Чувствительность** – параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например, оптической плотности или напряжения, с изменением концентрации определяемого компонента, т.е. это тангенс угла наклона градуировочного графика.

6. **Избирательность, селективность** – возможность определения какого-то вещества (иона) в присутствии других.

7. **Экспрессность.**

8. **Простота.**

9. **Экономичность.**

10. **Локальность.**

11. **Автоматизация.**

12. **Дистанционность.**

В производственных условиях, где анализы носят массовый характер, выбирают наиболее простые, быстрые методы, если они обеспечивают требуемую точность и достаточно низкий предел обнаружения. Выбор метода в каждом конкретном случае определяется целями и задачами исследования, а также производственными возможностями (наличие химических реактивов и приборов).

1.8. МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

"Целью всякой науки в конечном результате является её применение на практике, так как наука без такового, точнее без цели предсказания, не заслуживает названия науки: она не представляет никакого интереса для общества и поэтому не может требовать от него поддержки"

Вильгельм Оствальд

В нашей стране государственная аналитическая служба представляет собой совокупность аналитических служб отдельных ведомств, например, в области промышленности, сельского хозяйства, ведомств природы, здравоохранения и т.д.

Деятельность аналитических лабораторий, предприятий, называемых ЦЗЛ или просто заводскими лабораториями, имеет исключительное значение для государства в целом. Главная задача производственных лабораторий – ежедневное обслуживание производства: анализ сырья, полупродуктов и конечных продуктов. Для повышения эффективности их работы необходима разработка новых, более совершенных, методов анализа, обеспеченность реактивами и приборами.

Многие прикладные лаборатории, располагающие квалифицированными кадрами и современным оборудованием, участвуют в работе. В крупных лабораториях специально организуются методические группы, основная цель которых – разработка, поиск, усовершенствование и приспособление к запросам предприятий методов и приёмов анализа. Очень важно укреплять такую научную базу на предприятиях, делать заводские лаборатории центрами исследований.

В наши дни некоторые методы анализа вообще невозможно представить без компьютера (хромато-масспектрометрия, жидкостная хроматография с многоканальным детектированием). Первоначально компьютеры рассматривали как "большие арифмометры". В соответствии с этим представлением их и использовали, прежде всего, для автоматизации научно-технических расчётов. Сейчас ситуация существенно изменилась. Математические задачи аналитической химии стали осмысливаться в общем контексте прикладной математики. Алгоритм и программы активно переносятся на химико-аналитическую проблематику.

В настоящее время многие полагают, что в рамках аналитической химии оформилась самостоятельная дисциплина – аналитическая химия, основанная на использовании компьютеров. Предметом её являются все аналитические задачи, которые нельзя решить без помощи компьютера.

Внедрение в практику аналитических лабораторий инструментальных методов анализа привело к более широкому использованию ЭВМ, которые применяются в качестве основной части приборов и измерительных устройств, а также для решения многих теоретических и практических задач.

Экспрессность анализа и улучшение контроля производственных процессов полностью зависят от автоматизации и механизации работ в заводских лабораториях. Следует автоматизировать как сам анализ, так и подготовку к нему (так называемые подсобные лабораторные работы – отбор проб, растворение, кипячение и т.д.).

Автоматизация – создание кибернетических машин, выполняющих по определённой программе ряд операций (поступление пробы – анализ – результаты анализа) – требует капитальной перестройки анализа. Это не всегда возможно и удобно. Такая автоматизация оправдана в лабораториях, выполняющих ежедневно сотни однородных анализов.

У нас в стране имеются единичные лаборатории (крупнейшие металлургические комбинаты), где применяется комплексное оборудование. За 7...10 мин. с помощью квантометра (вакуумного) можно получить анализ стали на содержание C, S, P. Результаты обрабатываются на ЭВМ.

В настоящее время в практике заводских лабораторий на последнем этапе анализа применяют различные приборы (потенциометры, колориметры и т.д.), а вот подготовительные, очень медленные, операции механизуются слабо. Чрезвычайно медленно внедряется новая инструментальная техника.

Оснащение химических лабораторий приборами основано на следующих принципах:

- уменьшение утомляемости человека и возможности ошибок;
- снижение расходов на оплату персонала;
- увеличение экспрессности анализа;
- уменьшение предела обнаружения и возможность определения сложных смесей;

– возможность определения молекулярного и элементного состава.

И все же инструментальные методы по статистическим данным в последние годы резко потеснили главенствующие длительное время классические методы. Так, анализ лунных пород осуществлен полностью инструментальными методами. Подсчитано, что одна минута ускорения анализа за счёт инструментализации позволяет сэкономить несколько тысяч рублей.

Для химика-аналитика математика – инструмент, которым нужно пользоваться рационально. Академик А.Н. Крылов (механик и математик) говорил: "Математика подобна мельнице: какое зерно насыплешь, такую муку и получишь: если жернова математического метода применить к глупости, то получается глупость, как правило, еще большая".

2. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В основе любого количественного исследования – точное измерение массы с помощью аналитических весов (до 0,0001 г). Количественный анализ базируется на двух законах:

1. **Закон сохранения массы веществ:** масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся после реакции.

2. **Закон эквивалентов:** массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам).

Применительно к растворам имеем

$$V_1 n_1 = V_2 n_2, \quad (2.1)$$

где V_1 и V_2 – объемы титранта и исследуемого вещества; n_1 и n_2 – нормальные концентрации титранта и исследуемого вещества.

В современных заводских и научно-исследовательских лабораториях широко применяют химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного определения состава веществ.

2.1. ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В ходе любого анализа можно выделить основные этапы:

- 1) отбор и усреднение пробы;
- 2) взятие навески;
- 3) разложение, растворение пробы;
- 4) разделение (выделение определяемого компонента и концентрирование);
- 5) количественное измерение;
- 6) запись результатов анализа и расчеты.

2.2. ОТБОР ПРОБ

Перед исследованием вещество предварительно подготавливают к анализу. Отбор средней пробы является одной из важнейших подготовительных операций. Его цель – получить относительно небольшое количество исходного вещества, в котором количественное содержание всех компонентов должно быть равно количественному содержанию их во всей массе анализируемого вещества.

Если средняя проба анализируемого вещества не соответствует составу всей партии, то теряет смысл даже самый тщательный анализ этого вещества.

Методы отбора пробы различных материалов сильно отличаются друг от друга. При отборе проб руководствуются правилами, подробно описанными в ГОСТ, посвященных анализу этих материалов.

2.2.1. Отбор проб атмосферного воздуха

В основу метода отбора проб воздуха положен комбинированный аспирационный способ одновременного пробоотбора аэрозолей и паров этих соединений с помощью коллекторного устройства, состоящего из фильтра и поглотительного патрона, заполненного соответствующим адсорбентом. Установка для отбора проб состоит из воздуходувки (насоса, пылесоса "Вихрь" и т.д.), измерителя расхода воздуха (ротаметра), фильтродержателя с фильтром и кассеты для твердых сорбентов.

Отбор пробы воздуха осуществляют в течение 30 мин при скорости пробоотбора 125 дм³/мин.

2.2.2. Отбор проб воды

Приборы и устройства для отбора проб воды подразделяются на автоматические, полуавтоматические и ручные. В настоящее время используют в основном ручные пробоотборники и батометры различных конструкций, позволяющие отобрать пробы с различной глубины. Из поверхностного источника централизованного водоснабжения (реки, озера, водохранилища) отбор проб осуществляют на расстоянии 1 км выше по течению от места водозабора, а на непроточных водоёмах и водохранилищах – на расстоянии 1 км в обе стороны от водозабора. Отбор проб проводят не менее чем с двух горизонтов: у поверхности и у дна (0,5 м от дна); из кранов – после 10 мин открытого крана. Общий объем пробы не ме-

нее 1 дм³. Из каждого исследуемого источника водоснабжения должно быть отобрано для анализа не менее 2-3 проб. При необходимости проводят консервацию проб.

2.2.3. Отбор проб почв и снежного покрова

Анализ почвы – совокупность операций, выполняемых с целью определения состава, физико-механических, физико-химических, химических, агрохимических и биологических свойств почвы.

При отборе проб почвы выделяется пробная площадка, размеры которой зависят от типа и однородности почвенного покрова, а также рельефа местности. При однородном составе почвы одну объединённую пробу отбирают с площади 3...5 га, что является особенно характерным для лесостепных и степных районов. В лесной зоне, а также других районах с волнистым рельефом местности и неоднородным почвенным покровом, одна объединённая проба отбирается с площади 1...3 га. В горных районах, где велика комплексность почвы, объединённая проба отбирается с площади 0,5...1 га.

Для составления объединённой пробы почву отбирают с помощью совка или лопаты по диагонали 30 выемок площадью 10×10 см и глубиной до 5 см.

Все это перемешивают и методом квартования отбирают среднюю пробу (1 кг).

2.2.4. Отбор проб продуктов питания

По физическим свойствам продукты питания делятся на две основные группы: жидкие и твердые. Последние по глубине проникновения ТХВ могут быть подразделены на плотные (хлеб, мясо, рыба и т.п.), сыпучие (зерно, соль, сахар и прочие) и пористые (макаронны, сухари).

Объём жидкой пробы – не менее 1 дм³; масса твёрдой пробы – 2 кг, в том числе овощи и фрукты.

Для надёжного определения компонентов отобранные пробы должны быть проанализированы в течение суток!

При подготовке пищевых продуктов для анализа отбирают только съедобные части. Пробы жидких продуктов перемешивают в бутылках путём их переворачивания не менее 10 – 20 раз.

Извлечение вещества, например, жиров, осуществляют соответствующим органическим растворителем (экстракция), выбор которого чаще всего проводится эмпирическим путём. Для этой цели либо определяют коэффициент распределения исследуемого вещества в ряде растворителей, либо используют справочные данные.

Для выделения вещества из органического растворителя после экстракции проводят:

- 1) перевод вещества повторной экстракцией в другой растворитель;
- 2) упаривание растворителя;
- 3) адсорбцию на подходящем адсорбенте.

2.2.5. Общие принципы подготовки проб к анализу

Пробы, поступающие в лабораторию, осматривают, вскрывают упаковку и регистрируют в журнале в соответствии с сопроводительной документацией, удостоверяющей объект. При этом в лабораторном журнале отмечается:

- дата поступления пробы;
- кто направил пробу для исследования;
- место и дата отбора;
- наименование пробы;
- характеристика пробы, взятая из акта отбора проб, включающая наружный осмотр, описание упаковки и надписей на ней, морфологический состав, вес, цвет, запах, реакция на лакмус;
- основные причины возможного загрязнения;
- подпись лица, принявшего пробы для исследования.

Основные этапы подготовки проб к анализу включают: гомогенизацию, выделение анализируемых веществ, очистку и концентрирование экстракта. Последовательность этапов и их количество определяются видом пробы, требуемой степенью очистки и обычно составляют 5-6 стадий.

Перед взятием навесок из отобранных проб твёрдых, жидких, полужидких и вязких материалов необходимо провести гомогенизацию путем размола, дробления, измельчения, диспергирования, перемешивания. Все процессы гомогенизации выполняются с помощью обычно используемого в химических лабораториях оборудования.

2.3. ХИМИЧЕСКИЕ (КЛАССИЧЕСКИЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К химическим методам анализа относятся:

1. **Гравиметрический (весовой) метод анализа** – измерение массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.

2. **Объёмные методы анализа** – измерение объёма жидких, твёрдых и газообразных продуктов или их водных и неводных растворов.

Известны разнообразные объёмные методы анализа:

- 1) **титриметрический** – измерение объёма израсходованного на реакцию реактива точно известной концентрации.
- 2) **газовый объёмный** – анализ газовых смесей, основанный на избирательном поглощении из анализируемой газовой смеси определяемого компонента подходящими поглотителями;
- 3) **седиментационный объёмный** – основан на расслоении дисперсных систем под действием силы тяжести, сопровождающемся отделением дисперсной фазы в виде осадка и последующем измерении объёма осадка в градуированной

центрифужной пробирке. Например, в микро- и ультрамикрoанализе содержание серы находят путём окисления её до сульфатной и последующего осаждения в виде осадка сульфата бария, определяемого указанным методом.

Основными достоинствами химических методов анализа являются простота выполнения и достаточно высокая точность (0,10...0,01 %).

К недостаткам химических методов анализа относятся большая продолжительность и высокий предел обнаружения (10^{-1} ... 10^{-2} %). Эту величину выражают также в моль/дм³ и мкг/см³.

2.3.1. Весовой (гравиметрический) метод анализа

Это метод количественного анализа, в котором взвешивание является не только начальной, но и конечной стадией определения. Измерительным прибором служат аналитические весы.

Пример:



Основные операции: расчёт навески, взвешивание образца, растворение пробы, осаждение, созревание осадка, фильтрование и промывание осадка, высушивание, прокаливание, охлаждение, взвешивание гравиметрической формы, расчёты.

Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
H ₂ SiO ₃	SiO ₂
BaSO ₄	BaSO ₄
AgCl	AgCl

Гравиметрический метод считают самым надёжным и используют для оценки надёжности других методов. (Более подробные сведения о методе – в материале по осадительному титрованию.)

Отличие гравиметрического метода анализа от титриметрического. Для определения одного и того же вещества в одном и том же объёме могут быть использованы различные методы (гравиметрический и титриметрический). Гравиметрический метод анализа отличается от титриметрического рядом особенностей.

1. В основе гравиметрического метода анализа – точное *измерение массы*, в основе титриметрического метода – *измерение объёма*.

2. В гравиметрическом методе анализа *измеряют массу определяемого вещества* или малорастворимого осадка, в котором содержится определяемое соединение или ион; в титриметрическом анализе *измеряют объём реактива*, использованного для реакции с анализируемым веществом.

3. В гравиметрическом методе анализа используют растворы основных исходных реактивов приблизительной концентрации; в *титриметрическом анализе применяют реактивы точно известной концентрации*.

4. В гравиметрическом анализе, как правило, растворы реактивов приливают к анализируемому раствору *в избытке*; в титриметрическом анализе – *в строго эквивалентных количествах*.

5. В гравиметрическом методе анализа не имеет особого значения вопрос, когда наступил момент эквивалентности; в титриметрическом анализе решающее значение имеет фиксирование точки эквивалентности, которую определяют с помощью индикатора или другим способом.

6. В гравиметрическом методе анализа требуется много времени для осаждения вещества, декантации, фильтрования, промывания осадка, подготовки его к взвешиванию и т.д. Все операции в титриметрическом анализе проводятся быстрее, чем в гравиметрическом анализе, так как определение в титриметрическом анализе по существу начинается и заканчивается процессом постепенного приливания раствора реактива к анализируемому веществу до завершения реакции.

Так, для завершения определения гравиметрическим способом требуется от 2 до 24 ч; определение титриметрическим методом продолжается обычно от нескольких минут до 1 ч.

7. Гравиметрический метод анализа отличается большой точностью порядка 0,01...0,005 %. Титриметрический анализ менее точен, достигаемая точность составляет 0,1...0,05 %.

2.3.2. Выбор оптимальных условий для гравиметрических (весовых) определений

В связи с тем, что точность весового анализа во многом зависит от того, насколько хорошо прошло образование осаждаемого соединения, удовлетворяющего предъявляемым к нему требованиям, необходимо снизить до минимума влияние различных факторов, нарушающих нормальный процесс выделения твердой фазы.

2.3.2.1. Образование кристаллических осадков

Для осаждения кристаллических осадков необходимо соблюдать следующие условия.

1. Вести осаждение из достаточно разбавленных растворов разбавленными растворами осадителя.
2. Прибавлять осадитель медленно, по каплям. При быстром осаждении сразу появляется много центров кристаллизации. В результате получается много мелких кристаллов.
3. Перемешивать раствор стеклянной палочкой, чтобы избежать сильных местных перенасыщений при прибавлении осадителя. Перемешивание способствует созданию благоприятных условий для роста крупных кристаллов.
4. Вести осаждение из горячего раствора горячим же раствором осадителя. При нагревании увеличивается растворимость мелких кристаллов и за их счёт образуются крупные кристаллы.
5. В некоторых случаях на отдельных стадиях процесса осаждения необходимо добавлять вещества, повышающие растворимость формирующегося осадка.

Соблюдение перечисленных условий осаждения даёт возможность получать кристаллические осадки высокого качества. Для уменьшения явления окклюзии следует прибавлять осадитель медленно, по каплям, так, чтобы в момент образования кристаллов не было избытка посторонних ионов в растворе. Избыток осаждающего иона следует прибавлять по окончании осаждения.

При образовании кристаллических осадков для полного выделения веществ из раствора требуется некоторое время. После прибавления избытка реактива осадку дают возможность созреть.

При осаждении аморфных осадков необходимо вести осаждение из горячего раствора и в присутствии коагулирующего электролита. Это осаждение проводят из концентрированных растворов. При этом осадки хорошо свёртываются, их легче отфильтровать и промывать. К раствору с осадком по окончании осаждения приливают большой объём (до 100 мл) воды и смесь перемешивают. Происходит нарушение адсорбционного равновесия.

Осадок не рекомендуется оставлять в соприкосновении с раствором длительное время.

2.3.2.2. Выбор промывной жидкости для промывания осадков

Жидкость для промывания выбирают в зависимости от свойств осадка. Обычно применяют дистиллированную воду, к которой прибавляют небольшое количество веществ, понижающих растворимость осадка и препятствующих пептизации.

Однако эти вещества должны легко удаляться из осадка при подготовке его к взвешиванию. При выборе промывной жидкости учитываются растворимость осадка, возможность гидролиза при промывании и склонность осадка к пептизации. Чтобы уменьшить потери при промывании осадка за счёт растворимости, в промывную жидкость вводят электролит, имеющий общий ион с осадком.

По правилу ПР присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка. Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз, или неводным растворителем (часто спиртом), а склонные к пептизации осадки – раствором соли аммония или другого подходящего электролита. Аморфные осадки промывают разбавленными растворами электролитов (например NH_4NO_3), избыток которых улетучивается при прокаливании осадка.

2.3.2.3. Соосаждение

1. Образование осадка в растворе осложняется протеканием различных сопутствующих процессов, называемых соосаждением, т.е. сопряжённым осаждением. Соосаждение обуславливается склонностью некоторых соединений, хорошо растворимых в данном растворителе осаждаться во время образования осадка совместно с выпадающими в осадок малорастворимыми соединениями. Большое значение имеет взаимодействие ионов в растворе с поверхностью уже образовавшегося осадка и ряд других процессов, не учитываемых правилом ПР.

Соосаждение может быть объяснено различными явлениями:

- 1) образованием химических соединений между осаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями;
- 2) образованием смешанных кристаллов, состоящих из основного соединения и примесей, кристаллизующихся в одной и той же кристаллической форме;
- 3) окклюзией, т.е. захватом образующимся осадком растворимых в данной среде примесей, что наблюдается при быстром росте кристаллических осадков;
- 4) переходом примесей в осадок после его образования при стоянии (адсорбцией).

Чем больше поверхность, тем сильнее адсорбция примесей, тем больше загрязнение осадка.

2. Во многих случаях требуется определить в различных природных и технических объектах химические элементы при их содержании $\leq 10^{-5} \dots 10^{-6} \%$. Эти элементы предварительно концентрируют. Одним из наиболее простых и эффективных способов концентрирования является соосаждение. В анализируемый раствор специально вносят небольшое количество постороннего вещества (катиона или аниона) и осаждают его соответствующим реактивом в виде малорастворимого соединения. На осадке (коллекторе) в процессе его образования соосаждаются (концентрируются) следы определяемых ионов. Коллектор, как показывает опыт, тем полнее адсорбирует ионы, чем меньше их концентрация.

Метод соосаждения на коллекторе широко применяется в аналитической практике.

Соосадителями могут быть неорганические, органические и смешанные соединения (фосфат железа (III), гидроксид алюминия, метиловый фиолетовый, метиловый оранжевый, нафталин- α -сульфоокис-лота и др.).

2.3.3. Объёмные (титриметрические) методы анализа. Основные понятия

При титриметрических (объёмных) методах количество исследуемого вещества определяют по объёму (массе) раствора реактива, израсходованного в реакции с данным соединением, т.е. измерение массы (взвешивание) заменяют измерением объёма. При этом к раствору исследуемого вещества или части раствора (аликвоте) постепенно прибавляют раствор точно известной концентрации до тех пор, пока вещества не прореагируют полностью. Этот процесс называют **титрованием**. Момент полного связывания исследуемого соединения – **точку эквивалентности** (ТЭ) – находят, например, по изменению окраски раствора, или по каким-либо другим признакам.

Титрант – раствор, которым титруют и который имеет определенную концентрацию, – называется стандартным (титрованным). Концентрацию его обычно выражают в единицах эквивалентности (н) или Т, г/см³, а также Т_{А/В}, г/см³.

Аликвотная доля (аликвота) – это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа (V_А, см³), которую отбирают пипеткой.

Конечная точка титрования (КТТ) – момент или точка титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, окраска) претерпевает заметное изменение. КТТ более или менее соответствует ТЭ, но чаще всего не совпадает с ней.

Стандартизация – процесс нахождения концентрации титранта (чаще всего при титровании им первичного стандарта).

Основными преимуществами методов титриметрии перед гравиметрическим методом являются экспрессность, простота, доступность и возможность автоматизации. Однако по точности титриметрические методы уступают гравиметрическим.

Довольно часто применяют реакции кислотно-основного титрования (нейтрализации), а также реакции, продуктом которых является малорастворимое соединение (осадительное титрование). Более важны для аналитической практики окислительно-восстановительные реакции (ред-окс-реакции). Быстро развиваются комплексонометрические методы титрования, в основу которых положены реакции комплексообразования.

Для вычислений в титриметрическом анализе используют формулы, представленные в табл. 2.1.

Исходные величины	Определение методом		Выражение нормальности (н) и титра (Т)
	отдельных навесок	пипетирования	
Определение содержания вещества А, г			
1. Прямое титрование			
Нормальность, молярность стандартного раствора (н _В , с _В)	$m = \frac{n_B V_B \Theta_A}{1000}$ (2.2)	$m = \frac{n_B V_B \Theta_A}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_A}$ (2.3)	$n_B = \frac{T_B \cdot 1000}{\Theta_B}$ (2.4) $n_B = \frac{n_A V_A}{V_B}$ (2.5)
Титр стандартного раствора (Т _В)	$m = \frac{\Theta_A T_B V_B}{\Theta_B}$ (2.6)	$m = \frac{\Theta_A T_B V_B}{\Theta_B} \cdot \frac{V_K}{V_A}$ (2.7)	$T_B = \frac{n_B \Theta_B}{1000}$ (2.8)
Титр стандартного раствора по определяемому веществу (Т _{В/А})	$m = T_{B/A} V_B$ (2.9)	$m = T_{B/A} V_B \cdot \frac{V_K}{V_A}$ (2.10)	$T_{B/A} = \frac{T_B \Theta_A}{\Theta_B}$ (2.11)
2. Обратное титрование			
Нормальность стандартных растворов (н _{В1} ; н _{В2})	$m = \frac{(n_{B1} \cdot V_{B1} - n_{B2} \cdot V_{B2}) \Theta_A}{1000}$ (2.12)	$m = \frac{(n_{B1} V_{B1} - n_{B2} \cdot V_{B2}) \Theta_A}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_A}$ (2.13)	Если н _В = н _{В1} , то V _В - V _{В1} = V _{В2}
Титр стандартных растворов (Т _В ; Т _{В1})	$m = \left(\frac{T_B V_B}{\Theta_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\Theta_{B1}} \right) \Theta_A$ (2.14)	$m = \left(\frac{T_B V_B}{\Theta_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\Theta_{B1}} \right) \Theta_A \cdot \frac{V_K}{V_A}$ (2.15)	$n_{B1} = \frac{T_B \cdot 1000}{\Theta_{B1}}$ (2.16)
Определение содержания вещества А, (ω, %)			
	$\omega = \frac{m \cdot 100}{a}, \%$ (2.17)	$\omega = \frac{m \cdot 100}{a}, \%$ (2.18)	

Примечание. m – масса вещества А, г; Э – масса эквивалента, г/моль; V_к – общий объём раствора навески; V_А – объём аликвотной части; a – навеска вещества, г.

2.3.3.1. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

Реакция должна протекать по строго стехиометрическому уравнению. Побочные реакции должны быть исключены. Реакция должна протекать количественно, т.е. практически до конца (99,99 %), необратимо. Реакция должна протекать быстро. Иногда для ее ускорения растворы нагревают.

Реакция должна позволять точно и удобно определять (КТТ) вблизи точки эквивалентности (ТЭ).

2.3.3.2. Газовый объемный анализ

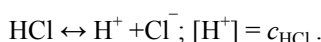
Основан на поглощении газов соответствующими поглотителями. Например, при анализе газовой смеси, состоящей из $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}$, диоксид углерода поглощают раствором KOH или NaOH , оксид углерода (II) – аммиачным раствором Cu_2Cl_2 , кислород – раствором пирогаллола, непредельные углеводороды – серной кислотой. При этом содержание определяемого компонента вычисляют на основании уменьшения объема оставшейся газовой смеси или падения давления.

К химическим методам газового анализа относят также *газоволюмометрический метод*, основанный на определении содержания того или иного вещества по количеству выделившегося газа при взаимодействии определяемого вещества с реактивом. Например, для определения содержания углерода навеску сплава сжигают, образующийся CO_2 поглощают раствором KOH или NaOH и содержание углерода определяют по уменьшению объема газовой смеси.

3. Кислотно-основное титрование (методы нейтрализации)

3.1. РАСЧЁТ pH В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

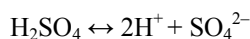
Для сильных электролитов, степень электролитической диссоциации которых $> 30\%$, а константа диссоциации $K_d > 10^{-2}$ (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и т.д.):



Например. 0,01 М раствор HCl :

$$[\text{HCl}] = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3; [\text{H}^+] = 10^{-2}; \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2;$$

0,02 М раствор H_2SO_4 :

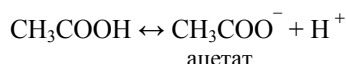


$$[\text{H}^+] = 2 \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg 4 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 4 = 2 - 0,6 = 1,4.$$

Для слабых кислот ($K_k < 10^{-2}$).

Например. Уксусная кислота (CH_3COOH), $K_k = 1,8 \cdot 10^{-5}$



$$K_k = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Так как

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+], \quad K_k = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k c_k}. \quad (3.1)$$

Для слабых оснований ($K_o < 10^{-2}$):



$$K_o = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

Так как $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, то

$$K_o = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_o}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_o c_o}. \quad (3.2)$$

Для буферных растворов:

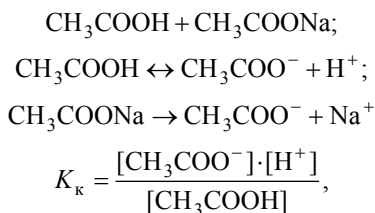
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (ацетатна буферная смесь); $\text{pH} < 7$;

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (аммиачна буферная смесь); $\text{pH} > 7$

Растворы, содержащие слабую кислоту (основание) и её соль и оказывающие буферное действие называются **буферными**. Эти растворы сохраняют неизменным значение pH при умеренном разбавлении и при добавлении к ним небольших количеств кислот или щелочей. Это свойство называется **буферным действием**. Буферное действие не безгранично и оно зависит от качественного и количественного состава буферного раствора.

Буферная ёмкость – это предельное количество кислоты или щелочи определённой концентрации (молярной, нормальной), которое можно добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы значение pH его изменилось только на единицу.

Расчёт pH рассмотрим на примере ацетатной буферной смеси:



так как $[\text{CH}_3\text{COONa}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{соли}}$, то $K_{\text{к}} = \frac{c_{\text{с}} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$;

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к}} \cdot \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}}. \quad (3.3)$$

Пример 3.1. Определите pH формиатного буферного раствора, содержащего 0,01 М растворы HCOOH и HCOONa, ($K_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$).

Используя формулу (3.3), получим

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-4};$$

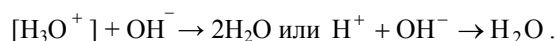
$$\text{pH} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 1,8 = 4 - 0,26 = 3,74.$$

Для аммиачной буферной смеси ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), получим

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{о}} \frac{c_{\text{о}}}{c_{\text{с}}}. \quad (3.4)$$

3.2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Основное уравнение процесса нейтрализации – взаимодействие



гидроксоний

Титранты – HCl, H₂SO₄ для определения щелочных компонентов, NaOH, KOH для определения кислотных компонентов. Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому их концентрацию определяют по первичным стандартам.

Первичные стандартные вещества должны удовлетворять следующим основным требованиям: высокая чистота (х.ч. или ч.д.а.); устойчивость на воздухе; отсутствие гигроскопической влаги (должны быть негигроскопичны); большая молярная масса эквивалента (что уменьшает ошибку взвешивания); доступность; отсутствие токсичности. В качестве таких выступают: бура Na₂B₄O₇ · 10H₂O, Na₂CO₃ (б/в) H₂C₂O₄ · 2H₂O. Сами титранты – вторичные стандарты.

Методы нейтрализации позволяют определять кислоты, гидроксиды, соли, гидролизующиеся по катиону (аниону), и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и гидроксидами, а также различные смеси.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде **кривой титрования**, изображающей изменение pH титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора кислоты или щелочи. На основании кривых титрования проводят выбор индикатора, что является самым важным в методе нейтрализации.

Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1-2 капли которого добавляют в титруемый раствор перед титрованием.

Резкое изменение pH вблизи ТЭ называется **скачком титрования**.

3.3. ИНДИКАТОРЫ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Индикаторы – это сложные органические кислоты или гидроксиды, при диссоциации которых происходит изменение структуры их молекул, т.е. появление или исчезновение хромофорных групп.

Область значений pH, в которой индикатор изменяет свою окраску, называется **интервалом перехода** индикатора. Его можно рассчитать по формуле

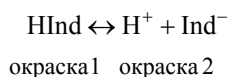
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{инд}} \pm 1.$$

Для фенолфталеина ($K_{\text{д}} = 10^{-9}$) интервал перехода будет равен

$$pH_1 = 9 + 1 = 10; \quad pH_2 = 9 - 1 = 8.$$

Вместо интервала перехода окраски индикатора пользуются также *показателем титрования индикатора* (pT). pT – это оптимальное значение pH титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования. Значения величины pT приблизительно совпадают со значениями величин $pK_{инд}$.

Практически индикаторы применяли давно, но первая попытка в объяснении их действия была сделана в 1894 г. Оствальдом, создавшим так называемую *ионную теорию*. Согласно этой теории индикаторы имеют различную окраску в молекулярном и ионном состояниях:



При изменении $[H^+]$ равновесие смещается ($<[H^+] \rightarrow; >[H^+] \leftarrow$).

Так как интервал перехода индикаторов зависит от pK , то чем более сильная кислота $HInd$, тем в более кислой области находится интервал перехода индикатора (см. табл. 3.1).

3.1. Интервалы перехода некоторых индикаторов

Индикатор	pT	Интервал перехода, pH	Окраска в средах			$pK_{инд}$
			нейтральная	кислая	щелочная	
Лакмус	7	$\leq 5,0 \dots 8,0$	фиолетовый	красный	синий	–
Фенолфталеин	9	$8,0 \dots 10,0$	бесцветный	бесцветный	малиновый	9,2
Метилоранж	4	$3,1 \dots 4,4$	оранжевый	красный	жёлтый	3,7
Метиловый красный	5	$4,4 \dots 6,2$	красный	красный	жёлтый	5,1

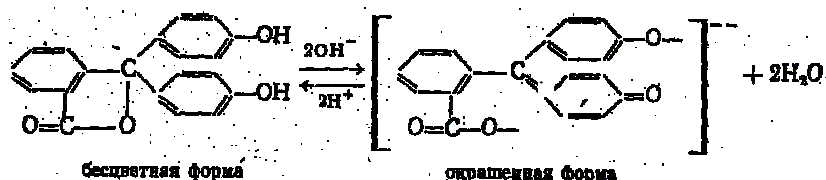
Согласно *хромофорной теории (Ганч)*, изменение окраски индикаторов связано с обратимой перегруппировкой атомов в молекуле органического соединения. Такая обратимая перегруппировка в органической химии называется *таутомерией*. Если в результате таутомерного изменения строения в молекуле органического соединения появляются особые группировки, называемые *хромофорами*, то органическое вещество приобретает окраску. Когда таутомерное превращение ведёт к изменению строения хромофора – окраска изменяется; если же после перегруппировки молекула не содержит более хромофора – окраска исчезнет.

Группы атомов, которые содержат одну или несколько кратных связей, вызывающие избирательное поглощение электромагнитных колебаний в УФ области называются *хромофорами*. В роли хромофорных групп могут выступать группировки атомов и связей, как $-N=N-$, $=C=S$, $-N=O$, хиноидные структуры и т.д.

Согласно *ионно-хромофорной теории*, изменение окраски индикаторов обусловлено переходом из ионной формы в молекулярную и, наоборот, сопровождающегося изменением структуры индикаторов.

Таким образом, один и тот же индикатор может существовать в двух формах с разным строением молекул, причем эти формы могут переходить одна в другую, и в растворе между ними устанавливается равновесие.

В качестве примера можно рассмотреть структурные изменения в молекуле типичного кислотно-основного индикатора – фенолфталеина под действием растворов щелочей и кислот (при различных значениях pH). Реакция, в результате которой благодаря таутомерной перестройке структуры молекулы фенолфталеина в ней возникает хромофорная группировка, обуславливающая появление окраски, протекает согласно следующему уравнению:



В щелочной среде образуется динатриевая соль, имеющая хиноидное строение, что вызывает окраску индикатора.

Смещение равновесия между таутомерными формами происходит постепенно. Поэтому и цвет индикатора изменяется не сразу, а переходя через смешанную окраску к цвету анионов. Практически, когда частиц окрашенной формы меньше 10 %, их цвет не обнаруживается. Окраска становится наиболее резкой, когда окрашенных частиц более 90 %.

3.3.1. Выбор индикатора

1. Интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования или хотя бы частично касаться точки эквивалентности.
2. Индикатора надо добавлять мало, так как, являясь протолитом, он взаимодействует с определяемым веществом или титрантом.
3. Практически всегда имеет место ошибка, связанная с несовпадением точки эквивалентности с конечной точкой титрования.
4. Индикаторная ошибка титрования должна быть незначительной.
5. Чем меньше скачок титрования, тем труднее выбрать индикатор.

3.4. Титрование сильной кислоты сильным основанием

Предположим, что для титрования взято 100 см³ 0,1 н раствора HCl, который титруется 0,1 н раствором NaOH (табл. 3.2). Эквивалентный объём раствора NaOH (V_3) = 100 см³.

3.2. Результаты расчётов значений pH при титровании HCl раствором NaOH

% нейтрализации (объём раствора NaOH, см ³)	Объём раствора HCl (до т.э.) или NaOH (после т.э.), см ³	[H ⁺], моль/дм ³	pH
90,0	10,0	$\frac{10^{-1} \cdot 10}{190} = 5,3 \cdot 10^{-3}$	2,28
99,0	1,0	$\frac{10^{-1} \cdot 1,0}{199} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
99,9	0,1	$\frac{10^{-1} \cdot 0,1}{199,9} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	4,30
100,0	0,0	10^{-7}	7,00
100,1	0,1	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 0,1}{200,1} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	pOH = 4,30 pH = 9,70
101,0	1,0	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 1,0}{201} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	pOH = 3,30 pH = 10,70
110,0	10,0	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 10}{210} = 4,8 \cdot 10^{-3}$	pOH = 2,30 pH = 11,70

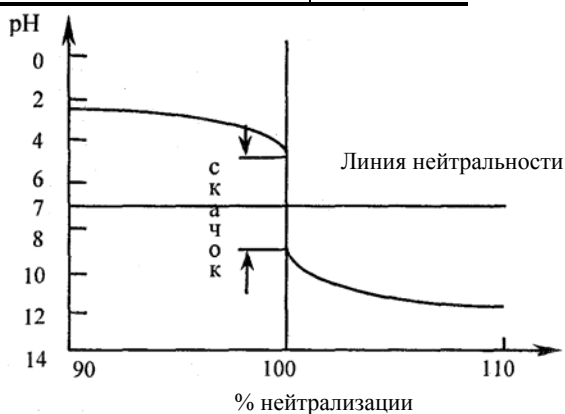


Рис. 3.1. Кривая титрования HCl раствором NaOH

На основании этих данных строят кривую титрования HCl раствором NaOH (рис. 3.1).

АНАЛИЗ КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ:

1. В начале титрования и после точки эквивалентности pH изменяется медленно, а в ТЭ — быстро.
2. Скачок титрования — (4,3...9,7). Следовательно, титрование сильной кислоты раствором сильной щелочи возможно проводить в присутствии метилоранжа, метилового красного и фенолфталеина.

3.С повышением концентрации титруемого и стандартного растворов увеличивается скачок титрования. Чем выше температура титруемого раствора, тем меньше скачок титрования.

Практически, концентрация титранта, как правило, превышает концентрацию исследуемого вещества в 10 и более раз. Рассмотрим примеры таких определений.

Пример 3.2. 100 см³ 0,02 н раствора HCl титруют 0,2 н раствором NaOH. Вычислите pH растворов в процессе титрования (см. табл. 3.3). $V_0 = 10$ мл (по формуле (2.5)).

На основании этих данных постройте кривую титрования. Скачок титрования – (4,74...9,26).

3.3. Результаты расчетов значений pH при титровании

% нейтрализации (объем раствора NaOH, см ³)	Объем раствора HCl (до т.э.) или NaOH (после т.э.), см ³	[H ⁺], моль/дм ³	pH
0	100	$2 \cdot 10^{-2}$	1,70
90,0 (9,00)	10,0	$\frac{10,0 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{109} = 1,8 \cdot 10^{-3}$	2,74
99,0 (9,90)	1,0	$\frac{1,0 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{109,9} = 1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
99,9 (9,99)	0,1	$\frac{0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{109,99} = 1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
100,0 (10,00)	0,0	10^{-7}	7,00
100,1 (10,01)	0,01	$[\text{OH}^-] = \frac{0,01 \cdot 0,2}{110,01} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ pOH = 4,74	9,26
101,0 (10,10)	0,1	$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 0,2}{110,1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ pOH = 4,74	10,26
110,0 (11,00)	1,0	$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 0,2}{111} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ pOH = 4,74	11,26

3.5. ТИТРОВАНИЕ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Предположим, что для титрования взято 100 см³ 0,1 н раствора CH₃COOH, который титруется 0,1 н раствором NaOH. $V_0 = 100$ см³.

Расчёт [H⁺] и pH в процессе титрования:

До начала титрования расчёт pH проводят по формуле (3.1)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} c_{\text{к}}},$$

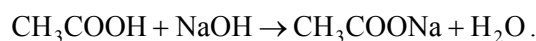
где $K_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $c_{\text{к}} = 0,1$ моль/дм³.

Подставляя эти величины в формулу (3.1), получим

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль-ион/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg 1,34 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,34 = 3 - 0,12 = 2,88.$$

Если прилить к титруемой уксусной кислоте 50; 90; 99,9 см³ 0,1 н раствора NaOH, то наряду со свободной CH₃COOH в растворе появится продукт нейтрализации уксусной кислоты – ацетат натрия. Уксусная кислота с её солью образует буферный раствор:



Во всех промежуточных точках титрования, предшествующих точке эквивалентности, расчет [H⁺] проводят по формуле (3.3):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к}} \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}},$$

где $c_{\text{с}}$ – концентрация соли, которую рассчитывают по формуле

$$c_{\text{с}} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{общ}}}. \quad (3.5)$$

При добавлении 50,0 см³ раствора NaOH, используя формулы (3.3) и (3.5), получим

$$c_{\text{к}} = \frac{50 \cdot 0,1}{150} = \frac{5}{150}; \quad c_{\text{с}} = \frac{50 \cdot 0,1}{150} = \frac{5}{150};$$

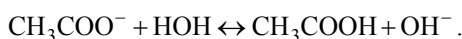
$$[\text{H}^+] = K_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 5 - \lg 1,8 = 4,74.$$

При добавлении 90 см³ раствора NaOH, получим

$$c_{\text{к}} = \frac{10 \cdot 0,1}{190} = \frac{1}{190}; \quad c_{\text{с}} = \frac{90 \cdot 0,1}{190} = \frac{9}{190};$$

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{190} \cdot \frac{9}{190} = 2,0 \cdot 10^{-6}; \quad \text{pH} = 5,69 \text{ и т.д.}$$

В точке эквивалентности образуется CH_3COONa – соль, гидролизующаяся по аниону OH^- :



Чем слабее кислота, тем больше равновесие смещается в сторону прямой реакции. Следовательно, $[\text{OH}^-]$ в растворе определяется способностью к диссоциации слабой кислоты, т.е. значением её константы диссоциации:

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (3.6)$$

В это выражение не входит интересующая величина $[\text{OH}^-]$. Для вывода формулы разделим почленно выражение ионного произведения воды

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3.7)$$

на эту величину и получим

$$\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{к}}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]},$$

или, сократив $[\text{H}^+]$ в числителе и знаменателе, получим

$$\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{к}}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{г}}. \quad (3.8)$$

Эта константа характеризует способность соли гидролизаться.

Из уравнения гидролиза следует, что

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]; \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{с}}.$$

Тогда

$$\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{к}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{с}}},$$

или

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}} c_{\text{с}}}{K_{\text{к}}}}. \quad (3.9)$$

После точки эквивалентности среда щелочная

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}}.$$

Результаты титрования CH_3COOH раствором NaOH представлены в табл. 3.4.

На основании этих данных строят кривую титрования CH_3COOH раствором NaOH (рис. 3.2).

3.4. Результаты расчётов значений pH при титровании CH_3COOH раствором NaOH

Объём NaOH , см^3	$[\text{H}^+]$, моль/ дм^3	pH
50,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
90,0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,69
99,9	$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
100,0	$1,9 \cdot 10^{-9}$	8,72
100,1	10^{-10}	10,00
101,0	10^{-11}	11,00
110,0	10^{-12}	12,00

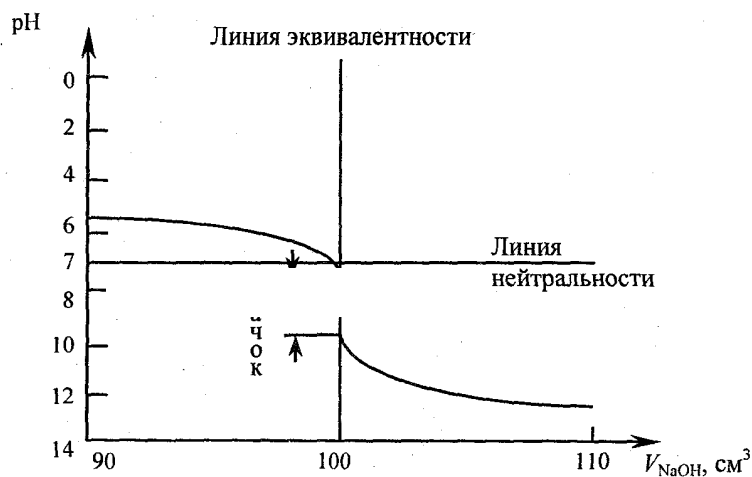


Рис. 3.2. Кривая титрования CH_3COOH раствором NaOH

Анализ кривой титрования:

- ТЭ находится в щелочной среде $\text{pH} = 8,72$;
- исходная точка титрования находится в менее кислой среде, чем при титровании сильной кислоты;
- скачок титрования невелик (7,74...10,00); при титровании следует использовать в качестве индикатора фенолфталеин;
- кривая несимметрична по отношению к линии нейтральности.

Величина скачка титрования зависит от концентрации и температуры, а также константы диссоциации кислоты. Если $K_a < 10^{-7}$, вообще эту кислоту оттитровать раствором щелочи нельзя, так как почти нет скачка титрования.

3.6. Титрование слабого основания сильной кислотой

Исходный раствор NH_3 в H_2O имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$). При титровании образуется буферная смесь $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. В точке эквивалентности соль NH_4Cl гидролизуется по катиону, в растворе накапливаются $[\text{H}^+]$ -ионы.

Рассмотрим пример титрования 20 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора NH_3 $0,1 \text{ н}$ раствором HCl . Исходный раствор – слабое основание, для которого $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_0}$ и $\text{pH} = 11,12$.

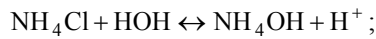
До точки эквивалентности расчет pOH и pH проводят по формуле (3.4):

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_0}{c_c},$$

тогда

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}. \quad (3.10)$$

В точке эквивалентности расчет $[\text{H}^+]$ ведут по формуле для солей, гидролизующихся по аниону:



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c_c}{K_o}}. \quad (3.11)$$

После точки эквивалентности среда кислая, что обусловлено избытком титранта HCl.

Результаты титрования представлены в табл. 3.5.

Соответствующая кривая представлена на рис. 3.3.

3.5. Результаты расчётов значений pH растворов при титровании NH₄OH раствором HCl

Прибавлено HCl, см ³	[H ⁺], моль-ион/дм ³	pH
0	$7,54 \cdot 10^{-12}$	11,12
15,0	$1,70 \cdot 10^{-9}$	8,77
19,0	$1,08 \cdot 10^{-8}$	7,97
19,9	$1,13 \cdot 10^{-7}$	6,95
20,0	$5,33 \cdot 10^{-6}$	5,27
20,1	$2,49 \cdot 10^{-4}$	3,60
21,0	$2,44 \cdot 10^{-3}$	2,61
25,0	$1,11 \cdot 10^{-2}$	1,95

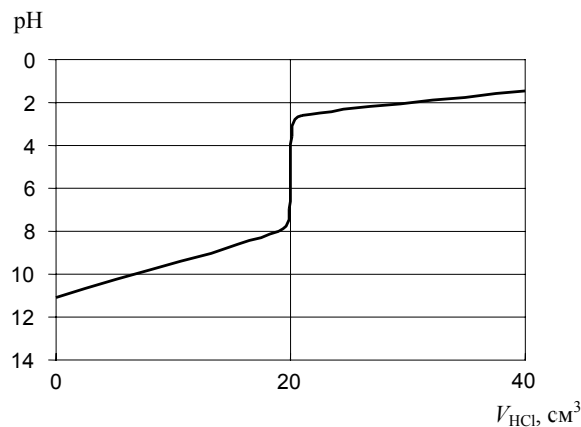
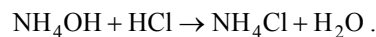


Рис. 3.3. Кривая титрования слабого основания (0,1 н NH₃) сильной кислотой (0,1 н HCl)

Таким образом, характерные признаки кривой титрования слабого основания сильной кислотой следующие:

- исходная точка лежит в слабощелочной среде;
- точка эквивалентности лежит в слабокислой среде;
- средняя часть кривой пологая вследствие буферного действия иона NH₄⁺;
- скачок титрования небольшой – приблизительно между pH = 4 и pH = 7.

Пример 3.3. Рассчитайте величину скачка титрования 50 см³ 0,2 М раствора аммиака 0,2 М раствором HCl ($K_o = 1,8 \cdot 10^{-5}$):



Эквивалентный объём находят по формуле (2.5):

$$V_3 = \frac{50 \cdot 0,2}{0,2} = 50 \text{ см}^3.$$

Используя формулу (3.11), рассчитаем [H⁺] и pH раствора в точке эквивалентности:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c_c}{K_o}};$$

$$c_c = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,2 \cdot 50}{100} = 0,1 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 7,48 \cdot 10^{-6}; \quad \text{pH} = 6 - \lg 7,48 = 5,13.$$

По формуле (3.4) рассчитаем pH, когда оттитровано 49,9 см³ NH₄OH:

$$[\text{OH}^-] = K_o \frac{c_o}{c_c} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2 \cdot 0,1}{99,9}}{\frac{0,2 \cdot 49,9}{99,9}} = 3,6 \cdot 10^{-8}; \quad \text{pOH} = 7,44;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 6,56.$$

Рассчитаем pH, когда оттитровано 50,1 см³ NH₄OH:

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} = \frac{0,2 \cdot 0,1}{100,1} = 2 \cdot 10^{-4}; \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3,70.$$

Скачок титрования составляет (3,70...6,56).

3.7. Ошибки кислотно-основного титрования

Результаты определения содержания какого-либо компонента при проведении количественного анализа всегда отличаются от его истинного значения. Эти ошибки могут быть как случайными, так и систематическими и имеют различную природу.

1. *Субъективные ошибки* обусловлены несовершенством измерительных приборов и глаза, неточностью взвешивания. Для уменьшения этих ошибок следует пользоваться градуированной измерительной посудой (бюретки, пипетки, мерные колбы и т.д.). Расход титранта в бюретке должен быть не менее 15...25 см³.

2. *Индикаторные ошибки*. Иногда индикаторную ошибку титрования называют просто ошибкой титрования, т.е. величина, найденная в конечной точке, за вычетом величины, отвечающей точке эквивалентности. Такое определение универсально и справедливо для всех титриметрических методов. Эти ошибки обусловлены тем, что титрование должно быть закончено при pH = 7, а практически при использовании индикаторов оно заканчивается либо в кислой, либо в щелочной средах.

Водородная (протонная) ошибка титрования обусловлена недотитрованием сильной кислоты сильной щёлочью H_{нед}⁺ или перетитрованием сильного основания сильной кислотой H_{пер}⁺. Эта ошибка обусловлена присутствием H⁺-ионов в конечной точке титрования. При титровании сильной кислоты (0,1 н HCl) сильным основанием (0,1 н NaOH) с метиловым оранжевым с pT = 4, титрование заканчивается при pH = 4 (в кислой среде). При начальном объёме V₁ и конечном объёме V₂

$$H_{\text{нед}}^+ \% = \frac{10^{-\text{pT}} V_2}{n V_1} \cdot 100 \% . \quad (3.12)$$

Гидроксильная ошибка обусловлена недотитрованием сильного основания сильной кислотой (отрицательная ошибка) или перетитрованием сильной кислоты сильным основанием (положительная ошибка).

Кислотная ошибка обусловлена присутствием в растворе недотитрованной слабой кислоты в КТТ

$$X_a = \frac{n' 100 \%}{n}, \quad (3.13)$$

где n' – количество недотитрованной слабой кислоты; n – общее количество кислоты в растворе. В упрощённых расчётах используют формулу

$$X_a = 10^{\text{p}K_k - \text{pT}} \cdot 100 \% , \quad (3.14)$$

где K_к = 10^{-pK_к}; pH в КТТ = pT.

Основная ошибка – обусловлена присутствием в растворе недотитрованного слабого основания в КТТ

$$X_b = \frac{n'_b 100 \%}{n_b}, \quad (3.15)$$

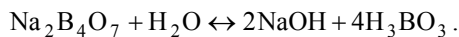
где n'_b – количество недотитрованного слабого основания; n_b – общее количество слабого основания. Приближённая формула для расчёта основной ошибки

$$X_B = 10^{pK_0 + pT^{-14}} \cdot 100 \% . \quad (3.16)$$

Другие ошибки. Индикатор, являясь амфолитом, реагирует с исследуемым веществом или титрантом, что зависит от его концентрации и pH раствора. Для учёта подобных ошибок проводят контрольный (холостой опыт).

3.8. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПО МЕТОДУ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

В качестве установочных веществ используют: для кислот – Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Чаще всего применяют тетраборат натрия (буру), который гидролизуется по схеме



Образующийся NaOH титруют кислотой:



В ходе титрования равновесие реакции гидролиза смещается вправо, и все новые количества NaOH поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует. Из суммарного уравнения реакции



следует, что в результате реакции в растворе накапливается слабая кислота H_3BO_3 и pH раствора в точке эквивалентности меньше 7. Поэтому в качестве индикатора при титровании используют метиловый оранжевый или метиловый красный.

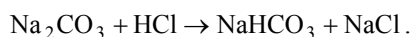
Тетраборат натрия должен быть свежеперекристаллизованным и отвечать формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна $381,4 / 2 = 190,7$ г/моль (381,4 г/моль – молярная масса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Для щелочей в качестве установочных веществ (первичных стандартов) применяют слабые органические кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – щавелевая кислота; $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ – янтарная кислота; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – бензойная кислота. Это – твёрдые и негигроскопические вещества.

3.8.1. Прямое титрование

Применяют для определения кислот, гидроксидов (сильных и слабых), солей и их смесей, жесткости (временной) воды, кислотности и щёлочности различных природных объектов.

Пример 3.4. Титрование соли сильного основания и слабой кислоты Na_2CO_3 (100 мл, 0,1 моль/дм³) раствором HCl (0,1 моль/дм³).

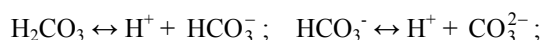
Первая стадия:



Расчёт pH в точке эквивалентности в этом случае проводят по формуле

$$[\text{H}^+] \cong \sqrt{K_1 K_2} , \quad (3.17)$$

где K_1, K_2 – константы диссоциации H_2CO_3 по первой и второй ступеням:



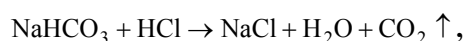
$$K_1 = 4,13 \cdot 10^{-7} ; \quad K_2 = 4,70 \cdot 10^{-11} ;$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,13 \cdot 10^{-7} \cdot 4,70 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{19,4 \cdot 10^{-18}} = 4,4 \cdot 10^{-9} ;$$

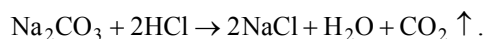
$$\text{pH} = -\lg 4,4 \cdot 10^{-9} = 9 - \lg 4,4 = 9 - 0,65 = 8,35 .$$

Титрование проводят в присутствии фенолфталеина. Масса эквивалента $\text{Na}_2\text{CO}_3 = M = 106$ г/моль.

Вторая стадия:



или



В этом случае pH в точке эквивалентности вычисляют как для слабых одноосновных кислот по формуле (3.1):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c_k} .$$

Так как $[\text{HCl}] = 0,1$ моль/дм³, то концентрация образующегося H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) будет в два раза меньше, т.е. $c_k = 0,05$ моль/дм³ и

$$[H^+] = \sqrt{4,13 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{2,065 \cdot 10^{-8}} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ моль-ион/дм}^3;$$

$$pH = 4 - \lg 1,44 = 4 - 0,16 = 3,84.$$

Эквивалентная точка в этом случае может быть зафиксирована с использованием метилоранжа. Масса эквивалента

$$Na_2CO_3 = \frac{M}{2} = 53 \text{ г/моль}.$$

Кривая титрования представлена на рис. 3.4.

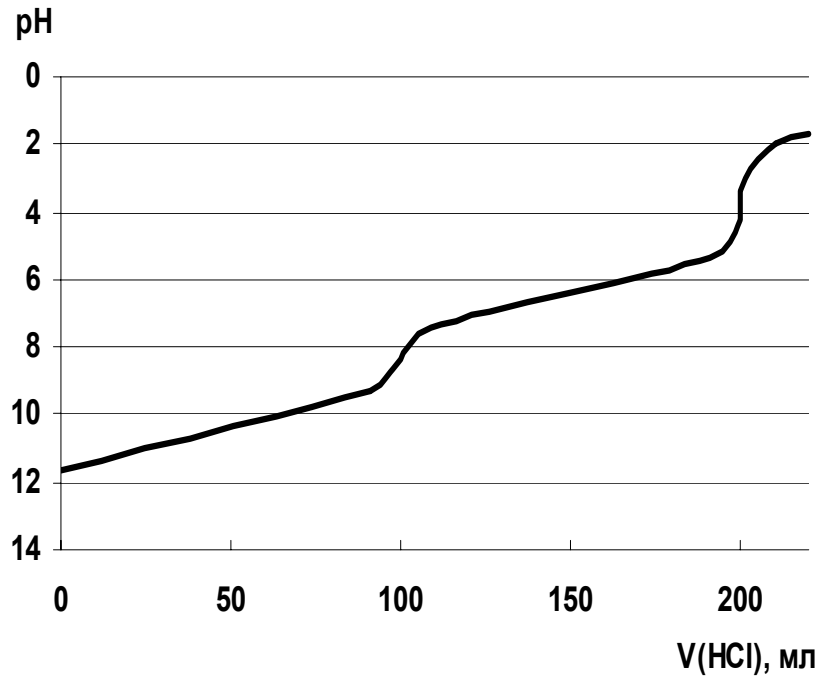
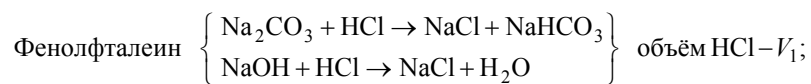
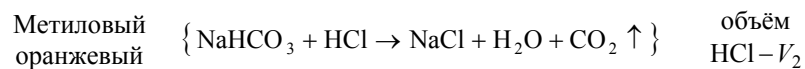


Рис. 3.4. Кривая титрования Na_2CO_3 раствором HCl

Пример 3.5. Титрование смеси Na_2CO_3 и $NaOH$.



$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{4,13 \cdot 10^{-7} \cdot 4,70 \cdot 10^{-11}}; \quad pH = 8,35.$$



$$[H^+] = \sqrt{K_1 c}; \quad pH = 3,85.$$

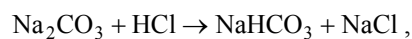
Расчёт содержания Na_2CO_3 и $NaOH$ при титровании методом пипетирования проводят по формулам:

$$m_{Na_2CO_3} = \frac{n_{HCl} 2(V_2 - V_1) \cdot 53}{1000} \frac{V_K}{V_A}; \quad (3.18)$$

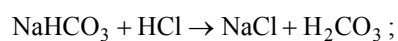
$$m_{NaOH} = \frac{n_{HCl} (2V_1 - V_2) \cdot 40}{1000} \frac{V_K}{V_A}. \quad (3.19)$$

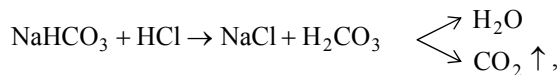
Пример 3.6. Анализ смеси $Na_2CO_3 + NaHCO_3$.

При нейтрализации смеси карбоната и гидрокарбоната сначала протекает реакция



затем протекает вторая реакция:





т.е. гидрокарбонат превратится в угольную кислоту.

После завершения первой реакции pH раствора будет равен 8,31 (в этот момент раствор содержит только NaHCO_3). При этом будет истрачена только половина кислоты, эквивалентная всему количеству Na_2CO_3 . Эту точку практически можно определить, проведя титрование в присутствии фенолфталеина V_1 .

В момент окончания второй реакции гидрокарбонат превратится в H_2CO_3 и pH раствора будет равен 3,84, на что укажет изменение цвета метилового оранжевого. К этому времени будет оттитрован весь NaHCO_3 как образовавшийся из Na_2CO_3 , так и находившийся ранее в смеси. Следовательно, объём кислоты, израсходованный на дотитрование раствора с метиловым оранжевым, эквивалентен второй половине карбоната и всему гидрокарбонату V_2 .

При титровании возможны пять случаев.

1. Объёмы 0,1 н раствора кислоты, израсходованные на титрование с фенолфталеином V_ϕ и метиловым оранжевым $V_{\text{м.о.}}$, равны. В этом случае в анализируемом растворе имеется только Na_2CO_3 . Это объясняется тем, что в присутствии фенолфталеина Na_2CO_3 оттитровывается только "наполовину", т.е. до NaHCO_3 , а с метиловым оранжевым оттитровывается уже образовавшийся NaHCO_3 (вторая половина Na_2CO_3 , превращенного в NaHCO_3).

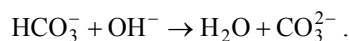
2. Объём 0,1 н раствора кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином, больше объёма кислоты, израсходованной на титрование с метиловым оранжевым. В этом случае в анализируемом растворе содержится наряду с Na_2CO_3 и NaOH . Это объясняется тем, что в присутствии фенолфталеина оттитровывается не только половина Na_2CO_3 , но и NaOH .

3. Объём 0,1 н раствора кислоты, израсходованной на титрование с метиловым оранжевым, больше объёма кислоты, расходуемой при титровании с фенолфталеином. В этом случае в анализируемом растворе находится смесь Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Это объясняется тем, что в присутствии метилового оранжевого оттитровывается не только вторая половина Na_2CO_3 , но и NaHCO_3 , присутствовавший в исходном растворе.

4. Объём 0,1 н раствора кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, равен нулю, а с метиловым оранжевым он больше нуля. В этом случае в анализируемом растворе имеется только NaHCO_3 , не титруемый в присутствии фенолфталеина.

5. Объём 0,1 н раствора кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, больше нуля, а с метиловым оранжевым равен нулю. В этом случае анализируемый раствор содержит только NaOH , который полностью оттитровывается в присутствии фенолфталеина.

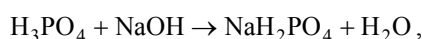
Следовательно, при титровании щелочных растворов, содержащих гидроокись, карбонат и гидрокарбонат натрия, в исследуемом растворе могут быть: Na_2CO_3 , $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, NaHCO_3 либо же NaOH . Аналогичные варианты могут иметь место и для таких же соединений калия. Случая титрования, соответствующего содержанию тройной смеси $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, практически не может быть, так как сильные щелочи нейтрализуют гидрокарбонаты:



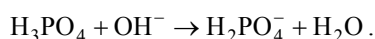
Пример 3.7. Определение содержания фосфорной кислоты.

Определение её основано на титровании стандартным раствором едкого натра. Первая константа диссоциации H_3PO_4 достаточно большая ($K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$, $pK = 1,96$), поэтому фосфорную кислоту можно титровать в присутствии метилового оранжевого.

При титровании в присутствии метилового оранжевого фосфорная кислота титруется как одноосновная кислота ($pH_1 = 4,32$):

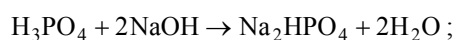


или

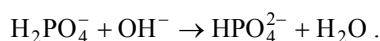


Масса эквивалента фосфорной кислоты в этом случае равна молярной массе (98 г/моль).

Вторая константа диссоциации H_3PO_4 мала, она в 100 раз меньше константы диссоциации уксусной кислоты ($K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$; $pK = 6,7$). Поэтому фосфорную кислоту как двухосновную кислоту можно титровать в присутствии фенолфталеина ($pH_2 = 9,1$):

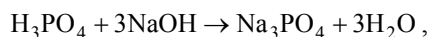


или

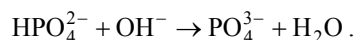


В этом случае масса эквивалента фосфорной кислоты равна половине её молярной массы (49 г/моль).

Третья константа диссоциации H_3PO_4 очень мала ($K_3 = 3,6 \cdot 10^{-12}$; $\text{p}K = 11,44$). Поэтому оказывается невозможным оттитровать в водном растворе H_3PO_4 как трехосновную кислоту, согласно уравнению



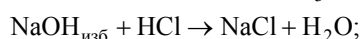
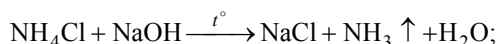
или



На кривой титрования обнаруживаются два скачка титрования.

3.8.2. Обратное титрование

Обратное титрование используют для определения солей аммония. Определение основано на титровании раствором HCl избытка раствора щёлочи, которую добавляют к соли аммония, разлагаемой при кипячении щелочного раствора с образованием NH_3 :

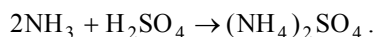


$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl})$$

где n – число моль-эквивалентов.

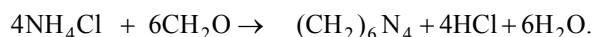
3.8.3. Определение содержания азота по Кьельдалю

Реакции кислотно-основного взаимодействия используют при определении содержания азота в различных объектах как неорганического, так и органического происхождения по Кьельдалю. Для этого анализируемую пробу подвергают обработке серной кислотой при кипячении $\cong 1$ час. При этом азот органического вещества превращается в NH_4^+ , для определения которого реакцию смесь подщелачивают. Выделившийся аммиак перегоняют в избыток кислоты, который потом обратно титруют стандартным раствором щелочи:



3.8.4. Метод титрования заместителя

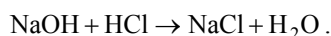
Определение солей аммония основано на реакциях:



формальдегид уротропин

Выделяющуюся при этом HCl титруют стандартным раствором NaOH :

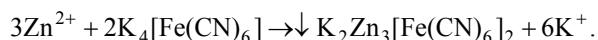
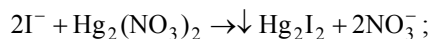
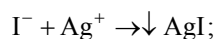
$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH});$$



4. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с анализируемым веществом малорастворимые соединения, называется осадительным титрованием.

Пример.



4.1. Растворимость и произведение растворимости

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия, так называемым *произведением растворимости* (ПР). ПР – постоянная величина, равная произведению активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.

Активность (a) – функция состояния вещества, являющаяся количественной характеристикой его реакционной способности в данных условиях:

$$a = f c, \quad (4.1)$$

где f – коэффициент активности, который учитывает межйонное взаимодействие и зависит от ионной силы раствора μ :

$$\mu = (1/2) \sum_i c_i Z_i^2, \quad (4.2)$$

где c_i – концентрация i -го иона в растворе; Z_i – заряд иона.

$$\lg f = -\frac{0,5Z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}. \quad (4.3)$$

В сильно разбавленных растворах $f = 1$ и $a = c$ (зависимость f от μ см. в табл. 4.1).

4.1. Значение коэффициента активности в зависимости от μ

Ионы	Значения f при μ					
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
Me^{1+}, An^{1-}	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
Me^{2+}, An^{2-}	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
Me^{3+}, An^{3-}	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04

Для $AgCl$ (насыщенный раствор) имеем

$$ПР = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] f_{Ag^+} f_{Cl^-}, \quad (4.4)$$

где a_{Ag^+} и a_{Cl^-} – активности соответствующих ионов; $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ – равновесные концентрации тех же ионов, моль/дм³; f_{Ag^+} и f_{Cl^-} – коэффициенты активности ионов.

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов малы и мало отличаются от активности ионов, коэффициенты активности близки к единице, следовательно, ПР ($AgCl$) можно записать в виде следующего выражения

$$ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

В общем виде для малорастворимого электролита A_aB_b

$$ПР_{A_aB_b} = [A]^a [B]^b. \quad (4.5)$$

Величины ПР даны в справочных таблицах.

Для сравнения растворимости осадков пользуются не величинами ПР, а растворимостью, которая равна равновесной концентрации ионов в растворе над осадком.

Для электролитов типа АВ растворимость

$$S, \text{ моль/дм}^3 = \sqrt{ПР}. \quad (4.6)$$

Растворимость малорастворимого соединения состава A_aB_b равна

$$S = a^{a+b} \sqrt{\frac{ПР_{A_aB_b}}{a^a b^b}}. \quad (4.7)$$

Пример 4.1. Оцените растворимость соединений, исходя из величин: $ПР_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$; $ПР_{CaSO_4} = 9 \cdot 10^{-6}$.

Поскольку эти соединения в насыщенном водном растворе диссоциируют на 2 иона, то менее растворим $CaCO_3$, так как его ПР значительно меньше $ПР_{CaSO_4}$.

4.2. Требования, предъявляемые к реакциям осаждения в осадительном титровании

1. Анализируемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакцию осаждения с титрантом.
2. Реакции осаждения должны протекать строго стехиометрически; побочные реакции и реакции соосаждения исключаются.
3. Реакция должна протекать практически до конца (99,99 %); осадительное титрование следует применять, если ПР:
 - бинарного осадка состава $KtAn < 10^{-8}$;
 - осадка состава Kt_2An и $KtAn_2 < 10^{-12}$.
4. Реакция должна протекать быстро, при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.

4.3. Условия образования и растворения осадков

Осадок выпадает из пересыщенного раствора, т.е. если произведение концентраций ионов, способных образовывать малорастворимое вещество, больше величины ПР данного вещества.

Если же произведение концентраций ионов меньше величины ПР, то осадок не образуется, а при внесении в такой раствор твёрдого вещества будет наблюдаться его растворение.

4.4. Влияние различных факторов на растворимость осадков

Пользуясь величинами ПР, можно рассчитать растворимость осадков малорастворимых соединений в присутствии одноимённых ионов. Увеличение концентрации этих ионов в растворе может быть обусловлено добавлением избытка осадителя. Как правило, действие одноименного иона выражается в резком понижении растворимости.

Так, растворимость $AgCl$ при избытке Cl^- – ионов составит

$$S = \frac{ПР_{AgCl}}{[Cl^-]_{изб}}. \quad (4.8)$$

На растворимость малорастворимых соединений оказывают влияние соли, не имеющие одноимённых ионов; причём растворимость повышается с увеличением концентрации другой соли. Этот так называемый солевой эффект связан с увеличением ионной силы раствора вследствие введения в него других ионов. Это влияние будет различным и будет зависеть от природы добавленной соли, так как ионная сила зависит от величины зарядов ионов.

4.5. Последовательность образования осадков малорастворимых соединений

Если в растворе содержится ряд ионов, способных образовывать малорастворимые соединения с одним и тем же ионом-осадителем, то последовательность выпадения осадков связана с их ПР. Первым выпадает в осадок вещество с меньшим значением ПР.

Например, если в растворе присутствуют Cl^- , Br^- , I^- -ионы, то при осаждении их в виде галогенидов серебра первым осаждается иодид, затем бромид и, наконец, хлорид серебра. Это определяется простым сопоставлением значений ПР этих соединений:

$$ПР_{AgCl} = 1,70 \cdot 10^{-10}; \quad ПР_{AgBr} = 7,7 \cdot 10^{-13}; \quad ПР_{AgI} = 1,50 \cdot 10^{-16}.$$

Пример 4.2. По величине $ПР_{AgCl} = 10^{-10}$ определите растворимость (моль/дм³ и г/дм³) этого соединения: а) в воде; б) в 0,001 М растворе NaCl.

а) $S = \sqrt{ПР} = 10^{-5}$ моль/дм³;

$$M_{AgCl} = 143,5 \text{ г/моль}; \quad S = 10^{-5} \cdot 143,5 = 1,435 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3;$$

б) $S = \frac{ПР}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7}$ моль/дм³.

4.6. Классификация методов осадительного титрования

Методы осадительного титрования классифицируют по типу титранта:

- AgNO_3 – аргентометрия;
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – меркурометрия;
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – меркуриметрия;
- H_2SO_4 – сульфатометрия;
- BaCl_2 – бариметрия и т.д.

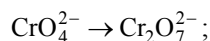
4.7. АРГЕНТОМЕТРИЯ

Титрант – стандартный раствор AgNO_3 . Метод используют в анализе фармпрепаратов – NaCl , NaBr , NaI , KBr , KI , спиртовых растворов I_2 , галогенсодержащих органических веществ, барбитуратов – производных диоксопиримидона и т.д. При этом образуются малорастворимые соли серебра.

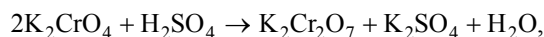
В аргентометрии используют различные методы:

1. **Метод Жозефа Луи Гей-Люссака** (1778–1850) – метод равного помутнения. В настоящее время не применяется, так как большая субъективная ошибка.

2. **Метод Карла Фридриха Мора** (1806–1879) – прямое титрование. Титрование галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-) проводят стандартным раствором AgNO_3 в присутствии осадительного индикатора K_2CrO_4 при $\text{pH} = 6,5 \dots 10,3$, так как в кислой среде



желтый оранжевый

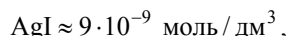


а в сильнощелочной среде титрование невозможно, так как

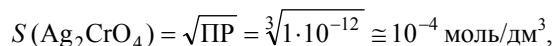


коричневый

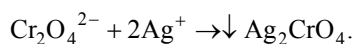
Так как растворимость галогенидов серебра



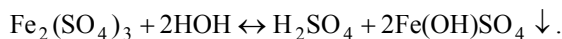
исходя из соответствующих значений ПР, а растворимость



то сначала осаждаются I^- -ионы, и лишь после из осаждения образуется оранжево-красный осадок Ag_2CrO_4 . Точку эквивалентности наблюдают по образованию красного окрашивания, вызываемого образованием Ag_2CrO_4 .

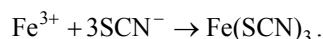


3. **Метод Фольгарда** – обратное титрование. Используют два стандартных раствора: AgNO_3 и NH_4SCN . Титрование проводят в присутствии Fe^{3+} -ионов в кислой среде ($\text{pH} < 1$) для предотвращения гидролиза соли железа(III), используемой в качестве так называемого металлохромного индикатора ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ – железоаммонийные квасцы). Продукты гидролиза этой соли слабо опалесцируют, образуя муть:



К анализируемому раствору, содержащему I^- -ионы, добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 , который потом оттитровывают стандартным раствором NH_4SCN в присутствии Fe^{3+} -ионов. До точки эквивалентности протекает реакция $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \downarrow \text{AgI}$.

После точки эквивалентности лишняя капля NH_4SCN вызывает появление кроваво-красного окрашивания $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:



4. **Метод Казимира Фаянса** (1887–1975). Основан на применении так называемых адсорбционных индикаторов – органических веществ, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его, а до точки эквивалентности не адсорбируются (флуоресцеин).

Наиболее широкое применение нашел метод Мора.

4.8. МЕРКУРИМЕТРИЯ

В основе метода – реакция образования малорастворимого Hg_2Cl_2 . Индикатор – дифенилкарбазон, образующий с $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осадок синего цвета.

Меркуриметрия и меркурометрия применяются редко вследствие ядовитости солей ртути (I) и (II).

4.9. КРИВЫЕ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

100 см³ 0,1 н раствора NaCl + 0,1 н раствора AgNO₃ → ↓ AgCl.

В исходном растворе $p\text{Cl}^- = 1$, так как $[\text{Cl}^-] = 10^{-1}$. Расчет $p\text{Cl}^-$ в процессе титрования представлен в табл. 4.2.

4.2. Расчет $p\text{Cl}^-$ при титровании NaCl раствором AgNO₃

$V_{\text{AgNO}_3}, \text{ см}^3$	$[\text{Cl}^-], \text{ моль-ион/дм}^3$	$p\text{Cl}^-$
50	$\frac{50 \cdot 0,1}{150} = 3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48
90	$\frac{10 \cdot 0,1}{190} = 5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28
99	$\frac{1,0 \cdot 0,1}{199} = 5 \cdot 10^{-4}$	3,30
99,9	$\frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5}$	4,30
100	Образуется AgCl, ПР которого равно $1,7 \cdot 10^{-10}$, $[\text{Cl}^-] = 1,30 \cdot 10^{-5}$	4,88
100,1	Избыток Ag^+ , растворимость AgCl уменьшается по формуле (4.8) $[\text{Ag}^+] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5,00 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}} = 3,4 \cdot 10^{-6}$	5,46
101	$[\text{Ag}^+] = \frac{1,0 \cdot 0,1}{201} = 4,98 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Cl}^-] = 3,4 \cdot 10^{-7}$	6,46

Расчет $[\text{Cl}^-]$ до точки эквивалентности проводят по формуле (4.9).

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{общ}}}, \quad (4.9)$$

где C_{NaCl} и V_{NaCl} – концентрация и объём раствора NaCl в данный момент титрования.

В точке эквивалентности $[\text{Cl}^-]$ будет определяться величиной ПР_{AgCl}, т.е. $[\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}$.

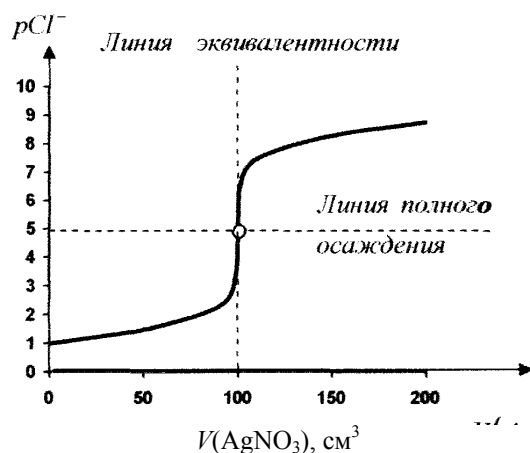
осле точки эквивалентности $[\text{Cl}^-]$ находят по формуле

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]}, \quad (4.10)$$

а концентрацию $[\text{Ag}^+]$ по формуле (4.11):

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3(\text{избыток})}}{V_{\text{общ}}}. \quad (4.11)$$

На основании этих данных строят кривую осадительного титрования (рис. 4.1).



Расчитанная кривая несколько отличается от реальной кривой осадительного титрования в силу допущений, принятых при расчётах (например, из-за пренебрежения растворимостью осадка вблизи точки эквивалентности и изменением ионной силы раствора). Однако, соответствующие различия между расчитанной и реальной кривой осадительного титрования незначительны и не принципиальны; расчитанная кривая титрования в целом правильно отражает характер реальной кривой титрования.

Пример 4.3. Рассчитайте $p\text{Cl}^-$ при титровании 100 см^3 $0,01 \text{ н}$ раствора NaCl $0,1 \text{ н}$ раствором AgNO_3 в точках, когда оттитровано:

а) 60% ; б) $99,5\%$.

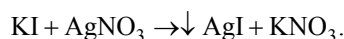
а) $V_3 = 10 \text{ см}^3$.

Прибавлено $6,0 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3 . Осталось в растворе $\text{NaCl} - 40 \text{ см}^3$. Общий объем раствора составит $100 + 6 = 106 \text{ см}^3$.

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,01 \cdot 40}{106} = 3,8 \cdot 10^{-3}; \quad p\text{Cl}^- = 2,42.$$

б)
$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,01 \cdot 0,5}{109,95} = 4,54 \cdot 10^{-5}; \quad p\text{Cl}^- = 4,35.$$

Пример 4.4. Рассчитайте $p\text{I}^-$ при титровании 100 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора KI $0,1 \text{ н}$ раствором AgNO_3 в точках, когда оттитровано: а) 90% ; б) 100% ; в) 102% .



По формуле (2.5)

$$n_2 = n_1 \frac{V_1}{V_2},$$

находим эквивалентный объем AgNO_3 :

$$V_3 = 100 \text{ см}^3.$$

а) Прибавлено 90 см^3 раствора AgNO_3 . В растворе осталось $\text{KI} - 10 \text{ см}^3$. Общий объем раствора составит $100 + 90 = 190 \text{ см}^3$.

$$[\text{I}^-] = \frac{10 \cdot 0,1}{190} = 5,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3;$$

$$p\text{I}^- = -\lg(5,26 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 5,26 = 2,28.$$

б) Прибавлено 100 см^3 раствора AgNO_3 . Общий объем раствора 200 см^3 . Образуется AgI , произведение растворимости которого равно 10^{-16} :

$$[\text{I}^-] = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8} \text{ моль/дм}^3;$$

$$p\text{I}^- = -\lg 10^{-8} = 8.$$

в) Прибавлено 102 см³ раствора AgNO₃. Общий объём раствора 202 см³. Образуется избыток Ag⁺, растворимость AgI уменьшается.

$$V_{\text{изб}}(\text{AgNO}_3) = 2 \text{ см}^3;$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{2 \cdot 0,1}{202} = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{I}^-] = \frac{10^{-16}}{9,9 \cdot 10^{-4}} = 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3;$$

$$p\Gamma^- = -\lg(0,1 \cdot 10^{-12}) = 12 - \lg 0,1 = 13.$$

Растворимость осадка, образующегося в процессе осадительного титрования, сильно влияет на величину скачка титрования. Чем ниже растворимость осадка (чем меньше его произведение растворимости), тем больше скачок на кривой.

Сравним, например, скачки на кривых осадительного титрования 0,1 моль/дм³ растворов KCl, KBr, KI раствором AgNO₃ той же концентрации. При титровании образуются осадки галогенидов серебра AgΓ (Γ – галогенид-ион) с различной растворимостью (табл. 4.3).

Рассчитанные величины скачка титрования увеличиваются при переходе от наиболее растворимого хлорида серебра к наименее растворимому иодиду серебра, что иллюстрируется кривыми титрования на рис. 4.2.

4.3. Растворимость галогенидов серебра

Реакция	ПР _{AgΓ}	pΓ ⁻ в ТЭ	Скачок ΔpΓ ⁻
Ag ⁺ + Cl ⁻ =↓ AgCl	1,78 · 10 ⁻¹⁰	4,875	-2
Ag ⁺ + Br ⁻ =↓ AgBr	5,3 · 10 ⁻¹³	6,14	-4
Ag ⁺ + I ⁻ =↓ AgI	8,3 · 10 ⁻¹⁷	8,04	-8

pΓ⁻

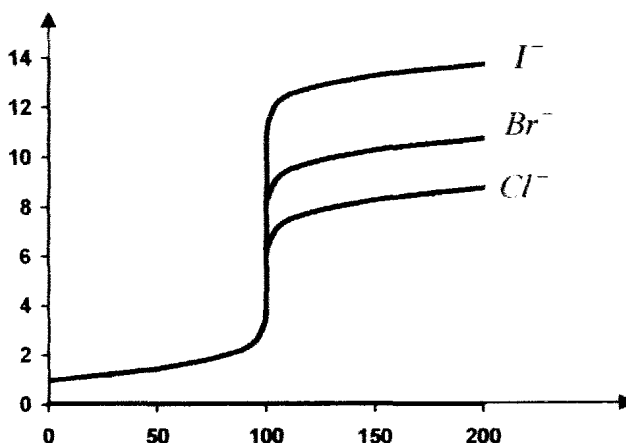


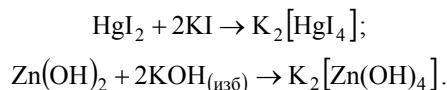
Рис. 4.2. Сравнение кривых титрования 0,1 н растворов KCl, KBr, KI 0,1 н раствором нитрата серебра

Анализ кривой титрования:

- Кривая симметрична относительно точки эквивалентности.
- Скачок титрования (≈ 3,8...6,2) зависит от:
 - концентрации реагентов: чем меньше концентрация, тем меньше скачок титрования;
 - растворимости осадка: чем меньше растворимость, тем больше скачок (у AgI больше, чем у AgCl);
 - температуры: чем больше температура, тем меньше скачок титрования, так как с повышением температуры растворимость, как правило, увеличивается.

5. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

С методами осаждения тесно связаны методы, основанные на реакциях комплексообразования, так как реакции осаждения часто сопровождаются реакциями комплексообразования и наоборот:



Основополагающими работами в этой области были работы Альфреда Вернера (1866–1919), Александра Абрамовича Гринберга (1898–1966), Л.А. Чугаева. Существенную роль в химии новых комплексонов сыграли исследования Н.М. Дятловой, В.Я. Темкиной, Н.Д. Колпаковой.

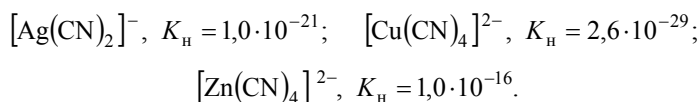
Комплексонометрическое титрование – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом, сопровождающийся образованием устойчивых внутрикомплексных (клетшевидных) солей. Метод применяют для определения катионов металлов-комплексообразователей.

Реакции, используемые в этом методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрическом анализе. Это значит, что реакции должны протекать быстро, строго стехиометрично; иметь характеристики, необходимые для обнаружения точки эквивалентности при помощи различных способов, должны протекать практически до конца, т.е. не меньше, чем на 99,99 %.

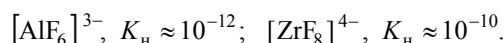
5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

Методы комплексонометрии классифицируют в зависимости от природы реагента или образующихся комплексов.

1. **Цианометрия** – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабодиссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих CN^- -группы в качестве лигандов. Например:



2. **Фторометрия** – метод основан на реакциях образования фторидных соединений металлов. Например:



3. **Комплексонометрия**, или комплексонометрическое титрование – метод, основанный на использовании реакций образования **комплексонатов** – комплексных соединений катионов металлов с комплексонами.

5.2. КОМПЛЕКСОНЫ

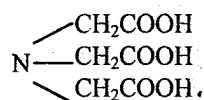
Впервые этот термин ввел в науку в 1945 г. Г. Шварценбах.

Большие потенциальные возможности комплексонометрического титрования были реализованы после того, как начали применять в качестве реагентов аминополикарбоновые кислоты, которые содержат донорные атомы азота и кислорода.

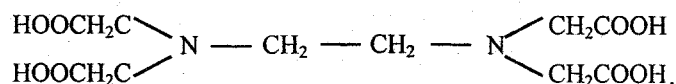
Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (клетшевидные, хелатные) соединения состава 1:1, называются **комплексонами**. Образующиеся при этом соединения называются **комплексонатами**.

Хорошо известными комплексонами являются производные аминокорбоновых кислот. Простейший из них – комплексон I.

Комплексон I – это трехосновная нитрилотриуксусная кислота (НТА):

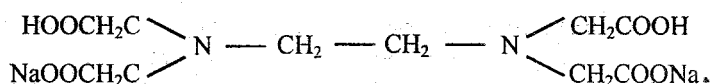


Наибольшее значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – **комплексон II**:



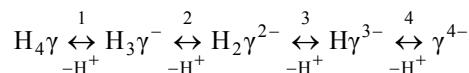
Этот реагент образует шестидентантный лиганд, поскольку он может координироваться с ионом металла двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп. Комплексон II – это четырехосновная кислота и обозначается обычно $\text{H}_4\gamma$, где γ^{4-} – этилендиаминтетраацетат-ион.

На практике применяют её двунариевую соль, **комплексон III**, или трилон Б:



5.3. ВЛИЯНИЕ pH НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Комплексоны диссоциируют по схеме:



$$K_1 = 10^{-2}; \quad K_2 = 2,2 \cdot 10^{-3}; \quad K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}; \quad K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}.$$

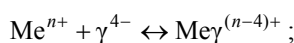
По этим константам можно рассчитать соотношение форм $\text{H}_4\gamma$ при любом выбранном значении pH. Зависимость величины α -мольной доли ионов γ^{4-} от pH представлена в табл. 5.1.

5.1. Зависимость α от pH

pH	1	3	5	7	9	11	13
α	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,85	1,0

С ростом pH [γ^{4-}] увеличивается. При $\text{pH} \geq 12$ $\text{H}_4\gamma$ присутствует в форме γ^{4-} .

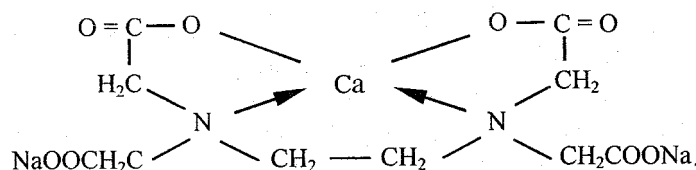
В общем виде реакцию комплексообразования можно записать так:



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Me}\gamma^{(n-4)+}]}{[\text{Me}^{n+}][\gamma^{4-}]}.$$

Реакции комплексонов с ионами металлов протекают в строго эквивалентных отношениях, что используется для количественного определения многих катионов (Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и т.д.).

Строение внутрикмплексной соли кальция можно представить следующим образом:



Образующиеся соединения отличаются достаточно малыми величинами K_{H} (например: для $\text{Ca}^{2+} - 10^{-10}$, $\text{Zn}^{2+} - 10^{-16}$, $\text{Fe}^{3+} - 10^{-25}$).

При этом устойчивость комплексонов щелочных металлов очень мала, а щелочноземельных металлов существенно меньше, чем переходных металлов. Чем выше заряд иона металла, тем более устойчивый образуется комплекс, т.е. соли Fe(III) образуют более устойчивые комплексоны, чем соли Fe(II). Устойчивость комплексов ЭДТА в растворах зависит от природы раствора, ионной силы, температуры, кислотности раствора и его химического состава.

В качестве титранта используют 0,05; 0,025 н растворы трилона Б. pH раствора регулируют буферными растворами ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

Прямое комплексонометрическое титрование применяют для определения содержания магния, кальция, цинка, свинца, висмута в лекарственных препаратах, для контроля жёсткости воды, при раздельном определении Ca^{2+} и Mg^{2+} в различных природных объектах, а также определения содержания никеля в легированных сплавах. Используя обратное титрование, можно определить не только Me^{n+} -ионы, но и анионы. Так, для определения содержания SO_4^{2-} -ионов можно использовать этот метод. К исследуемому раствору, содержащему SO_4^{2-} -ионы добавляют избыток стандартного раствора соли бария, который потом титруют стандартным раствором трилона Б.

5.4. МЕТАЛЛОХРОМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ (МЕТАЛЛОИНДИКАТОРЫ)

Металлоиндикаторы – это органические реагенты, обратимо изменяющие окраску под влиянием Me^{n+} -ионов. Индикаторы комплексонометрии также образуют с ионами внутрикмплексные соли, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивы по сравнению с комплексономатами ионов данного металла; причём цвет комплексонов должен отличаться от цвета свободного индикатора. Соотношение устойчивости

$$\frac{\text{Me}\gamma}{\text{Me Ind}} \geq 10^4.$$

В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром тёмно-синий, ки-

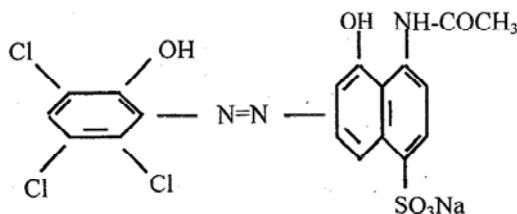
слотный хромоген чёрный специальный (эрихром чёрный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами внутрикомплексные соединения (Me Ind), окрашенные в вишнёво-красный цвет.

По ходу титрования образуются более устойчивые комплексоны металлов состава $Me\gamma^{(n-4)+}$.

Вблизи точки эквивалентности, когда оттитрованы все ионы металлов, трилон Б взаимодействует с комплексом Me Ind и разрушает его; раствор приобретает синюю окраску индикатора.

Кислотный хром тёмно-синий – 2-(2-оксифенилазо)-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота относится к группе азокрасителей.



Анион при $pH > 9,3$ в водном растворе окрашен в синий цвет, а комплексы с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} окрашены в красный цвет.

Мурексид – однозамещённая аммонийная соль пурпурной (5,5'-нитрилобарбитуровой) кислоты. Цвет раствора индикатора зависит от pH среды: при $pH > 10,3$ – лиловый (сине-фиолетовый). Комплексы катионов металлов с мурексидом окрашены в различные цвета. Например, Ca^{2+} – красного, Ni^{2+} – жёлтого цвета.

5.5. КРИВЫЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ. СКАЧОК ТИТРОВАНИЯ

В качестве примера рассмотрим титрование Ca^{2+} -ионов раствором ЭДТА при различных значениях pH. Зависимость $pCa^{2+} = -\lg[Ca^{2+}]$ от объёма титранта представлена на рис. 5.1.

Как видно из кривой титрования Ca^{2+} раствором ЭДТА при $pH = 6$ скачка практически нет. Скачок титрования увеличивается с ростом pH.

Зависимость скачка титрования от $K_{н}$ комплексоната (pK) и от природы Me^{n+} -ионов представлена на рис. 5.2 и 5.3.

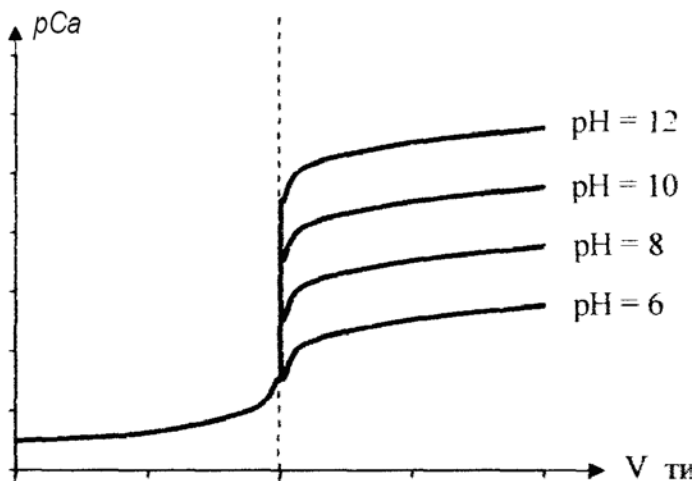


Рис. 5.1. Кривая титрования Ca^{2+} -ионов раствором ЭДТА при различных pH

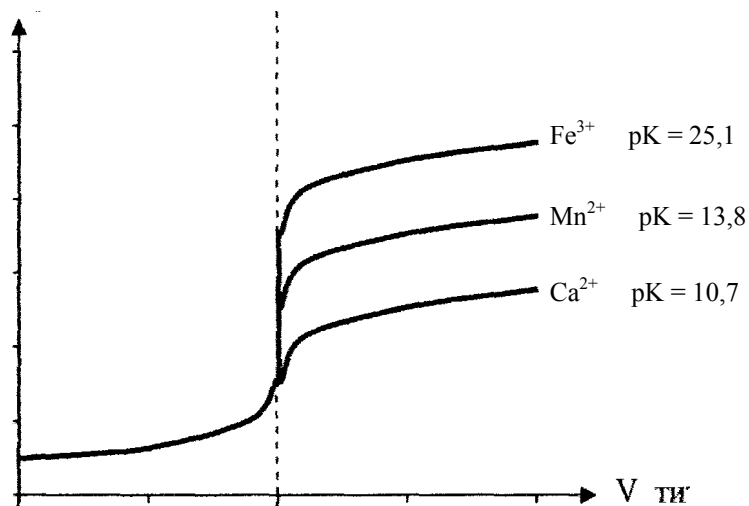


Рис. 5.2. Кривая титрования различных Me^{n+} -ионов раствором ЭДТА

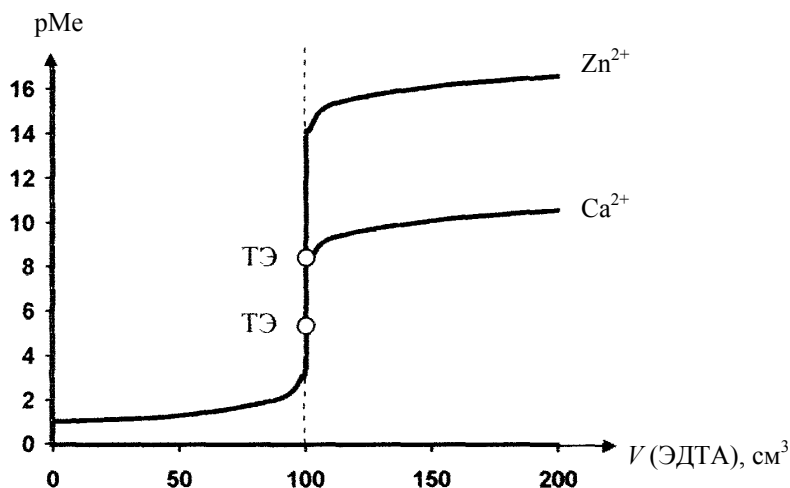


Рис. 5.3. Кривые комплексометрического титрования 100 $см^3$ 0,1 н растворов, содержащих катионы Ca^{2+} или Zn^{2+} 0,1 н раствором ЭДТА при $pH = 4$

Анализ кривых комплексометрического титрования:

- чем больше скачок титрования, тем увереннее можно фиксировать конечную точку титрования визуальным индикаторным методом;
- чем меньше K_n комплексоната металла, тем больше скачок титрования; для малоустойчивых комплексонатов щелочных металлов данный метод не применим;
- концентрация реагентов (титруемого катиона металла и титранта) существенно влияет на величину скачка титрования; он растёт с увеличением концентрации; при концентрации ионов металла $\leq 10^{-5}$ моль/ $дм^3$ скачок отсутствует;
- на скачок титрования резко влияет pH титруемого раствора: изменяя pH , можно определять отдельно смеси катионов различных металлов; например, при $pH = 2$ комплексометрически можно определить $Fe(III)$ и $Zr(IV)$ в присутствии Me^{2+} -ионов; этим методом, изменяя pH раствора, можно проводить раздельное определение Ca^{2+} -ионов и суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} -ионов (общей жёсткости воды).

6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ (RED-OX-) ТИТРОВАНИЕ

Методы окислительно-восстановительного (ОВ) титрования или red-ox-методы – это титриметрические методы, основанные на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Обычно их классифицируют следующим образом.

1. По характеру титранта:

- **оксидиметрические** – методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;
- **редуктометрические** – методы определения окислителя с применением титранта-восстановителя.

2. По природе реагента (титранта), взаимодействующего с определённым веществом:
- KMnO_4 – перманганатометрия;
 - KBrO_3 – броматометрия;
 - $\text{KI}, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – йодометрия;
 - I_2 – йодиметрия;
 - Br_2 – бромометрия;
 - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – цериметрия.

6.1. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования

Реакция должна протекать практически до конца. Окислительно-восстановительная реакция идёт тем полнее, чем больше константа равновесия, которая определяется соотношением

$$\lg K = \frac{n(E_1 - E_2)}{0,059}, \quad (6.1)$$

где E_1 и E_2 – стандартные ОВ потенциалы окислителя и восстановителя; n – число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю.

При значении $K \gg 10^8$ реакция протекает не менее, чем на 99,99 %.

Реакция должна протекать быстро. Для ускорения реакции растворы иногда нагревают или проводят титрование в присутствии катализатора.

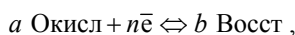
Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены.

Конечная точка титрования (КТТ) должна определяться точно и однозначно либо с индикаторами, либо без них.

В ОВ титровании применяется прямое, обратное и заместительное титрование.

6.2. УРАВНЕНИЕ ВАЛЬТЕРА НЕРНСТА (1864–1941)

Для обратимой ред-ок-системы, выражаемой уравнением



величина ОВ потенциала (E) определяется уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a}{[\text{Восст}]^b} \right), \quad (6.2)$$

где E – ОВ потенциал, В; E^0 – стандартный ОВ потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · град); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96 500 Кл; $[\text{Окисл}]$ – концентрация окисленной формы, моль/дм³; $[\text{Восст}]$ – концентрация восстановленной формы, моль/дм³.

Если в реакции принимают участие H^+ -ионы, то значение E зависит от $[\text{H}^+]$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right). \quad (6.3)$$

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от \ln к \lg , то при $T = 298 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) уравнение примет вид

$$E = E^0 + 0,059 \lg \left(\frac{[\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right). \quad (6.4)$$

Таким образом, потенциал ОВ системы зависит от природы реагирующих веществ (E^0), температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации H^+ -ионов (табл. 6.1).

При $25 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент $\frac{RT}{F} = 0,059$; при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ – 0,060, т.е. температура не очень сильно влияет на потенциал. Более существенное влияние температура оказывает на энергию активации, скорость и механизм ОВ реакции. Бывают реакции, когда H^+ -ионы в реакции не участвуют, а рН влияет на потенциал системы.

Помимо этих факторов существенное влияние на потенциал и направление окислительно-восстановительной реакции оказывает эффект комплексообразования и образование малорастворимых соединений.

6.1. Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем

Система	E^0 , В
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \downarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{MnO}_4^- + 1\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cu}^{2+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,16
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+0,68

Рассмотрим *эффект комплексообразования*.

Потенциал редокс-пары, например $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$, в отсутствие комплексообразования при 25 °С будет определяться уравнением (6.4).

При комплексообразовании с лигандом L активность иона M^{3+} уменьшается $\text{M}^{3+} + \text{L}^{z-} = \text{ML}^{3-z}$, и уравнение Вальтера Нернста примет выражение:

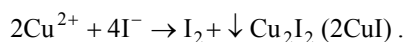
$$E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}} = E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0 - 0,059 \lg \left(\frac{1}{K_{\text{H}}} \right), \quad (6.5)$$

где K_{H} – константа нестойкости комплексного иона.

Добавление в ред-окс-систему комплексообразующих агентов, которые образуют с ионами окисленной и восстановленной формы комплексные соединения, отличающиеся малыми константами нестойкости, обуславливает уменьшение концентрации простых ионов окислителя или восстановителя. Если ионы окисленной формы закомплексованы сильнее, чем ионы восстановленной формы, то потенциал системы уменьшается, и наоборот.

Таким образом, комплексообразование, вызывая изменения концентрации свободных ионов окисленной или восстановленной форм, избирательно обуславливает изменение потенциалов ред-окс-систем.

Типичным примером влияния величины ПР образующегося малорастворимого соединения является реакция, которая используется для количественного определения Cu^{2+} -ионов;



Стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ составляет 0,159 В, а пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ равен 0,536 В. Сравнение этих цифр показывает, что ионы Cu^{2+} не могут окислить I^- в растворе. Однако, Cu^+ и I^- образуют малорастворимое соединение CuI , что резко снижает концентрацию ионов Cu^+ (произведение растворимости CuI равно $1,1 \cdot 10^{-12}$). Активность ионов Cu^+ становится равной

$$a_{\text{Cu}^+} = [\text{Cu}^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{CuI}}}{[\text{I}^-]}.$$

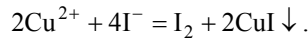
Уравнение Нернста примет выражение

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0,059 \lg \text{ПР}. \quad (6.6)$$

Численное значение $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0$ составляет

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = 0,159 + 0,059 \cdot 11,96 = 0,865 \text{ В}.$$

Это число намного превышает стандартный потенциал пары I_2/I^- , поэтому ионы Cu^{2+} легко окисляют иодид-ионы:



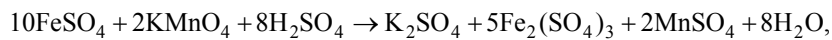
Новая ред-окс-пара Cu^{2+}/CuI обладает существенно иным потенциалом по сравнению с потенциалом пары Cu^{2+}/Cu^+ .

Таким образом, если окисленная форма образует малорастворимое соединение, то окислительно-восстановительный потенциал уменьшается и, если малорастворимое соединение образует восстановленная форма, то потенциал системы увеличивается.

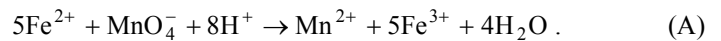
Окислитель – вещество с большим значением E^0 . Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию H^+ -ионов, можно изменить E в широких пределах, а, следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

6.3. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию



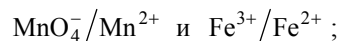
или в сокращённом ионно-молекулярном виде:



Рассчитаем

$$K_{MnO_4^-/Fe^{2+}} = \frac{[Mn^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-] \cdot [Fe^{2+}]^5 \cdot [H^+]^8}. \quad (6.7)$$

В реакции участвуют две пары:



$$E_1 = 1,51 \text{ В} \quad E_2 = 0,77 \text{ В},$$

$E_1 > E_2$, поэтому $KMnO_4$ – окислитель; $FeSO_4$ – восстановитель.

Для равновесной ОВ реакции имеем ΔG^0 – изменение свободной энергии

$$-\Delta G^0 = RT \ln K;$$

$$-\Delta G^0 = nF(E_1 - E_2),$$

или

$$RT \ln K = nF(E_1 - E_2);$$

$$\ln K = \frac{nF(E_1 - E_2)}{RT}. \quad (6.8)$$

Для данной реакции

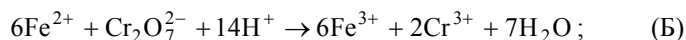
$$\ln K = \frac{5 \cdot (1,51 - 0,77)}{0,059} = 62,7$$

и константа равновесия

$$K_{MnO_4^-/Fe^{2+}} = 1,7 \cdot 10^{27}.$$

Эта константа показывает полноту протекания реакции. Чем она больше, тем полнее протекает реакция. Для того чтобы узнать пригодна та или иная ОВ реакция для количественных определений, следует рассчитать ее константу равновесия. Чем больше разность $E_1 - E_2$, тем энергичнее протекает реакция.

Пример.



$$\ln K = \frac{6 \cdot (1,33 - 0,77)}{0,059} = 57;$$

$$K \cong 5,7 \cdot 10^{24}.$$

Реакция (Б) протекает менее полно, чем реакция (А).

6.4. СОПРЯЖЁННЫЕ (ИНДУЦИРОВАННЫЕ) РЕАКЦИИ

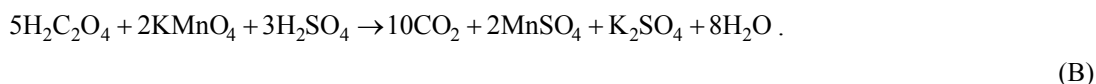
Прямой зависимости между полнотой протекания реакции и скоростью окислительно-восстановительной реакции нет. Последняя не зависит от величины E . Окислительно-восстановительная реакция протекает в несколько стадий и скорость её определяется самой медленной стадией.

При ОВ реакциях возможно образование катализатора в процессе протекания реакции. Это явление называется **автокатализом**.

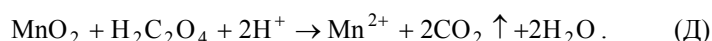
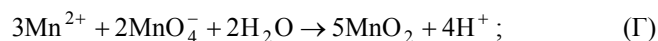
В результате многостадийного протекания ОВ реакций образуются неустойчивые промежуточные соединения.

Реакция, вызванная какой-либо другой реакцией, протекающей в том же растворе, называется **сопряженной** (индуцированной).

Так, реакция (В) сама по себе невозможна.



Однако KMnO_4 содержит примеси Mn^{2+} и MnO_2 , которые обуславливают реакции (Г) и (Д):



В результате реакция (В) ускоряется.

Вещество, участвующее в двух реакциях (В) и (Г), – KMnO_4 – называется **актором**. Вещество, непосредственно реагирующее с актором под влиянием **индуктора** (Mn^{2+}), называется **акцентром** ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Химизм сопряженных реакций, который изучал Николай Александрович Шиллов (1872–1930), очень сложен и не всегда точно установлен.

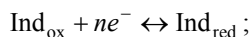
6.5. ИНДИКАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

В ряде случаев ОВ титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления-восстановления так называемые red–ox-индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от величины E . Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы.

В качестве стандартного раствора в перманганатометрии применяют раствор KMnO_4 , который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде $E = 1,51$ В.

Здесь индикатор – сам реактив, который в кислой среде обесцвечивается. В случае применения сильно разбавленных растворов или титрования окрашенных растворов в качестве индикатора используется дифениламин – ОВ индикатор.

Обратимые ОВ индикаторы – органические соединения, имеющие в окисленной и восстановленной форме различную окраску:



1 окраска 2 окраска

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}.$$

Изменение окраски индикатора зависит от соотношения концентрации Ind окисленной и восстановительной формы. Как и для кислотно-основных индикаторов человеческий глаз воспринимает окраску раствора той формы индикатора, концентрация которой приблизительно в 10 раз больше концентрации другой формы того же индикатора, т.е. при $[\text{Ind}_{\text{ox}}]/[\text{Ind}_{\text{red}}] = 10$ раствор принимает окраску окисленной формы и наоборот.

При $n = 1$ и отношении 10:1 или 1:10 интервал перехода индикатора рассчитывают по формуле

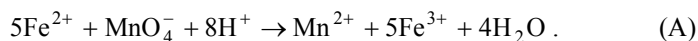
$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 \pm 0,059.$$

Другим примером обратимых ред-ок-индикаторов является свежеприготовленный раствор крахмала, который окрашивается в синий цвет в присутствии йода.

6.6. КРИВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Процесс окислительно-восстановительного титрования можно изобразить графически как изменение окислительно-восстановительного потенциала E раствора в процессе титрования.

Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению



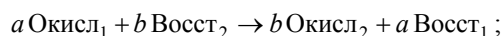
Предположим, что для титрования взято 100 см³ 0,1 н раствора соли Fe²⁺. В качестве титранта используем 0,1 н раствора KMnO₄. Эквивалентный объём KMnO₄ = 100 см³. Расчёт потенциала E (см. табл. 6.2).

1. В процессе титрования до точки эквивалентности по формуле (6.4)

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

где $E^0 = 0,77$ В.

2. В точке эквивалентности для уравнения (A)



$$E = \frac{(bE_1^0 + aE_2^0)}{(a + b)},$$

где $a = 5$; $b = 1$; $E_1 = 1,51$ В; $E_2 = 0,77$ В.

6.2. Титрование раствора Fe(II) раствором KMnO₄

Прибавлено KMnO ₄ , см ³	Соотношение концентраций	E , В
<i>До точки эквивалентности</i>		
90,0	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 90/10 \approx 10$	0,83
99,0	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 99/1 \approx 100$	0,89
99,9	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 99,9/0,1 \approx 1000$	0,94
100,0	$E = (5 \cdot 1,51 + 0,77)/(1 + 5)$	1,39
<i>После точки эквивалентности</i>		
100,1	$[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 0,1/100 = 0,001$	1,47
101,0	$[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 1,0/101 = 0,01$	1,49

3. После точки эквивалентности

$$E = (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 + (0,059/5) \cdot \lg ([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]),$$

так как $[\text{H}^+] = 1$ моль/дм³.

На основании этих данных строят кривую титрования (рис. 6.1).

Кривая так же, как и в методе нейтрализации имеет скачок титрования (скачок E). В отличие от метода нейтрализации здесь точка эквивалентности может быть расположена не в середине скачка. Скачок E в данном случае наблюдается в интервале значений E от 1,47 до 0,94 и равен 0,53 В.

При особо точных определениях необходимо учитывать процессы комплексообразования, осаждения, которые могут протекать в окислительно-восстановительных системах и оказывать влияние на окислительно-восстановительные потенциалы.

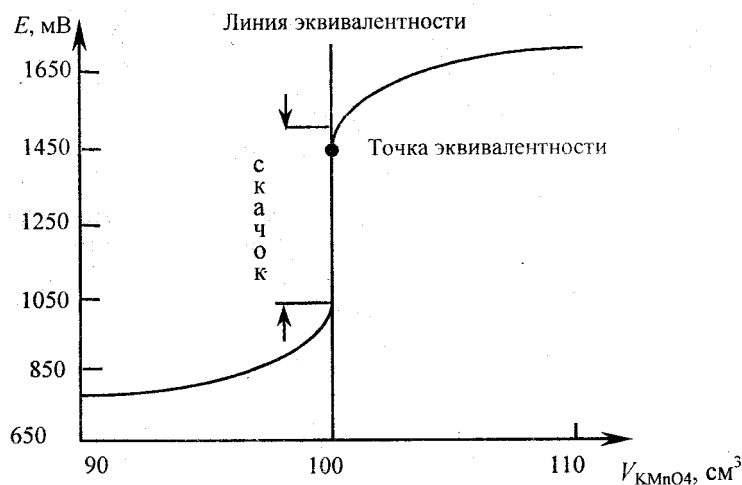
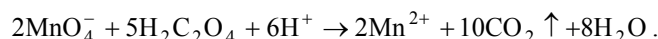


Рис. 6.1. Кривая титрования 0,1 н раствора FeSO₄ 0,1 н раствором KMnO₄

6.7. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Титрант – 0,1; 0,05 н раствор KMnO₄, стандартизацию раствора которого проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты H₂C₂O₄ · 2H₂O на основе реакции



Водные растворы KMnO₄ неустойчивы вследствие протекания реакции



Эта реакция ускоряется при действии света, поэтому раствор KMnO₄ хранят в склянках из темного стекла. Условия титрования: среда – сильно кислая (H₂SO₄), нагревание (60...80 °С), медленное титрование (особенно в начале), индикатор – титрант KMnO₄.

Для определения восстановителей применяют прямое титрование. Используя обратное титрование, определяют содержание окислителей.

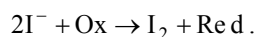
Перманганатометрия – один из самых распространённых методов ОВ титрования.

Достоинства метода: титрование проводится без индикатора, высокое значение ОВ потенциала в кислой среде (+1,51 В) позволяет определять большое количество веществ с меньшим значением E; доступность титранта.

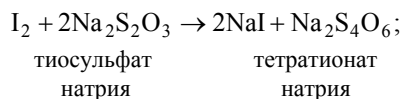
Недостатки метода: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении, необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей методикой.

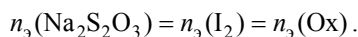
6.8. ЙОДОМЕТРИЯ

В основе метода реакция

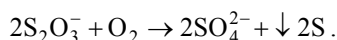
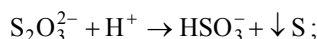


I⁻-ион – сильный восстановитель, однако растворы KI в качестве титрантов не применяются, так как они неустойчивы и окисляются на воздухе, поэтому обычно к анализируемому раствору окислителя добавляют избыток KI. I₂, выделяющийся в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия

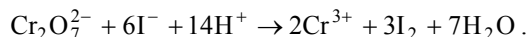




Титрант – стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 н; 0,05 н; 0,02 н). Готовить по точной навеске нельзя, так как при хранении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается. Растворы тиосульфата неустойчивы, так как происходят реакции на свету и в присутствии микроорганизмов:

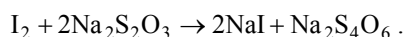
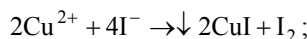


Стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят по стандартному раствору окислителя (KBrO_3 , чаще $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), используя метод обратного титрования. При этом протекают следующие реакции:



Выделившийся I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала – индикатора. Стандартный раствор хранят в склянках из темного стекла в темном месте.

Метод применяют для определения окислителей, таких как H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 , Cu(II) , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , I_2 и т.д. При определении Cu(II) протекают следующие реакции:



Так как $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ В}$; $E_0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$, то Cu^{2+} -ионы не должны окислять I^- -ионы. Однако в этой реакции образуется осадок CuI , вследствие чего $[\text{Cu}^{2+}]$ понижается, и реальный ОВ потенциал системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ возрастает до 0,865 В, равновесие смещается вправо и титрование становится возможным.

7. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа

"Создание нового прибора часто имеет не меньшее значение, чем крупное открытие. Работа по созданию новых приборов должна цениться не меньше, чем любое научное исследование".

Мстислав Всеволодович Келдыш (1911–1978)

Инструментальные методы анализа используют зависимость между физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Физические свойства измеряются с помощью приборов – "инструментов" – отсюда их название.

Достоинства этих методов:

- возможность автоматизации;
- низкий предел обнаружения ($1 \dots 10^{-9}$ мкг) и малая предельная концентрация до 10^{-12} г/мл;
- высокая чувствительность – величина тангенса угла наклона градуировочной кривой зависимости физического параметра (ось ординат) от концентрации (ось абсцисс). Чем больше тангенс угла, тем чувствительнее метод, т.е. для получения одинакового изменения физического свойства требуется меньшее изменение концентрации или количества определяемого вещества;

– высокая селективность;

– малая продолжительность.

Недостатки:

- воспроизводимость хуже классических методов;
- погрешности $\pm 5,0\%$ (в классических методах: $0,1 \dots 0,5\%$);
- сложность аппаратуры, её высокая стоимость.

7.1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физические методы анализа основаны на использовании зависимости физических свойств вещества от их химического состава. Наиболее распространены из них:

1. *Спектральный анализ*, основанный на исследовании спектров поглощения и испускания исследуемого вещества. Таким методом установлен состав Солнца и звезд.

По интенсивности характеристических спектральных линий судят о количественном составе (Бунзен и Кирхгоф, 1859).

Излучение света нагретыми твёрдыми телами можно наблюдать довольно часто. Когда нагревают кусок стали, то он вначале раскаляется и испускает красный свет; при более высокой температуре свечение становится белым. Этот белый свет состоит из всех цветов видимого спектра. Такое излучение называется непрерывным. Если нагревать кристаллы NaI, то они испускают желтый свет, т.е. в состав этого излучения входит лишь несколько характеристических типов излучения – Na⁺.

Природа излучения различна для различных веществ. Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбуждённого состояния в основное, т.е. в состояние с наименьшей энергией. Подобную линию называют резонансной.

Преимущества метода: низкий предел обнаружения (до 10⁻⁵ %), экспрессность, для анализа требуется небольшое количество вещества, возможность проведения анализа на расстоянии (натриевый пояс Земли на расстоянии 80 км от поверхности был обнаружен этим методом). Однако по точности он уступает классическим методам.

2. **Люминесцентный анализ** основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Зависимость впервые установил русский ученый Сергей Иванович Вавилов (1891–1951): молекула + $h\nu \rightarrow$ молекула* (возбужденное состояние).

Реакцию можно осуществить за счет: света – фотолюминесценция; рентгеновских лучей – рентгенолюминесценция; радиоактивного излучения – радиолюминесценция; химических реакций – хемилюминесценция. Методы, обладая очень низким пределом обнаружения (10⁻⁶...10⁻⁸ %, иногда до 10⁻⁹ %) оказались весьма эффективными при анализе редких и рассеянных элементов, высокочистых веществ (ИРЕА, Евгений Александрович Божевольнов, 1916–1975). Божевольнов говорил, что применять химические методы для анализа высокочистых веществ равносильно определению веса шерсти верблюда путем взвешивания его до и после стрижки.

3. **Рефрактометрия** – зависимость показателя преломления от концентрации. Преломление (рефракция) – изменение направления прямолинейного распространения при переходе из одной среды в другую, при этом происходит взаимодействие света со средой.

Рефрактометрия – измерение преломления света, которое оценивается величиной показателя преломления. Метод отличается простотой выполнения и обеспечивает точность до 10⁻³ %, поэтому находит широкое применение.

7.1. Физические свойства жира

Жир	Коэффициент преломления	Плотность, г/см ³
Подсолнечное масло	1,4748	0,919
Коровье масло	1,4605	0,920
Мargarин	1,4690	0,928
Арахисовое масло	1,4696	0,917

При определении содержания жиров в пищевых продуктах (зерно, зернобобовые и продукты их переработки, хлебо-булочные изделия и т.д.) применяют рефрактометрический метод. Метод основан на извлечении жира из навески изделия α -бромнафталином или α -хлорнафта-лином. Процент жира определяют по разности коэффициента преломления растворителя и раствора жира в растворителе (табл. 7.1).

Для смеси жиров или неизвестного жира плотность принимается равной 0,920 г/см³.

4. **Денсиметрия** – зависимость плотности от концентрации (царь Гиерон поручил физику Архимеду (287–212 гг. до н. э.) определить состав золотой короны. Архимед по плотности определил, что она состоит не из чистого золота, а из сплава золота и серебра.*

Определение проводят с помощью денсиметра (ареометра). Имеются таблицы зависимости концентрации от плотности растворов различных кислот, оснований и солей. Метод находит широкое применение в аналитической химии, так как от концентрации реагентов зависят многие параметры протекания химических реакций.

По изменению плотности костей судят об их состоянии при лечении остеопороза.

5. **Рентгеноструктурный анализ** – для исследования веществ используют рентгеновские лучи (анализ сплавов, металлов, строительных материалов).

6. **Магнитная спектроскопия.** В последнее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашли широкое применение в аналитической химии. ЯМР основан на использовании обусловленного ядерным магнетизмом резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемым веществом. ЭПР – использование явления резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле.

7. **Атомно-абсорбционный метод** основан на способности атомов металлов в газах пламени поглощать световую энергию при определенном значении длины волны. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять примеси до

* Наука и жизнь. 1977. № 3. С. 155.

10^{-12} %. Около 70 % элементов периодической системы Д.И. Менделеева определены этим методом. Одна из японских фирм изготавливает приборы, позволяющие одновременно определять 71 элемент (данные 1978 г.).

7.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Особенно велика их роль в экологическом мониторинге. Лишь современные методы анализа, как спектроскопические, электрохимические, хроматографические и другие (среди них отметим масс-спектрометрию), позволяют достигать необходимых низких пределов обнаружения, высокой чувствительности и избирательности определений. Ввиду важности этой проблемы многие фирмы насыщают рынок приборами простыми и сложными, специально приспособленными для решения задач мониторинга различных объектов.

Физико-химические методы анализа основаны на изменении физических свойств исследуемой системы, происходящих в результате определённых химических реакций.

Обычно этот анализ проводят титрованием.

В основе термометрического титрования – изменение температуры в процессе титрования реакционной смеси, находящейся в термически изолированном сосуде.

Радиометрическое титрование – изменение радиоактивности какого-либо компонента исследуемой системы в процессе протекания аналитической реакции.

Электрохимические, оптические, хроматографические методы анализа более подробно рассмотрим далее.

В последнее время в аналитической практике используют гибридные методы анализа – это методы анализа, в которых органически объединено предварительное разделение и концентрирование и последующее определение компонентов тем или иным методом. Такая гибридизация реализуется в одном компактном приборе. Достоинства этих методов: высокая степень разделения, относительная простота, низкий предел обнаружения, возможность автоматизации.

7.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

7.3.1. Общие понятия. Классификация

Электрохимические методы анализа основаны на измерении и регистрации электрических параметров системы (аналитических сигналов), изменяющихся в результате протекания химических реакций. Электрохимическая система обычно состоит из электрохимической ячейки, представляющей собой единое конструктивное оформление сосуда с исследуемым раствором и электродами. Принята следующая классификация этих методов:

1) *Учитывающая природу источника электрической энергии в системе*; различают две группы методов:

- без наложения внешнего потенциала, когда источник электрической энергии – сама электрохимическая система (гальванический элемент); к таким методам относятся потенциометрические методы;
- с наложением внешнего потенциала; к ним относятся: кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

2) *По способу применения* различают прямые и косвенные методы:

- прямые – измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т.д.);
- косвенные – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое, амперометрическое титрование и т.д.).

Развитию и усовершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроения. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

7.3.2. КОНДУКТОМЕТРИЯ (КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

Основатель этого метода – немецкий физик Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш (1840–1910), который впервые в 1885 г. предложил уравнение зависимости электропроводности растворов сильных электролитов от концентрации. Электропроводность растворов обусловлена диссоциацией растворённого вещества и миграции образующихся ионов под действием внешнего источника напряжения.

Движущиеся ионы в поле электрического тока испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя – *релаксационный эффект* и со стороны противоположно заряженных ионов – *электрофоретический эффект*. В результате этих торможений раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока, т.е. электропроводность

W – это величина обратная сопротивлению: $W = \frac{1}{R}$, сименс ($См = Ом^{-1}$, обратный Ом).

Зависимость электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$W = K \frac{ScU}{L}, \quad (7.1)$$

где K – коэффициент пропорциональности; S – площадь электродов; c – концентрация ионов; U – подвижность ионов; L – расстояние между электродами.

Для данной пары электродов при $S, L = \text{const}$ получим:

$$W = KcU. \quad (7.2)$$

Различают удельную (α , каппа) и эквивалентную электропроводность λ .

Удельная электропроводность (α) – это электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность См/м.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность 1 н раствора электролита, измеренная при расстоянии $L = 1$ см. Размерность См · г · экв⁻¹ · см².

Зависимость α и λ выражается уравнением

$$\lambda = \frac{1000}{n} \alpha, \quad (7.3)$$

где n – нормальная концентрация.

Таким образом, в кондуктометрии аналитическим сигналом является электропроводность.

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

7.3.3. Прямая кондуктометрия

Измеряют электропроводность исследуемого раствора и по градуировочному графику, построенному в тех же условиях для стандартных растворов, определяют концентрацию исследуемого раствора. Метод нашел ограниченное применение, так как он неселективен, т.е. электропроводность – величина аддитивная, обусловленная присутствием всех ионов. Тем не менее, метод используется для непрерывного контроля производства: качества пищевых продуктов, определения влажности различных материалов (бумаги, газов, зерна, текстильных материалов) и широко применяется для определения общего солевого состава воды (речной, минеральной, дистиллированной); для определения растворимости малорастворимых электролитов; определения констант диссоциации электролитов в том числе комплексных соединений $K_{\text{ц}}$.

Нередко его сочетают с другими методами, такими как потенциометрия, рефрактометрия, хроматография.

Однако сложности зависимости электропроводности от концентрации существенно отражаются на этом методе. С ростом концентрации электропроводность вначале растет, а при более высоких концентрациях (> 3 н) резко уменьшается. Этот метод применим для анализа разбавленных растворов.

7.3.4. Кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности определяют по резкому излому кривой зависимости электропроводности от объема титранта. При этом могут быть использованы все типы реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования), при которых достаточно резко изменяется электропроводность.

Для получения резкого излома на кривой титрования следует учитывать эффект разбавления. Его сводят к минимуму, титрованием больших объемов (100 см³) исследуемого вещества концентрированным раствором титранта из микробюретки (2...5 см³). Для получения надёжных результатов следует учитывать различные факторы, влияющие на электропроводность (константа диссоциации, подвижность ионов, ионная сила раствора и т.д.). При правильном подборе титранта и растворителя создают благоприятные условия кондуктометрического титрования.

Достоинства: возможность раздельного определения смесей кислот и оснований, титрование мутных и окрашенных растворов при точности 2 %.

7.3.5. Кулонометрия

Высокую чувствительность и точность анализа обеспечивают методы прямой кулонометрии и кулонометрического титрования. В основе метода – определение концентрации исследуемого вещества путем регистрации количества электричества, затраченного на электролиз вещества при потенциале электрода, равном потенциалу выделения анализируемого вещества.

В соответствии с объединенным законом М. Фарадея масса (m , г) и количество электричества (Q , Кл) находятся в зависимости, выраженной уравнением

$$m = \frac{QM}{nF}, \quad (7.4)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96 487 Кл/моль.

Кулонометрический анализ проводится как при контролируемом потенциале рабочего электрода, так и при контролируемом токе прошедшего через электролитическую ячейку. При этом важно, чтобы все электричество тратилось на основной электрохимический процесс, и более точно проводить определение количества электричества Q .

7.3.6. Потенциометрия

Метод известен с 90-х гг. XIX в., однако признан как аналитический метод анализа только в 20-х гг. XX в.

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется **индикаторным**.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется **электродом сравнения**. Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов.

Зависимость величины электродного потенциала (ЭП) от активности ионов в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(cf), \quad (7.5)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К); T – абсолютная температура; n – число электронов (\bar{e}), участвующих в реакции; a – активность; c – концентрация, моль/дм³; f – коэффициент активности.

Так как в потенциометрии используются разбавленные растворы, где $f = 1$, то активность a заменяют на концентрацию c . Если перейти от \ln к \lg , то при $T = 298$ К (25 °С) уравнение (7.5) запишется так:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c. \quad (7.6)$$

7.3.7. Электроды

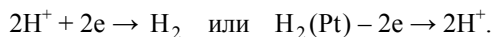
В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые **электронообменные** (электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные);
- электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют **мембранными**, или **ионообменными**, их называют также **ионселективными**. С их помощью могут быть определены многочисленные катионы и анионы: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , NO_3^- , Cl^- , Br^- и др.

Обратимые электроды – электроды, у которых скачки потенциалов зависят от концентрации в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться, а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются необратимыми. В потенциометрии используют обратимые электроды.

Электроды I рода – электроды, находящиеся в равновесии с катионами, одноименными с металлом, и обратимые по отношению к ним. Простейший электронообменный электрод – металлическая пластинка, погруженная в раствор или расплав электролита Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+} и т.д.

В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод (СВЭ) – электрод I рода – $(\text{Pt})\text{H}_2/2\text{H}^+$. Он может выполнять как роль окислителя, так и восстановителя:



Его потенциал определяется величиной pH и при комнатной температуре равен

$$E = E^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{ pH}. \quad (7.7)$$

Стандартный водородный электрод (СВЭ) неудобен в работе, его заменяют электродами II рода – насыщенным каломельным электродом (н.к.э.) и хлорсеребряным (х.с.э.).

Электроды II рода – электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимой солью этого металла, и обратимые по отношению к анионам соли.



Концентрация Cl^- поддерживается на определенном уровне путём добавления раствора хорошо растворимой соли с тем же анионом (чаще KCl). Отличительной особенностью электродов сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают н.к.э. и х.с.э.

Насыщенный каломельный электрод изготовлен на основе металлической ртути и каломели Hg_2Cl_2 (рис. 7.1). Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода, описывается полуреакцией $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$.

Так же, как и в случае х.с.э. потенциал зависит от концентрации Cl^- -ионов. При использовании в качестве электролита насыщенного раствора KCl потенциал электрода равен $+0,244$ В. Для 1 н раствора KCl $E = 0,280$ В; для 0,1 – $0,334$ В.

Хлорсеребряный электрод – электрод, чувствительный к анионам Cl^- , которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую равно-мерным слоем $AgCl$, который хорошо проводит электрический ток (рис. 7.2).

2.1. Формулы для вычисления в титриметрическом анализе

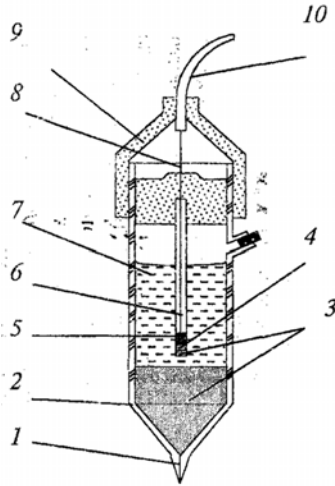


Рис. 7.1 Каломельный электрод:
1 – асбестовая нить; 2 – стеклянный корпус;
3 – кристаллы KCl ; 4 – каломельная паста;
5 – ртуть; 6 – платановая проволока;
7 – раствор хлорида калия; 8 – спай;
9 – уплотнение; 10 – провод

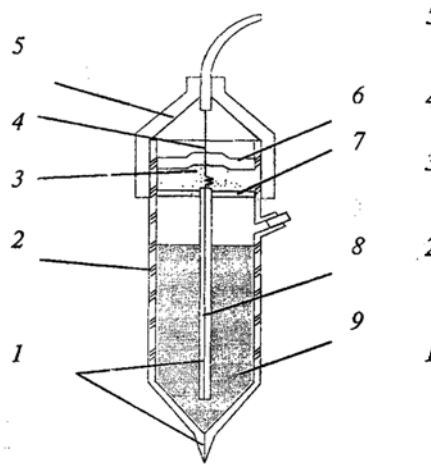


Рис. 7.2 Хлорсеребряный электрод:
1 – асбестовая нить; 2 – стеклянный корпус;
3 – полость малого объема; 4 – серебряная проволока; 5 – уплотнение; 6, 7 – резиновые пробки; 8 – стеклянная трубка;
9 – раствор хлорида калия

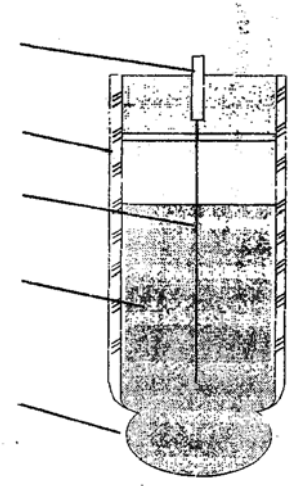
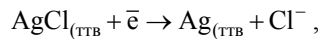


Рис. 7.3. Стеклянный электрод:
1 – мембрана;
2 – внутренний раствор;
3 – контактный электрод;
4 – корпус; 5 – провод

Проволоку погружают в насыщенный раствор KCl , в котором устанавливается равновесие



т.е. его потенциал определяется концентрацией Cl^- -ионов. Потенциал данного хлорсеребряного электрода равен $+0,201$ В. При концентрации KCl 0,1 н он равен $+0,29$ В, а при 1,0 н – $0,24$ В.

Ионселективные электроды – это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемыми твёрдой или жидкой мембраной. Они делятся на группы:

- стеклянные электроды;
- твёрдые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные электроды (на основе ионных ассоциативов, хелатов металлов или нейтральных лигандов);
- газовые электроды;
- электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

Мембранные электроды имеют форму пластинок из ионообменного материала, контактирующих с двумя растворами электролита $MX_1(c_1)/\text{мембрана}/MX_2(c_2)$.

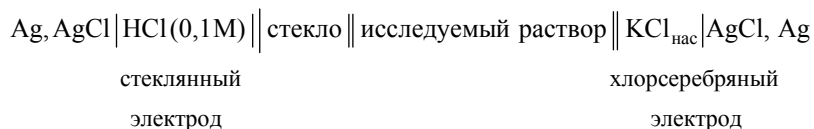
Принцип работы электродов с кристаллической и жидкой мембраной тот же, что и у стеклянного. Однако они отличаются от стеклянного электрода с точки зрения природы электродной мембраны. Главное же отличие всех ионселективных электродов от металлических состоит в том, что на ИСЭ не протекает никакой окислительно-восстановительной реакции. Зависимость потенциала ИСЭ от состава раствора обусловлена равновесиями ионного обмена, комплексообразования, распределения и равновесиями осадок-раствор.

Ионселективные электроды позволяют определять активности ионов. В сильно разбавленных растворах различия между активностями и концентрациями невелики. В других случаях ИСЭ следует градуировать по значениям концентраций определяемых ионов, поддерживая ионную силу раствора постоянной. В то же время в ряде случаев требуется определение именно активностей, и для решения таких задач ИСЭ очень удобны. Другой важной сферой применения ИСЭ

является определение отдельных химических форм вещества, например, отдельных степеней окисления или свободных ионов металла в присутствии их комплексов.

Среди ионселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH.

Стеклянный электрод (рис. 7.3) – это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжён токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия и калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаявают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:



Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды; между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl.

Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Стеклянный электрод состоит из корпуса, в который налит буферный раствор. В этот раствор погружен внутренний электрод сравнения – чаще всего хлорсеребряный (рис. 7.2). Нижняя шарообразная часть корпуса сделана из очень тонкого стекла и обычно называется стеклянной мембраной. Однако это не мембрана в обычном смысле слова, поскольку она непроницаема для компонентов раствора. При контакте с раствором приповерхностный слой стекла выступает в роли ионообменника, обменивая катионы, находящиеся в пустотах силикатного каркаса, на ионы H^+ . Для того чтобы мембрана электрода приобрела способность к такому обмену, её следует предварительно вымочить в кислом растворе.

7.3.8. Виды потенциометрического метода анализа

Различают два вида потенциометрических измерений:

1. **Прямая потенциометрия** – определение концентрации ионов, в частности $[\text{H}^+]$, с помощью уравнения Нернста по ЭДС гальванического элемента. Самое известное приложение этого вида потенциометрии – pH-метрия. Крупный вклад в теорию и практику pH-метрии внесли ученые: Б.П. Никольский, М.М. Шульц, Е.Н. Виноградова и др.

2. **Потенциометрическое титрование** основано на использовании измерений ЭП для нахождения точки эквивалентности в различных реакциях.

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциало-измеряющий прибор. В качестве последних используют различные pH-метры. Перед измерением pH проводят настройку приборов по буферным растворам (рис. 7.4).

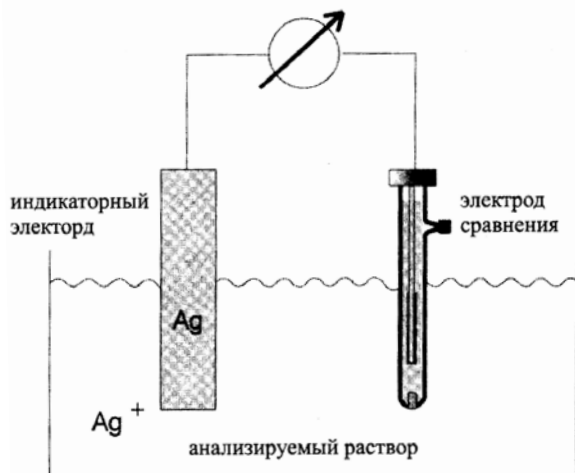


Рис. 7.4. Ячейка для потенциометрического определения Ag^+ с помощью серебряного электрода (электрод сравнения – насыщенный каломельный)

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия, ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалоопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода от объёма титранта (рис. 7.5, а). Если на оси ординат обозначить не величину потенциала, а отношение $\Delta E / \Delta c$, т.е. величину изменения потенциала при добавлении 1 мл раствора реагента, то получается кривая (рис. 7.5, б), на которой ещё более отчетливо видно положение точки эквивалентности. Кривая титрования имеет острый максимум в точке эквивалентности. Кривые потенциометрического титрования представлены на рис. 7.5.

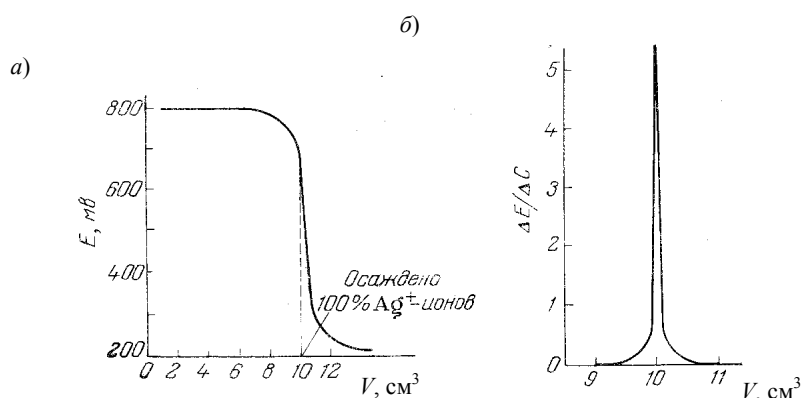


Рис. 7.5. Кривые потенциометрического титрования нитрата серебра раствором хлорида натрия

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

Главное преимущество потенциометрического метода по сравнению с другими методами анализа – быстрота и простота проведения измерений. Время установления равновесного потенциала индикаторных электродов мало, что удобно для изучения кинетики реакций и автоматического контроля технологических процессов. Используя микроэлектроды, можно проводить определения в пробах объёмом до десятых долей, см³. Потенциометрический метод даёт возможность проводить определения в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, при этом исключая операции фильтрации и перегонки. Потенциометрические измерения относят к группе неразрушающих способов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2...10 %, при проведении потенциометрического титрования – 0,5...1,0 %. Интервал определения содержания компонентов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах – в пределах 0...14 pH для стеклянных электродов и 10...10⁻⁵ (10⁻⁷) M определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

Одним из достоинств метода потенциометрического титрования является возможность полной или частичной его автоматизации. Автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий точке эквивалентности.

7.3.9. Электрогравиметрический метод анализа

Электрогравиметрический метод – выделение веществ на электродах при действии постоянного тока, полученного от внешнего источника. По закону Фарадея масса вещества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и химическому эквиваленту вещества.

Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется около 96 500 кулонов электричества. Один кулон (1 Кл) – количество электричества, прошедшее через проводник в течение 1 с при силе тока в 1 А.

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называют **электрохимическим эквивалентом** (\mathcal{E}_3), оно равно молю эквивалента данного вещества, делённому на 96 500 ($\mathcal{E}_3 = M / 96\,500$ г/моль).

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току (η) чаще всего менее 100 %. Поэтому масса вещества, выделившегося на электроде:

$$m = \mathcal{E}_3 I t \eta \quad (7.8)$$

или

$$m = \frac{M}{n \cdot 96\,500} It \eta, \quad (7.9)$$

где m – масса вещества; I – сила тока, А; t – время, с; \mathcal{E} , – электрохимический эквивалент, г/моль; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль; η – выход по току; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Электрогравиметрия находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. На электроде выделяют металл и взвешивают. Таким образом определяют содержание металла в исследуемом растворе.

Как выбирают напряжение для проведения электролиза? Это напряжение или разность потенциалов называют потенциалом разложения. Его определяют по кривой зависимости силы тока I от напряжения E (рис. 7.6).

По достижении $E_{\text{разл}}$ кривая резко возрастает. Для увеличения скорости электролиза напряжение тока в цепи всегда поддерживают немного выше $E_{\text{разл}}$. Это избыточное напряжение называют перенапряжением, необходимым для протекания нежелательных сложных физико-химических процессов, протекающих на поверхности электродов.

Если исследуемый раствор содержит смесь различных компонентов, различающихся величинами $E_{\text{разл}}$, то их легко разделить, строго регулируя напряжение. При этом в первую очередь выделяется металл с меньшим значением $E_{\text{разл}}$.

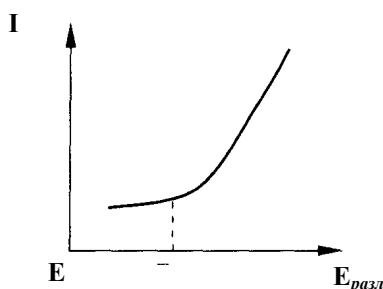


Рис. 7.6. Кривая зависимости $I = f(E)$

7.3.9.1. Методы электроанализа

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа.

1. Наиболее распространённый, применяется при определении макроколичеств вещества. Выделение вещества происходит на электроде под действием источника постоянного тока.

2. Менее распространённый, применяется при определении микроколичеств вещества – метод внутреннего электролиза. В этом варианте постоянный ток возникает при погружении в раствор гальванической пары. Источник постоянного тока не требуется.

Электрогравиметрический метод широко применяется в аналитической практике, особенно при определении цветных металлов и их сплавов.

В качестве источника постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители. Разность потенциалов измеряют с помощью вольтметров, силу тока – при помощи амперметров. Электролиз ускоряется при нагревании и перемешивании растворов.

При использовании электрогравиметрических методов обычно применяют платиновые электроды (сетчатый катод и свёрнутый в спираль анод).

Преимуществами метода являются:

- простота, достаточная точность и экспрессность метода позволили применить этот метод к анализу цветных металлов и их сплавов;
- метод исключает фильтрование осадка (в гравиметрии – самый длительный и утомительный процесс);
- возможность анализа многокомпонентных смесей, путём подбора электролита или потенциала электрода.

К осадкам, используемым в электрогравиметрии, предъявляются следующие требования:

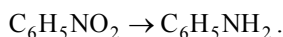
Определяемый компонент должен выделяться на электроде количественно; получающийся осадок должен быть чистым, мелкозернистым и обладать хорошим сцеплением с поверхностью электрода с тем, чтобы последние операции – промывание, высушивание и взвешивание – не вызвали потери осадка. Для получения таких осадков необходимо регулировать плотность тока, состав и температуру раствора, поверхность и материал электрода, скорость перемешивания.

8. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. Вольтамперометрия использует два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью и неполяризуемый электрод сравнения. Если рабочим электродом является ртутный капельный электрод, то метод анализа называется **полярографическим**.

Полярнографический метод анализа предложен в 1922 г. чешским ученым Ярославом Гейровским, а сам термин введен в научную литературу в 1925 г. Гейровским и его учеником Шиката (Япония) в работе по описанию первого полярнографа.

Первые полярнография была применена к анализу неорганических соединений. Первые работы в области полярнографии органических соединений появились в 1925 г. – восстановление нитробензола по схеме:



В 1932 г. вышел русский перевод книги Гейровского "Полярнографический метод, теория и практическое применение". В предисловии этой книги Гейровский писал: "Интерес, проявляемый к полярнографическому методу такими известными учёными СССР, как академики Вернадский Владимир Иванович (1863–1945), Ферсман Александр Евгеньевич (1883–1945), Фрумкин Александр Наумович (1895–1976), даёт мне надежду, что этот метод найдёт применение во многих исследовательских лабораториях Советского Союза". Он не ошибся. В настоящее время вольтамперометрия нашла широкое применение в биохимии, исследовании и анализе полимеров, определении примесей в чистых материалах. Использование неводных и смешанных растворов расширило возможности этого метода особенно при анализе и исследовании органических веществ и полимеров, малорастворимых в воде.

Новые варианты полярнографии – осциллографические, переменного-токовые позволили снизить предел обнаружения до 10^{-8} моль/дм³ при ошибке 1...3 %, а амальгамная полярнография – с накоплением до 10^{-9} моль/дм³.

Основные преимущества метода:

1. Экспрессность (3...5 мин.). Применение современной электронной аппаратуры позволяет использовать этот метод для автоматического контроля производственных процессов.
2. Малый предел обнаружения: 10^{-5} ... 10^{-6} моль/дм³ (в некоторых случаях до 10^{-9} моль/дм³). Поэтому её применяют для определения примесей в различных особо чистых объектах.
3. Достаточная точность ≈ 3 %.
4. Объективность эксперимента, так как о результатах судят по показанию приборов.
5. Возможность одновременного определения нескольких компонентов без их предварительного разделения.
6. Возможность автоматизации.

8.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

При исследовании зависимости силы тока (Ампер) от напряжения (Вольт) используют электроды, резко отличающиеся размерами их поверхности. Поверхность одного из них (микроэлектрод) во много раз меньше поверхности другого. Роль микроэлектрода в полярнографии выполняет ртутный капельный электрод, т.е. капля ртути, вытекающая из специального капилляра, обновляющаяся в процессе электролиза. Второй электрод – слой ртути на дне электролизёра или насыщенный каломельный электрод (н.к.э.).

На эти электроды от внешнего источника тока плавно подаётся напряжение. Так как поверхности электродов различны, то на большом электроде плотность тока будет ничтожно мала, т.е. потенциал его практически будет постоянным. На микроэлектроде плотность тока будет значительной. По мере увеличения напряжения увеличится сила тока между электродами, а следовательно, плотность тока на микроэлектроде. Сила тока возрастает до тех пор, пока не будет достигнута величина разности потенциалов, достаточная для разложения электролита – потенциала разложения.

Постепенное повышение напряжения, а следовательно, и силы тока, приводит к такому моменту, когда количество восстанавливаемых ионов будет равно количеству ионов, поступающих к микроэлектроду за счёт диффузии. Такую силу тока называют предельным или диффузионным током (I_d ; $I_{\text{пред}}$).

Уравнение Ильковича устанавливает взаимосвязь I_d с концентрацией определяемого иона:

$$I_d = 605nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}c, \quad (8.1)$$

где n – заряд иона; D – коэффициент диффузии, см² · с⁻¹; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с, г · с⁻¹; τ – время образования капли (период капания), с; c – молярная концентрация, моль/дм³.

Коэффициент диффузии определяется с помощью стандартных растворов, т.е. при m , $\tau = \text{const}$, а следовательно, и $D = \text{const}$. Тогда уравнение Ильковича примет вид

$$I_d = Kc. \quad (8.2)$$

При использовании твёрдых (платиновых, графитовых и др.) электродов уравнение Ильковича примет вид

$$I_d = \frac{SnFDc}{\delta}, \quad (8.3)$$

где S – площадь электрода, см²; F – число Фарадея; δ – толщина диффузионного слоя.

8.2. Вольтамперная кривая (полярнографическая волна)

Поскольку в вольтамперометрии один из электродов не поляризуется и для него потенциал остаётся постоянным, подаваемое на ячейку напряжение проявляется в изменении потенциала только рабочего электрода. Если потенциал ра-

бочего электрода измерять относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то $E = E_a$ для рабочего микроанода и $E = -E_k$ для рабочего микрокатада. Таким образом, регистрируемая вольтамперная кривая (полярограмма) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться, то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) кривая $I = f(E)$ имеет форму волны (в отсутствие электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома).

Если снять зависимость силы тока от напряжения, то получим вольтамперную кривую (рис. 8.1).

При низких значениях потенциала (участок ОА), величина которого недостаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде происходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный, прежде всего, током заряжения двойного электрического слоя и присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей.

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество (называемое деполяризатором) вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток в результате этого резко возрастает (участок АВ).

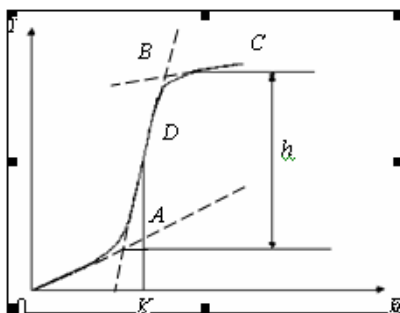


Рис. 8.1. Вольтамперная кривая

Это так называемый фарадеевский или предельный ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок BC). Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь деполяризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обеднённый слой обогащается за счёт диффузии деполяризатора из объёма раствора. Скорость диффузии в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом. Такой ток называют предельным диффузионным, он равен разности между предельным и остаточным током.

Если из точек A и B провести параллели относительно оси абсцисс, то участок h — высота волны. Если расстояние от A до B разделить пополам и из точки D опустить перпендикуляр, то потенциал в точке K называется потенциалом полувысоты ($E_{1/2}$), он равен $1/2$ диффузионного тока. В вольтамперметрии его употребляют вместо потенциала выделения.

Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: потенциал полувысоты $E_{1/2}$ является качественной характеристикой деполяризатора, в то время как предельный диффузионный ток линейно связан с концентрацией его в объёме раствора и является количественной характеристикой (h).

8.3. НАЗНАЧЕНИЕ И ВЫБОР ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА (ФОНА)

Движение ионов определяемого вещества к индикаторному электроду может быть не только за счёт диффузии, но и за счёт электростатических сил притяжения, за счёт возникновения так называемого миграционного тока, т.е. $I_{\text{пред}} = I_{\text{дифф}} + I_{\text{мигр}}$.

Для того чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электрода и понизить сопротивление в ячейке, измерение проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого **фоном**. Являясь электрохимически индифферентным, вещество фонового раствора может вступать в химические реакции (часто это реакции комплексообразования) с определяемым веществом.

Фоновый электролит содержит катионы, восстанавливающиеся при более отрицательных потенциалах, чем определяемый катион. Чаще всего это соли аммония, натрия, калия, кальция, лития; их $E_{1/2} = (-2,3) \dots (-2,5)$ В. Концентрация фона должна быть в 100...1000 раз больше концентрации определяемого иона.

Катионы фона движутся к электроду, но не разряжаются при данном потенциале (восстановления иона). Они остаются у поверхности электрода, образуя двойной электрический слой. Электрическое поле индикаторного электрода экранируется ионами фона, и поэтому ионы анализируемого вещества не притягиваются электродом, а движутся к нему вследствие диффузии. Индифферентный электролит также увеличивает электропроводность раствора. Его подбирают опытным путём.

8.4. МАКСИМУМЫ НА ПОЛЯРОГРАММАХ

Искажение вольтамперной кривой возможно за счёт возникновения максимумов I и II рода. Они обусловлены гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми ртутной каплей и адсорбционными процессами (движение ртутной капли вызывает дополнительное перемешивание).

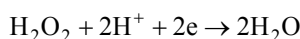
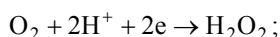
Их устраняют добавлением поверхностно активных веществ (ПАВ) – желатин, агар-агар и т.д. ПАВ тормозят движение ртутной капли и тем самым устраняют максимумы.

Оказалось, что высота максимума обратно пропорциональна концентрации ПАВ. А так как ПАВ электрохимически инертны, то это их свойство используют для определения примесных количеств ПАВ (до $10^{-8} \dots 10^{-9}$ моль/дм³) в различных объектах.

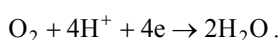
8.5. КИСЛОРОДНАЯ ВОЛНА

Кислород восстанавливается на ртутном капельном электроде при $E = (-0,1) \dots (-0,3)$ В, образуя две волны.

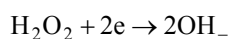
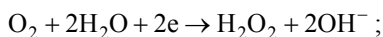
В кислой среде:



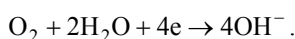
или сокращённо



В щелочной и нейтральной средах:



или сокращённо



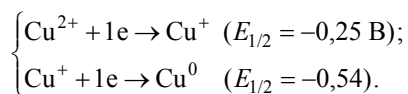
Поэтому вольтамперные кривые искажаются волнами кислорода. Для удаления кислорода через раствор деполяризатора пропускают индифферентный газ в кислой среде – это N_2 , H_2 , CO_2 , инертные газы или добавляют Na_2SO_3 .

8.6. КАЧЕСТВЕННЫЙ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Качественной характеристикой полярографически активного вещества является величина $E_{1/2}$. Для его определения снимают вольтамперную кривую исследуемого вещества на фоне определяемого электролита в интервале E от 0 до $-2,0$ В.

Параллельно снимают полярограмму фона (он не должен давать полярографической волны). Найденные значения сравнивают с табличными данными.

Следует иметь в виду, что некоторые ионы восстанавливаются ступенчато и поэтому вместо одной может быть две и более волны:



На кривых различимы качественно только те ионы, $E_{1/2}$, которых отличаются не менее, чем на 0,2 В. В противном случае получается одна волна.

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Для разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он неодинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ зависит, кроме природы восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и pH анализируемого раствора, присутствия веществ – комплексообразователей, температуры. Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В таблице 8.1 приведены в качестве примера значения потенциала полуволны для некоторых катионов с указанием состава фона. Из таблицы следует, что состав фона и pH раствора существенно влияют на величину потенциала полуволны.

8.1. Значения потенциала полуволны $E_{1/2}$ некоторых катионов металлов (относительно н.к.э.)

Электродная реакция	$E_{1/2}$, В	Фоновый электролит (состав фона)
$\text{As}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{As}^0$	-0,70	1 М H_2SO_4 + 0,01 % желатина

$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,60	0,1 M HCl
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,79	6 M HCl
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}^0$	-1,03	1 M KSCN
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	0	0,5 M H_2SO_4 + 0,01 % желатина
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	-0,38	1 M $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$	-1,37	1 M HClO_4
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}^0$	-1,54	0,5 M NH_3 + 0,5 M NH_4Cl
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$	-1,10	1 M HClO_4 + 0,2 M KCl
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$	-1,06	1 M NH_3 + 0,2 M NH_4Cl + 0,005 % желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	-1,02	1 M KCl
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	-1,33	1 M NH_3 + 0,2 M NH_4Cl + 0,005 % желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	-1,49	1 M NaOH

Если в анализируемом растворе присутствуют несколько восстанавливаемых веществ, причем разность между значениями их потенциалов полуволны составляет не менее 0,2 В, то на полярограмме наблюдаются несколько волн (рис. 8.2), каждая из которых отвечает тому или иному восстанавливаемому веществу.

Величина $E_{1/2}$ может быть определена графически, как показано на рис. 8.3. Более точно значение $E_{1/2}$ определяют расчётным путём, используя уравнение полярографической волны Гейровского-Ильковича. На участке полярограммы, соответствующем образованию волны, для разных значений E определяют ток I , измеряют значение предельного диффузионного тока I_d и вычисляют отношение $I/(I_d - I)$. Очевидно, что при $I = I_d/2$ это отношение равно 1, а его логарифм равен 0.

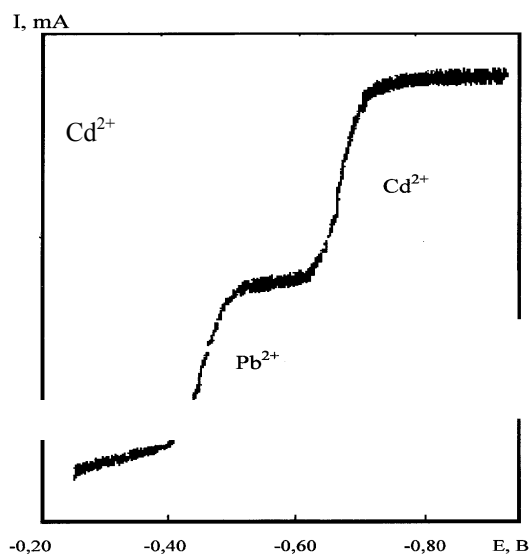


Рис. 8.2. Полярограмма раствора, содержащего катионы кадмия и свинца: I – ток; E – приложенный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода

Строят график в координатах $\lg(I/(I_d - I)) - E$, представляющий собой прямую линию, отсекающую на оси потенциалов величину $E_{1/2}$. Тангенс угла наклона этой прямой $h/0,059$ определяется числом электронов, принимающих участие в электрохимической реакции (рис. 8.3).

В таблице 8.2 представлены результаты использования полярографии в исследовании качества воды.

8.2. Полярография в исследовании качества воды

Определяемый компонент	ПДК, мг/дм ³	Индикаторный электрод	$E_{1/2}$, В	Фон	Электрод сравнения	Предел обнаружения, мг/дм ³
------------------------	-------------------------	-----------------------	---------------	-----	--------------------	--

Co^{2+}	0,1	рт.к.э.	-1,32	1 н NH_4OH + 1 н NH_4Cl	н.к.э.	0,1
$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$	0,1	рт.к.э.	-0,25 -0,54	1 н NH_4OH + 1 н NH_4Cl	н.к.э.	0,02
Ni^{2+}	0,1	рт.к.э.	-1,09	5 н NH_4OH + 5 н NH_4Cl	н.к.э.	0,01
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pb}^{2+} \\ \text{Zn}^{2+} \end{array} \right.$	0,03 1,0	рт.к.э.	-0,53 -1,13	1 н H_3PO_4	н.к.э.	0,01 0,10
$\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ $\text{Cr}^{6+} + \text{Pb}^{2+}$	0,05 ... 0,5 0,05 ... 0,03	рт.к.э.	1,03 -0,76	1 н NaOH	н.к.э.	0,1
Zn^{2+}	1,0	рт.к.э.	-1,35	1 н NH_4Cl	н.к.э.	0,01
Sb	0,05	Hg – графит	-0,22 (окисление)	HCl	н.к.э.	0,01
Динитро-бензол	0,5	рт.к.э.	(-0,5)...(-0,8)	Сульфит + карбонат натрия	н.к.э.	0,2

Найденное таким образом значение $E_{1/2}$ с учётом использованного полярографического фона позволяет на основании табличных данных идентифицировать деполаризатор. При затруднениях расшифровки полярограмм применяют метод "свидетеля": после регистрации полярограммы анализируемого раствора к этому раствору в электролизёр поочередно добавляют стандартные растворы предполагаемых соединений. Если предположение было верным, увеличивается высота полярографической волны (пика), при неверном предположении появится дополнительная волна при другом потенциале. Замена фонового электролита часто позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов, наиболее эффективными оказываются комплексообразующие электролиты.

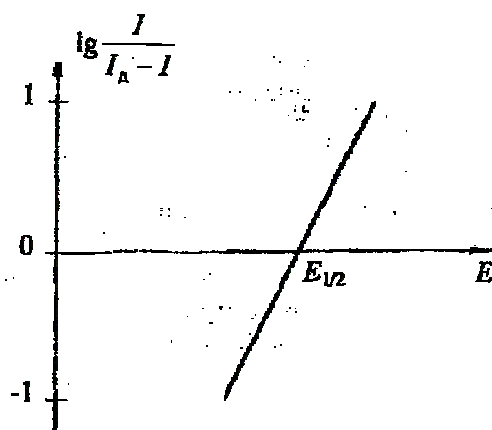


Рис. 8.3. Определение $E_{1/2}$

8.7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Количественной характеристикой анализируемого соединения в полярографии является величина предельного диффузионного тока или высота волны – h (пика), которая в соответствии с уравнением Ильковича является линейной функцией концентрации.

Для количественного определения какого-либо вещества полярографическим методом его переводят в раствор, создают определённую среду (рН), удаляют мешающие примеси (вещества, которые имеют близкие значения $E_{1/2}$ с деполаризатором), добавляют фон и ПАВ, удаляют растворённый кислород и полярографируют.

Определить концентрацию деполаризатора можно одним из следующих методов. (Во всех случаях используют стандартные растворы, состав которых должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора; условия полярографирования стандартных и анализируемых растворов должны быть одинаковыми). В методе стандартов полярографируют раствор неизвестной концентрации и стандартный раствор. Для одних и тех же условий анализа

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}}, \quad (8.4)$$

где c_x и $c_{ст}$ – концентрация анализируемого и стандартного растворов; h_x и $h_{ст}$ – высота волны на полярограммах этих растворов.

По методу градуировочного графика регистрируют полярограммы анализируемого раствора и серии стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах $h - c$, по которому для найденного значения h_x определяют c_x .

Метод добавок может быть использован только в интервале концентраций, для которых строго соблюдается линейная зависимость $h - c$. Полярографируют пробу анализируемого раствора объёмом V_x , концентрация которого c_x . На полярограмме измеряют h_x . Затем в электролизёр к анализируемому раствору добавляют определённый объём $V_{ст}$ стандартного раствора концентрации $c_{ст}$ (предпочтительно, чтобы $V_x \gg V_{ст}$ и $c_x < c_{ст}$). Измеряют по вольтамперной кривой высоту волны h . Несложные преобразования уравнения Ильковича позволяют по этим данным рассчитать концентрацию анализируемого раствора:

$$c_x = \frac{c_{ст}}{(h/h_x)[(V_{ст} + V_x)/V_{ст}] - (V_x/V_{ст})}. \quad (8.5)$$

Удобно выбирать $V_x = 9 \text{ см}^3$, $V_{ст} = 1 \text{ см}^3$, тогда формула упрощается:

$$c_x = \frac{c_{ст}}{10 \frac{h}{h_x} - 9}. \quad (8.6)$$

8.8. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Полярографический метод анализа широко используют для индикации точки эквивалентности при титровании. Поскольку регистрируемым аналитическим сигналом при этом является ток, такое титрование называют амперометрическим. Амперометрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполяризатора – одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток – объём титранта находят точку эквивалентности. Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объёме раствора изменяется содержание полярографически активного компонента, а следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича, предельный ток его электрохимического восстановления или окисления.

При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе.

Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольтамперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления – восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-6} М. Воспроизводимость результатов значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может быть проведено на любой полярографической установке).

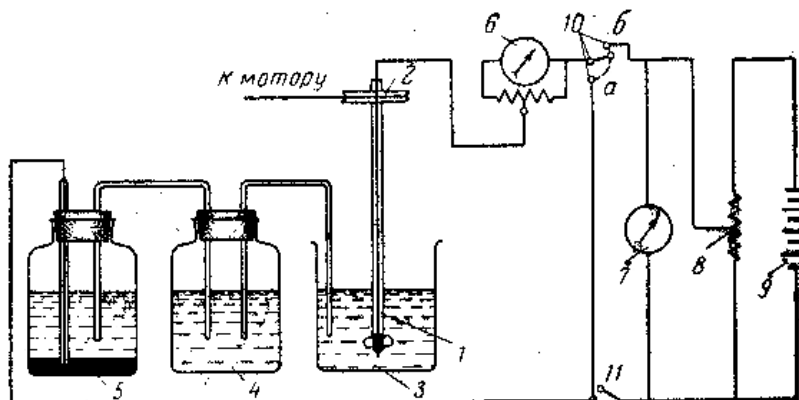


Рис. 8.4. Схема амперометрической установки:

1 – индикаторный электрод; 2 – шкив и передача к мотору, осуществляющему вращение платинового электрода;

3 – сосуд для титрования; 4 – промежуточный сосуд; 5 – электрод сравнения; 6 – гальванометр с шунтом; 7 – вольтметр; 8 – реостат; 9 – источник тока; 10, 11 – контакты, при помощи которых можно замыкать электроды непосредственно на гальванометр или присоединять источник тока с реостатом и вольтметром

Принципиальная схема амперометрической установки такая же, как полярографической, но аппаратное оформление её может быть существенно упрощено. Амперометрическая установка может быть собрана непосредственно на лабораторном столе из доступных и недорогих приборов. В комплект установки должны входить: источник постоянного тока (сухой элемент, аккумулятор), вольтметр постоянного тока, микроамперметр постоянного тока чувствительностью $10^{-6} \dots 10^{-9}$ А/деление, потенциометр или магазин переменного сопротивления примерно на 1 кОм, магнитная мешалка, электромотор; в случае, если используется вращающийся индикаторный электрод, электрохимическая ячейка, включающая сосуд для титрования (это может быть химический стакан небольшой вместимости), микробюретку и систему электродов. Такого типа установка изображена на рис. 8.4.

В установках с одним поляризованным электродом в качестве индикаторного применяют ртутный капающий или твёрдый вращающийся микроэлектрод (Pt, Au, Ti, W, графит, углеситалл и др.). Ртутный капающий электрод пригоден для титрования по току электрохимического восстановления, так как его можно использовать в интервале потенциалов $(+0,2) \dots (-2,0)$ В. Для регистрации токов анодного окисления в ходе титрования применяют твёрдые электроды, рабочий интервал потенциалов которых сдвинут в область более положительных потенциалов. При вращении или вибрации такого электрода с постоянной скоростью уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к возрастанию аналитического сигнала. Кроме того, перемешивание раствора – необходимая операция при любом титровании.

Электродом сравнения служит каломельный, хлорсеребряный электроды или слой ртути на дне электролизёра.

При амперометрическом титровании следует отдавать предпочтение микробюреткам для того, чтобы можно было пренебречь разбавлением раствора в ходе титрования и не вносить соответствующие поправки в значение тока.

9. ХРОМАТОГРАФИЯ

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Хроматография – методы разделения и анализа смеси веществ, основанные на различной сорбции компонентов анализируемой смеси (подвижной фазы) определенным сорбентом (неподвижной фазой). В зависимости от строения разделяемые компоненты в различной степени удерживаются той или другой фазами, поэтому они могут быть отделены друг от друга.

Хроматографические методы используются для разделения, анализа и исследования свойств химических соединений. Отличительными особенностями хроматографических методов анализа являются: высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Особая ценность этих методов заключается в том, что с помощью хроматографии возможно разделение соединений с близкими свойствами.

В 1903 г. русский ботаник Цвет Михаил Семенович (1872–1919) опубликовал работу "О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу", которая явилась основой хроматографического метода анализа.

Сущность метода по Цвету: "При фильтрации смешанного раствора через слой адсорбента пигменты... рассматриваются в виде отдельных различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступны качественному определению. Такой расцвеченный препарат я называю хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим...". Так как Цвет пропускал исследуемый раствор через столб адсорбента, находящегося в стеклянной трубке, этот метод был назван колоночной хроматографией.

В 1938 г. Измайлов Николай Александрович (1907–1961) с сотрудниками предложил проводить разделение смеси веществ на пластинке, покрытой тонким слоем адсорбента – тонкослойная хроматография, позволяющая проводить микроанализ биологических веществ. Она основана на различии скоростей перемещения компонентов анализируемой пробы в плоском тонком слое сорбента при движении по нему растворителя (элюента) под действием капиллярных или гравитационных сил. Разделение в этом методе осуществляется посредством многократного пересечения молекулами вещества границы фаз, т.е. вследствие многократного повторения акта распределения вещества между ПФ и НФ. ПФ – подвижная фаза, НФ – неподвижная фаза (сорбент). Ее разновидность – бумажная хроматография.

Распределительная хроматография (1945 г.) основана на различии в распределении компонентов пробы между двумя компонентами системы, содержащей не смешиваемые жидкие фазы – подвижную фазу и неподвижную, которая нанесена на твердый носитель. Компоненты смеси распределяются между жидкими фазами в соответствии с их сродством к этим фазам.

В настоящее время одним из важнейших направлений хроматографии является ионообменная, которая была предложена в 1947 г. Она основана на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионитом – специальным веществом, которое вводится в НФ, превращая её тем самым в ионообменник. Любые варианты хроматографии, как бы они внешне не отличались друг от друга, имеют общий принцип: распределение компонентов смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет развитую поверхность (НФ), а другая (ПФ) – поток, фильтрующийся через неподвижный слой.

9.1. Классификация хроматографии

Вид хроматографии	НФ	ПФ	Механизм разделения
Газовая: газоадсорбционная	Твёрдое тело	Газ	Адсорбция
Газожидкостная	Жидкость на носителе	Газ	Распределение (растворение)
Жидкостная: твёрдожидкостная	Твёрдое тело	Жидкость	Адсорбция
Жидко-жидкостная	Жидкость на носителе	Жидкость	Распределение
Ионообменная	Твёрдое тело	– " –	Обмен ионов
Осадочная	– " –	– " –	Образование малорастворимых соединений
Комплексообразовательная	Жидкость на носителе	– " –	Образование комплексных соединений
Окислительно-восстановительная	Твёрдое тело	Жидкость	Реакции окисления-восстановления

9.2. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Сорбцией (sorbeo – лат.– поглощаю, втягиваю) называется поглощение газов, паров растворённых веществ твёрдыми и жидкими поглотителями. (Повседневная практика – крашение материала).

Десорбция – отдача сорбированного вещества (обесцвечивание вещества при стирке).

Адсорбция – поглощение растворённых или газообразных веществ на поверхности твёрдого или жидкого тела. Поверхность сорбента очень велика (1 г угля в противогазе имеет поверхность 600...1000 м²).

Абсорбция – поглощение веществ во всем объёме твёрдой или жидкой фазы (черновая Pt, пористый Pd). При этом один объём твёрдого металла (Pd) поглощает до 400 объёмов водорода, который при нагревании снова может быть получен в чистом виде. Примером абсорбции газ–жидкость является растворение воздуха (O₂) в воде. Абсорбция широко применяется в химической технологии.

9.3. УРАВНЕНИЕ ЛЕНГМЮРА

Фактическое количество адсорбированного вещества (газа) твёрдым телом является сложной функцией различных параметров, таких как площадь твёрдой поверхности, число активных центров на единицу площади, прочность связи вещества с твёрдой поверхностью, температура и т.д.; поэтому количество адсорбированного вещества x на один грамм твёрдого адсорбента m характеризует адсорбцию ($x/m = a$). Эту величину обычно относят к концентрации вещества при помощи эмпирических соотношений, таких как изотерма Ленгмюра. Изотермы адсорбции – это графическая зависимость адсорбции от концентрации при постоянной температуре (уравнение Ленгмюра). Теоретически легче описать адсорбцию паров на твердой поверхности:

$$a = \frac{zwc}{1 + wc}, \quad (9.1)$$

где a – адсорбция; z, w – экспериментальные величины, характеризующие адсорбционную способность поглотителя сорбента по отношению к данному газу; c – концентрация газа.

Если $c \ll 1$, то $a = zwc = Kc$, т.е. получаем уравнение прямой, выходящей из начала координат (рис. 9.1).

Если $c \gg 1$, то $a = \frac{zwc}{wc} = z$, то получаем уравнение прямой, параллельной оси абсцисс. То есть при малых концентрациях адсорбция прямо пропорциональна концентрации; при больших концентрациях – она является постоянной величиной, так как происходит насыщение поверхности адсорбента.

На практике встречаются три типа изотерм адсорбции: выпуклая, вогнутая и линейная (рис. 9.2).

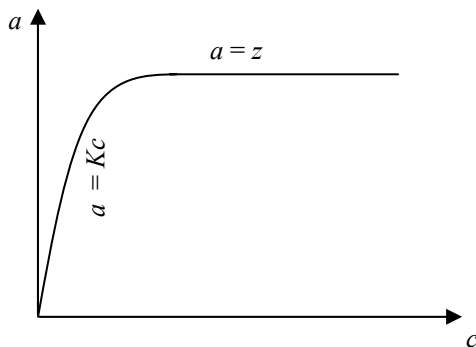


Рис. 9.1. Изотерма адсорбции

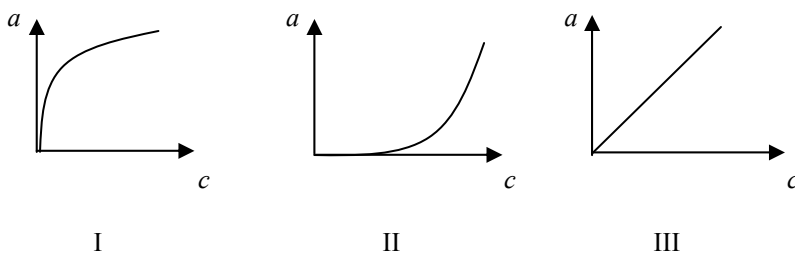


Рис. 9.2. Типы изотерм

Распределение растворённого вещества между фазами должно линейно меняться с изменением концентрации, т.е. изотерма адсорбции должна быть линейна. При несоблюдении этого условия (пропорциональности от концентрации) изотермы изображаются кривой.

Каждому адсорбенту присуща своя изотерма, т.е. она является основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя. На рисунке 9.3 представлены изотермы сорбентов А и Б при $P = \text{const}$, а на рисунке 9.4 – представлена температурная зависимость адсорбции.

Сорбент А хуже Б, так как при одинаковом давлении он адсорбирует в два раза меньше газа.

Адсорбция уменьшается с повышением температуры и наоборот. Сравним изотермы для одной системы газ–сорбент, но при различной температуре, $T_2 > T_1$. Количество поглощённого газа резко уменьшается с повышением температуры.

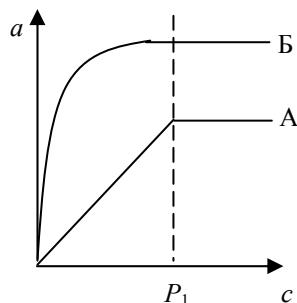


Рис. 9.3. Изотермы различных сорбентов

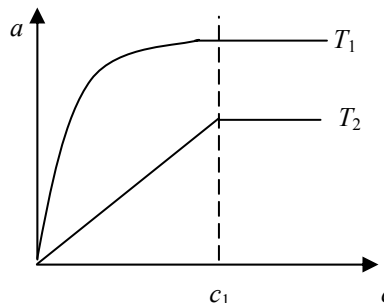


Рис. 9.4. Зависимость адсорбции от температуры

При поглощении молекул из жидких сред процесс адсорбции усложняется, так как растворитель удерживается на поверхности адсорбента, уменьшает его адсорбируемость и искажает тип изотерм. Поэтому в таких случаях выбирают растворитель с наименьшей сорбционной способностью по отношению к сорбенту.

9.4. Классификация хроматографических методов

Под действием диффузии и других физико-химических факторов молекулы разделяемых веществ пересекают поверхность раздела обеих фаз. Этот процесс можно охарактеризовать как элементарный акт взаимодействия анализируемого вещества (сорбата) с неподвижной фазой (сорбентом). Данный акт осуществляется многократно, причём каждый раз достигается некоторый эффект разделения. Чем эффективнее такой элементарный акт и чем чаще он повторяется, тем выше эффект разделения. При продвижении компонентов исследуемой смеси в разделяющей среде такой процесс межфазового перехода можно описать как многократное повторение актов сорбции и десорбции. По завершении этого процесса компоненты удерживаются той или иной фазой в зависимости от своих свойств, т.е. чем больше сродство компонента к НФ, тем сильнее он сорбируется, тем медленнее он продвигается с ПФ. Так как компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, то при перемещении смеси вдоль сорбента произойдёт разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше и т.д.

В основе классификации хроматографии следующие критерии:

- агрегатное состояние фаз;
- природа элементарного (единичного) акта взаимодействия, т.е. механизм разделения;
- аппаратное оформление процесса;
- способ относительного перемещения фаз;
- конечная цель процесса.

Рассмотрим каждый из перечисленных вариантов более подробно.

1. **Агрегатное состояние фаз.** Обычно, данный критерий является основным, так как природа элементарных актов сорбции-десорбции на твердой и жидкой фазах принципиально различна. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы (ПФ) различают жидкостную (ЖХ) и газовую хроматографию (ГХ).

В ЖХ роль неподвижной фазы (НФ) обычно играет сорбент, а в качестве ПФ используется растворитель (элюент). В этом случае процесс разделения в значительной степени определяется составом ПФ, в качестве которой используются различные вещества, при этом для каждого случая необходимо подбирать подходящую систему разделения.

В ГХ в качестве носителя пробы – ПФ – выступает газ, а в основе – процессы распределения между фазами и процессы адсорбции, поэтому ГХ делится на адсорбционную (НФ – твердое вещество) и жидкостную (НФ – жидкость). Свойства газа-носителя имеют второстепенное значение для процесса разделения, так как он служит только для перемещения разделяемой смеси.

2. **Природа элементарного (единичного) акта взаимодействия.** Известно несколько вариантов единичного акта взаимодействия исследуемой среды с веществами НФ и ПФ.

1) Адсорбция разделяемых веществ на поверхности сорбента. Она различна и является основой адсорбционной хроматографии.

2) Различия в растворимости веществ. Этот вариант реализуется при использовании жидкой НФ. Элементарный акт взаимодействия при этом, как правило, является актом растворения компонентов пробы в растворителе (жидкая фаза) и разделении их между ПФ и НФ в соответствии с коэффициентами распределения.

3) Водородная связь или химическое сродство компонентов вещества пробы с материалом НФ. Разделение при этом происходит за счет химического взаимодействия с образованием малорастворимого осадка (хемосорбционная, или осадочная хроматография).

3. **Аппаратурное оформление** (техника выполнения). По способу размещения НФ различают колоночную (наиболее распространенную) и плоскостную (на бумаге или тонком слое сорбента) хроматографию.

Способ размещения НФ в значительной степени определяет конструкцию хроматографа – прибора, в котором протекает процесс разделения пробы. Результатом выполнения исследования является хроматограмма – графическая запись, отражающая информацию о выделенных компонентах (чаще всего – в виде пиков, амплитуда которых пропорциональна количественному соотношению компонентов).

Метод колоночной жидкостной хроматографии впервые был предложен в 1906 г. как метод разделения смеси веществ. Неподвижную фазу помещают в колонку, затем вносят в неё анализируемую смесь (пробу) и элюируют соответствующим растворителем (ПФ). При продвижении по колонке компоненты смеси по-разному удерживаются сорбентом в зависимости от их физико-химических свойств и, следовательно, перемещаются с разной скоростью. На выходе колонки разделяемые вещества появляются в определённой последовательности и могут быть собраны в виде отдельных фракций.

Колоночная газовая хроматография является методом разделения летучих веществ: газов (при нормальной температуре) или паров (при повышенной температуре). В качестве НФ используются твёрдые материалы (насадочные или набивные колонки); твёрдые материалы, покрытые слоем жидкости, или же капилляры с нанесённым на внутреннюю поверхность слоем жидкости (капиллярные колонки). В качестве ПФ используют газ-носитель, переносящий разделяемые вещества через колонку. Разделение анализируемой смеси осуществляется за счёт различного времени удерживания компонентов пробы в неподвижной фазе.

Основные группы органических веществ, которые могут быть определены этим методом: газы, летучие жидкие соединения, жидкие аэрозоли. Жидкостная и газовая хроматография отличаются свойствами ПФ – в газовой хроматографии газ-носитель обладает высокой скоростью диффузии и способностью сжиматься.

4. **Способ относительного перемещения фаз.** В зависимости от характера перемещения сорбирующихся веществ вдоль слоя сорбента различают проявительный (элюентный), фронтальный и вытеснительный варианты хроматографического процесса.

Их схематические изображения и хроматограммы представлены на рис. 9.5. По оси ординат на графиках отложено свойство выходного потока, зависящее от его состава (например, концентрация компонента), по оси абсцисс – время разделения.

4.1. **Проявительный (элюентный) метод** нашёл широкое применение. В верхний слой колонки вводят небольшое количество анализируемой смеси и промывают колонку чистым растворителем (элюентом) или газом, а в отдельных случаях раствором веществ (обычно комплексообразующих), дифференцирующих сорбционные свойства анализируемой смеси. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются с ним с различной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. При многократном промывании достигается чёткое отделение компонентов друг от друга.

4.2. **Фронтальный метод.** Заполненную колонку промывают растворителем (жидкость или газ), в котором содержатся исследуемые компоненты *A*, *B* и *C*, обладающих различной сорбируемостью, которая повышается от *A* к *C*. Пробу (она же ПФ) пропускают через слой сорбента. Вместе с растворителем вначале из колонки выходят порции наименее сорбирующегося вещества *A*, потом смесь *A* (примесь) + *B* и наконец смесь всех веществ. Число ступенек на хроматограмме равно количеству компонентов смеси. Метод позволяет выделить только одно вещество – *A*, а *B* и *C* – содержат примеси.

4.3. **Вытеснительный метод** основан на том, что десорбцию компонентов пробы осуществляют потоком раствора, содержащего специальное вещество – вытеснитель, которое сорбируется лучше любого из разделяемых компонентов. Заполненную сорбентом колонку предварительно промывают ПФ и вводят в неё порцию пробы.

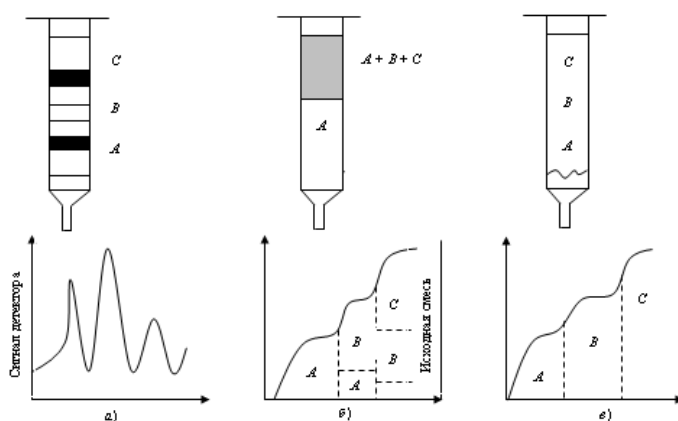


Рис. 9.5. Адсорбционные хроматограммы при использовании элюентного (проявительного) анализа (а), фронтального (б), вытеснительного (в)

Затем через колонку пропускают поток ПФ, содержащий вытеснитель, который последовательно вытесняет из НФ компоненты в порядке убывания их сорбционной способности: самый сильно сорбирующийся компонент вытесняет менее сорбирующийся, тот – следующий и т.д.

Таким образом, компоненты пробы перемещаются вдоль колонки впереди фронта зоны вытеснителя в порядке увеличения их сорбционных свойств. На хроматограмме также получается ступенчатая кривая, но каждая ступенька соответствует только одному компоненту. В результате каждый компонент не отделяется зоной чистого растворителя (зоны частично перекрываются).

Все отмеченные критерии классификации методов хроматографии являются независимыми, поэтому при обозначении конкретного метода они должны быть оговорены отдельно. Однако на практике используют более простую систему классификации, в основе которой – учёт только агрегатного состояния фаз и природы элементарного взаимодействия (табл. 9.1). При необходимости обозначение конкретного метода дополняется описанием способов аппаратного оформления процесса и относительного перемещения фаз. Отдельно может оговариваться назначение метода.

5. **Конечная цель процесса.** Хроматографию можно рассматривать как гибридный метод, в котором технологический процесс представляет собой часть аналитической системы, сочетающей разделение и измерение. В связи с этим сам хроматографический процесс может использоваться либо в технологических задачах, связанных с получением материальных продуктов (препаративное применение), либо для получения информации о качественном и количественном составе и физико-химических свойствах исследуемых объектов (аналитическое применение). В последнем случае хроматография может применяться в сочетании с другими физико-химическими методами.

9.5. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменная хроматография – сорбционный динамический метод разделения смесей ионов на сорбентах, называемых ионообменниками. При пропускании анализируемого раствора электролита через ионообменник в результате гетерогенной химической реакции происходит обратимый стехиометрический эквивалентный обмен ионов раствора на ионы того же знака, входящие в состав ионообменника. Ионообменный цикл состоит из стадии поглощения ионов (сорбции) ионообменником НФ и стадии извлечения ионов (десорбции) из ионообменника раствором, который проходит через сорбент (ПФ или элюент).

Разделение ионов обусловлено их различным сродством к ионообменнику и происходит за счёт различия скоростей перемещения компонентов по колонке в соответствии с их значениями коэффициентов распределения.

Ионообменники могут быть неорганического и органического происхождения, природными и синтетическими веществами. В настоящее время широкое применение получили синтетические органические ионообменники на основе искусственных смол; эти сорбенты не растворимы в воде и органических растворителях, обладают высокой ионообменной ёмкостью, селективностью, химической, термической и механической прочностью. Ионообменники подразделяются на катионо- и анионообменники, способные к обмену катионов и анионов, соответственно.

Катионообменные смолы содержат активные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$. Помимо этих групп катионообменивающимися свойствами обладают сульфгидрильные $-\text{SH}$ и арсоновые $-\text{As}(\text{OH})_2$ группы.

У анионитов активными являются основные группы: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, четвертичные аммониевые ($-\text{NR}_3$) группы. Эти активные группы структурно связаны с пространственной молекулярной сеткой ионита (матрицей) и удерживаются на ней за счёт сил электростатического взаимодействия и могут обмениваться на другие ионы (компоненты пробы), присутствующие в ПФ.

Известны амфотерные ионообменники (амфолиты), которые в зависимости от условия проведения ионного обмена могут обменивать либо катионы либо анионы.

Структура ионообменников представляет собой высокомолекулярную пространственную сетку углеводородных цепей (матрицу), в которой закреплены химически активные ионогенные группы кислотного или основного характера, способные к ионизации и обмену ионов. Химическая природа ионогенных групп определяет способность ионообменника к ионизации, следовательно, к ионному обмену в зависимости от pH.

По степени ионизации ионогенных групп катионообменники подразделяют на сильно- и слабокислотные, а анионообменники – на сильно- и слабоосновные. Высокоионизированные сильнокислотные катионообменники, содержащие, например, группу $-\text{SO}_3\text{H}$, обладают способностью обмена ионов водорода на ион металла в интервале изменения pH от 0 до 14. Слабокислотные катионообменники с ионогенными группами $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{COOH}$ депротонируются, а следовательно, способны к обмену ионов водорода в нейтральной и щелочной средах. Сильноосновные анионообменники, содержащие четвертичные аммониевые группы, обменивают ион гидроксида на ионы того же знака в интервале pH от 0 до 14. Слабоионизированные смолы, низкая основность которых обусловлена различными аминными группами ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), применяют в нейтральных и кислых растворах.

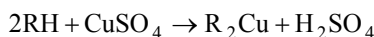
Свойства ионообменника поглощать определённое количество ионов из раствора характеризуются **обменной ёмкостью**.

Обмен-ёмкость выражает количеством моль-эквивалентов, обменивающегося иона на единицу массы или объёма смолы (моль-экв/г или моль-экв/см³).

Ионообменная хроматография, имея свои особенности, подчиняется общим законам сорбции. На процесс ионного обмена оказывают влияние природа ионообменника и природа ионов исследуемого раствора, а также ряд экспериментальных факторов: параметры колонки, размеры зерен ионообменника, скорость пропускания раствора, состав подвижной фазы, температура и др.

В зависимости от целей эксперимента применяемый ионообменник обрабатывают растворами кислот, щелочей, солей для перевода в определенную форму (например, RH, ROH или их солевые формы RNa, RCl, RNH₄). Отработанный ионообменник регенерируют, возвращая его в исходное состояние, т.е. процессы обмена чередуют с процессом регенерации ионообменника, что можно представить в виде следующих уравнений.

Катионный обмен

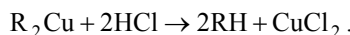


или в общем виде

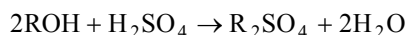


где R – сложный органический радикал.

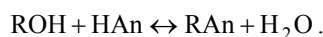
Для регенерации катионита через колонку пропускают кислоту



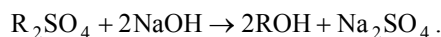
Анионный обмен



или в общем виде



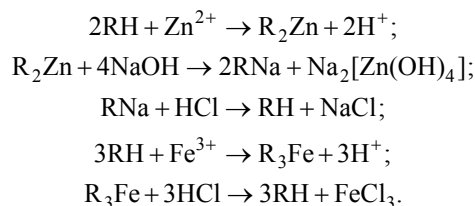
Для регенерации анионита через колонку пропускают щелочь



Пример. Разделение на катионите ионов цинка(II) и Fe(III).

Разделение этих ионов основано на использовании амфотерных свойств цинка. Смесь, содержащую Zn(II)- и Fe(III)-ионы пропускают через катионит в H-форме. При этом происходит поглощение катионов. Затем катионит промывают раствором щелочи. Катионы цинка образуют $[Zn(OH)_4]^{2-}$ -ионы, которые проходят в фильтрах, ионы железа(III) остаются на катионите. Железо извлекают из катионита в растворе HCl.

Реакции, протекающие на катионите, можно представить следующими уравнениями:



Количественное определение ионов после ионообменного разделения проводят различными химическими или физико-химическими методами.

Основные направления аналитического и технологического использования ионообменной хроматографии следующие:

- 1) разделение близких по свойствам элементов с применением комплексообразующих реагентов (например, редкоземельных и трансурановых элементов);
- 2) удаление мешающих ионов;
- 3) концентрирование золота, серебра, платины и других элементов из природных и промышленных вод;
- 4) деминерализация воды;
- 5) получение кислот, оснований, солей; извлечение редких и рассеянных элементов из промышленных вод;
- 6) количественное определение суммарного содержания солей в растворах; элементов (урана, золота, серебра, германия и др.);
- 7) определение уровня загрязнения окружающей среды;
- 8) анализ различных биологических объектов, в том числе, фармпрепаратов.

10. Оптические (спектральные) методы анализа

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ

Современные лаборатории по контролю окружающей среды включают множество вариантов оптических методов анализа.

Оптические методы анализа основаны на использовании явлений испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами исследуемого вещества или взаимодействия этого излучения с веществом.

Спектр (лат.) – набор простых колебаний, расположенных в определённом порядке. Спектры бывают непрерывные, линейчатые и полосатые. Все эти спектры встречаются у нагретых тел и называются эмиссионными спектрами испускания.

Любое вещество поглощает те виды излучения, которые оно испускает в нагретом состоянии, т.е. спектры поглощения – абсорбционные.

По спектрам поглощения и испускания можно определить природу вещества (качественный анализ), а по интенсивности спектральных линий – количество вещества (количественный анализ).

Система, которой извне сообщено некоторое количество энергии, называется возбуждённой. Такая система неустойчива и стремится быстро вернуться в исходное состояние с меньшей энергией. При этом система теряет квант ($h\nu$) энергии. Этот процесс сопровождается выделением тепла, излучением определённой частоты, либо тем и другим одновременно.

Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбуждённого состояния в основное, т.е. в состояние с наименьшей энергией.

Частота излучения ν , т.е. число колебаний каждой данной точки в 1 с, связана с изменением энергии системы соотношением

$$\Delta E = h\nu, \quad (10.1)$$

где ΔE – изменение энергии системы; h – постоянная Планка, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с⁻¹; ν – частота.

Излучение возбуждённых атомов или молекул принято характеризовать длиной волны λ , которая в вакууме (\cong в воздухе) находится в зависимости от ν :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (10.2)$$

где c – скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м · с⁻¹.

Единицы измерения: ν – герц (Гц); λ – микрометр (1 мкм = 10^{-6} м), нанометр (1 нм = 10^{-9} м) и ангстрем (1 Å = 10^{-10} м), чаще всего используют первую и вторую величины.

Спектральную область делят на три части: ультрафиолетовую (УФ), $\lambda = 200 \dots 400$ нм; видимую, $\lambda = 400 \dots 760$ нм; инфракрасную (ИК) $\lambda > 760$ нм.

Природа полос поглощения в УФ и видимой областях ($\lambda = 200 \dots 760$ нм) обусловлена электронными переходами; в ИК-области – колебаниями атомов в молекуле поглощающего вещества. В ИК-спектроскопии излучение принято характеризовать волновым числом $\bar{\nu} = 1/\lambda$; если размерность λ – см, то единицей волнового числа является "обратный см", см⁻¹. Волновое число удобно тем, что оно прямо пропорционально энергии, освобождаемой при переходе, который вызывает данное излучение. Средняя область ИК-спектра характеризуется волновыми числами в области $3600 \dots 300$ см⁻¹.

Спектр поглощения вещества в видимой области ($\lambda = 400 \dots 760$ нм) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, взаимосвязаны между собой.

Цвет – свойство света вызывать определённое зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных цветов и множества различных оттенков между ними (табл. 10.1).

10.1. Основные цвета спектра

Основной цвет	λ , нм
Красный	760...650
Оранжевый	650...600
Жёлтый	600...560
Зелёный	560...490
Голубой	490...450
Синий	450...420
Фиолетовый	420...400

10.2. ТИПЫ АНАЛИЗА

По характеру взаимодействия излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию; нефелометрию; турбидиметрию; люминесцентный анализ.

1. Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения (света):

- спектрофотометрический анализ – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;

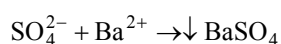
- фотокolorиметрический анализ – основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора.

2. Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).

3. Люминесцентный анализ основан на измерении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия излучения с исследуемым веществом. При облучении ультрафиолетовым светом вещество даёт вторичное излучение.

Наибольший практический интерес находят методы первой группы.

Пример применения турбидиметрии: при определении содержания серы в различных природных объектах с использованием реакции



гравиметрическим методом требуется 2–3 дня; турбидиметрическим – 2–3 часа.

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК-областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно – закону Бугера–Ламберта–Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже – реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониминовые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

10.3. Основной закон поглощения (закон Бугера–Ламберта–Бера)

При прохождении потока излучения через частично поглощающую среду интенсивность прошедшего потока I согласно закону Бугера–Ламберта–Бера равна

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda l c}, \quad (10.3)$$

где I_0 – интенсивность падающего потока; ε_λ – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l – толщина поглощающего слоя (кювета); c – концентрация поглощающего вещества, моль/дм³.

Или в логарифмической форме:

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda l c;$$

$$\lg(I_0/I) = A = \varepsilon_\lambda l c. \quad (10.4)$$

Величину $\lg(I_0/I)$ в (10.4.), характеризующую поглощающую способность вещества в растворе, называют **оптической плотностью**. В аналитической практике, стремясь подчеркнуть сущность процесса, лежащего в основе фотометрического определения, а именно поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона аналитической формой, эту величину называют поглощением, или светопоглощением и обозначают буквой A . Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя A зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Закон Бугера–Ламберта–Бера: оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя.

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания

$$T = (I/I_0)100\%. \quad (10.5)$$

Поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле

$$A = \lg(1/T) \cdot 100 = \lg 100 - \lg T = 2 - \lg T. \quad (10.6)$$

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика – прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 10.1).

При этом молярный коэффициент поглощения ε_λ определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать ε_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_{\min}}{lc}.$$

Можно также использовать табличные данные.

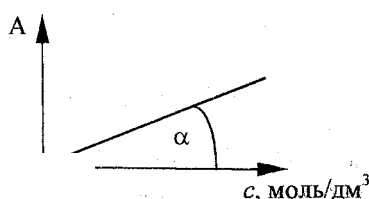


Рис. 10.1. Градуировочный график

Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет $\varepsilon_\lambda \cong n \cdot 10^5$.

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon_\lambda \cong n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера–Ламберта–Бера (10.4), можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{\min} по формуле

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon_\lambda l}. \quad (10.7)$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{\min} = 0,005$, получим $c_{\min} = 0,005 / (10^4 \cdot 1) = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем.

10.4. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА БУГЕРА–ЛАМБЕРТА–БЕРА

Закон Бугера–Ламберта–Бера строго справедлив лишь для разбавленных растворов при определенных условиях. Применительно к аналитическим целям условия таковы:

- постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, определяемые химизмом выбранной аналитической реакции и условиями проведения;
- монохроматичность проходящего через пробу лучистого потока, его ограниченная интенсивность и параллельность, определяемые, в основном, конструктивными особенностями фотометрического прибора, в частности, способом монохроматизации излучения;
- постоянство температуры.

Если раствор аналитической формы не подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе по прямолинейному градуировочному графику.

Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика также невозможно получение достаточно точных результатов анализа. Однако подчинение раствора аналитической формы закону Бугера–Ламберта–Бера в общем случае все же остается основным условием его использования в фотометрическом анализе. Причинами несоблюдения закона Бугера–Ламберта–Бера могут быть физико-химические и инструментальные факторы.

Физико-химические причины обусловлены участием поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с основной, особенно с увеличением концентрации раствора (процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования и т.д.); а также при уменьшении концентрации раствора (процессы диссоциации, гидролиза, сольватации).

Пример. MnO_4^- – ионы в водных растворах реагируют с водой по схеме



С ростом концентрации KMnO_4 каталитические процессы разложения ускоряются, что сопровождается уменьшением концентрации MnO_4^- , вследствие чего наблюдается отклонение от основного закона светопоглощения. Поэтому при фотометрических измерениях применяют только свежеприготовленные растворы KMnO_4 невысоких концентраций.

Инструментальные факторы, обуславливающие отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью светового потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что "монохроматизация" в этих приборах достигается с помощью светофильтров, пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение. По мере увеличения концентрации поглощающего вещества может измениться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра. Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации. При этом прямопропорциональная зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества нарушается. Это явление наблюдается чаще всего для растворов желтого цвета и при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также при работе на более совершенных приборах-спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется совсем.

Указанные отклонения называют кажущимися, поскольку сам основной закон светопоглощения не нарушается, а либо изменяется число светопоглощающих частиц, либо прибор неточно регистрирует истинную интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

На практике при наличии экспериментально установленной графической зависимости $A = f(c)$ с использованием стандартных растворов можно проводить аналитические измерения и без строгого соблюдения основного закона светопоглощения.

10.5. ЗАКОН АДДИТИВНОСТИ

Если в растворе присутствует несколько окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, то каждое вещество поглощает свет независимо от других. Суммарное поглощение при данной длине волны A_λ равно сумме поглощений отдельных компонентов при той же длине волны. Этот принцип положен в основу анализа смесей окрашенных веществ. При $\lambda = \text{const}$ и $l = \text{const}$, имеем

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i c_i . \quad (10.8)$$

Пусть в анализируемом растворе одновременно присутствуют два вещества – компонент 1 и компонент 2, не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом. Компонент 1 имеет в спектре поглощения полосу с максимумом при длине волны λ_1 , а компонент 2 – полосу с максимумом при длине волны λ_2 . Обе полосы частично налагаются друг на друга, так что суммарное светопоглощение раствора при обеих длинах волн складывается из светопоглощения обоих компонентов (рис. 10.2).

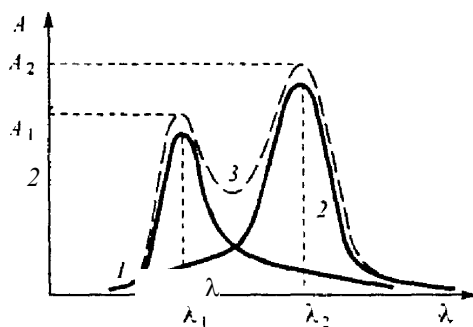


Рис. 10.2. Спектр поглощения двух веществ при их совместном присутствии:

1 – полоса поглощения компонента 1; 2 – полоса поглощения компонента 2;
3 – суммарный спектр поглощения раствора

Пусть оптическая плотность раствора, измеренная при длинах волн λ_1 и λ_2 в кювете с толщиной поглощающего слоя l , равна A_1 и A_2 соответственно (рис. 10.2).

Согласно закону аддитивности оптической плотности можно написать:

$$A_1 = \varepsilon'_{\lambda_1} c_1 l + \varepsilon''_{\lambda_1} c_2 l ;$$

$$A_2 = \varepsilon'_{\lambda_2} c_1 l + \varepsilon''_{\lambda_2} c_2 l , \quad (10.9)$$

где ε'_{λ_1} и $\varepsilon''_{\lambda_1}$ – молярные коэффициенты поглощения компонентов 1 и 2 при длине волны λ_1 , соответственно; ε'_{λ_2} и $\varepsilon''_{\lambda_2}$ – молярные коэффициенты поглощения компонентов 1 и 2 при длине волны λ_2 , соответственно; c_1 и c_2 – концентрация соответственно компонента 1 и компонента 2 в анализируемом растворе.

Разделим оба уравнения системы на l :

$$\frac{A_1}{l} = \varepsilon'_{\lambda_1} c_1 + \varepsilon''_{\lambda_1} c_2 ; \quad (10.10a)$$

$$\frac{A_2}{l} = \varepsilon'_{\lambda_2} c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} c_2 . \quad (10.10б)$$

Разделим уравнение (10.10a) на $-\frac{\varepsilon'_{\lambda_1}}{\varepsilon'_{\lambda_2}}$:

$$-\frac{A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \varepsilon'_{\lambda_1}} = -\varepsilon'_{\lambda_1} c_1 - \frac{\varepsilon''_{\lambda_1} c_2 \varepsilon'_{\lambda_2}}{\varepsilon'_{\lambda_1}} . \quad (10.11)$$

$$\frac{A_2}{l} = \varepsilon'_{\lambda_2} c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} c_2 . \quad (10.12)$$

Сложим уравнения (10.11) и (10.12):

$$\frac{A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \varepsilon'_{\lambda_1}} = c_2 \left(\varepsilon''_{\lambda_2} - \frac{\varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2}}{\varepsilon'_{\lambda_1}} \right)$$

$$c_2 = \frac{A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})} .$$

Подставим полученное выражение для c_2 в уравнение (10.12):

$$\frac{A_2}{l} = \varepsilon'_{\lambda_2} c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} \frac{A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})} ;$$

$$\varepsilon'_{\lambda_2} c_1 = \frac{A_2 \varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - A_2 \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2} - A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} \varepsilon''_{\lambda_2} + A_1 \varepsilon'_{\lambda_2} \varepsilon''_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})} ;$$

$$\varepsilon'_{\lambda_2} c_1 = \frac{A_1 \varepsilon'_{\lambda_2} \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})} ;$$

$$c_1 = \frac{A_1 \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \varepsilon''_{\lambda_1}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})} .$$

В результате имеем

$$c_1 = \frac{A_1 \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \varepsilon''_{\lambda_1}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})} ; \quad (10.13)$$

$$c_2 = \frac{A_2 \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \varepsilon'_{\lambda_2}}{l (\varepsilon''_{\lambda_2} \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \varepsilon'_{\lambda_2})} . \quad (10.14)$$

Аналогично можно провести измерения и расчёты и в тех случаях, когда в анализируемом растворе одновременно присутствуют более двух определяемых веществ.

Рассматриваемым методом можно определять медь, кобальт и никель при их совместном присутствии в виде комплексонов фотометрированием раствора при трёх длинах волн (436; 367 и 328 нм); амидопирин и кофеин – при 272 и 255 нм и ряд других соединений.

Пример. Определение содержания MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов при совместном присутствии.

Анализируемый раствор объемом 100 см^3 содержит перманганат-ионы MnO_4^- и дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Требуется определить на основании результатов фотометрических измерений концентрацию MnO_4^- - и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов ($c(\text{MnO}_4^-)$ и $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$), если оптическая плотность анализируемого раствора со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 364 и 540 нм, найдена равной $A_{364} = 0,470$ и $A_{540} = 0,280$ соответственно в кювете с $l = 1 \text{ см}$.

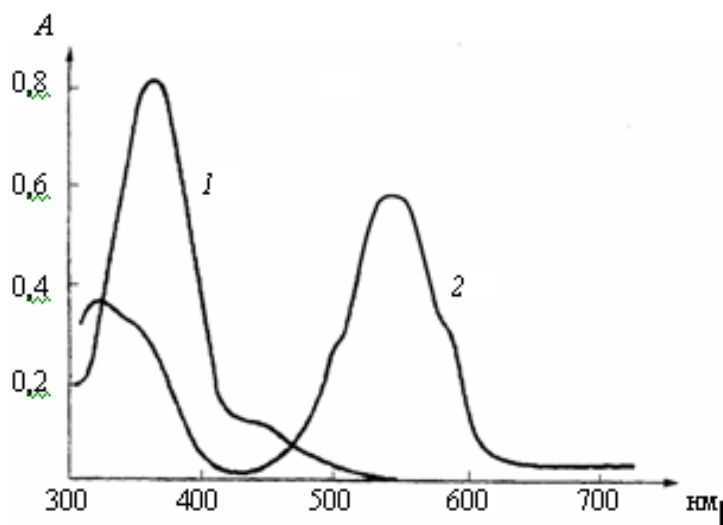


Рис. 10.3. Спектры поглощения водных растворов дихромата и перманганата калия в области 300...700 нм ($l = 1 \text{ см}$):

1 – водный $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
2 – водный $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ раствор KMnO_4

Предварительно установлено, что основной закон светопоглощения для исследуемых растворов выполняется в пределах концентраций $0,5 \cdot 10^{-4} \dots 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ для каждого иона в отдельности (рис. 10.3).

Средние молярные коэффициенты поглощения, полученные в условиях проведения эксперимента на основании измерений оптической плотности эталонных растворов перманганата и дихромата калия в той же кювете и с теми же светофильтрами, найдены равными

$$\bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 3000 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1};$$

$$\bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-) = 1900 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

В зависимости от условий проведения эксперимента (концентрации, кислотности среды, присутствия других веществ) значения средних молярных коэффициентов поглощения могут существенно отличаться от приведенных.

Решение. Перманганат-ион имеет максимум в спектре поглощения при $\lambda = 528 \text{ нм}$; дихромат-ион при этой длине волны практически не поглощает свет. Дихромат-ион имеет максимум в спектре поглощения при $\lambda = 350 \text{ нм}$. Перманганат-ион также заметно поглощает свет при этой длине волны. Таким образом, суммарное светопоглощение раствора при 350 нм складывается из светопоглощения как дихромат, так и перманганат-ионов. Измерения на фотоэлектроколориметре проведены не с монохроматическим световым потоком, а с использованием светофильтров, пропускающих хотя и достаточно узкий, но не монохроматический участок спектра; в рассматриваемом случае – со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 540 и 364 нм, т.е. при длинах волн, близких к положению максимумов в спектрах поглощения перманганат- и дихромат-ионов.

Расчётный способ. Исходя из закона аддитивности оптической плотности при $\lambda = \text{const}$, можно написать систему из двух уравнений:

$$A_{540} = \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} c(\text{MnO}_4^-)l;$$

$$A_{364} = \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} c(\text{MnO}_4^-)l + \bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})l, \quad (10.15)$$

где A_{540} и A_{364} – оптические плотности анализируемого раствора при длине волны 540 и 364 нм, соответственно.

Решая первое уравнение относительно концентрации перманганат-иона, получаем

$$c(\text{MnO}_4^-) = \frac{A_{540}}{\bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} l}. \quad (10.16)$$

Решая второе уравнение относительно концентрации дихромат-иона, получаем

$$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{A_{364} - \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} c(\text{MnO}_4^-) l}{\bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} l};$$

$$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{A_{364} \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} - A_{540} \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364}}{\bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} \bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} l}. \quad (10.17)$$

После подстановки численных значений оптической плотности и средних молярных коэффициентов поглощения в формулы для концентрации окончательно получаем

$$c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Поскольку молярная концентрация марганца равна молярной концентрации перманганат-ионов, а молярная концентрация хрома в два раза больше молярной концентрации дихромат-ионов, то масса марганца $m(\text{Mn})$ и масса хрома $m(\text{Cr})$ в анализируемом растворе равны:

$$m(\text{Mn}) = c(\text{MnO}_4^-) \cdot M(\text{Mn}) \cdot V(\text{p-pa});$$

$$m(\text{Mn}) = 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 54,938 \cdot 0,1 = 8,076 \cdot 10^{-4} \text{ г};$$

$$m(\text{Cr}) = 2 \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot M(\text{Cr}) \cdot V(\text{p-pa});$$

$$m(\text{Cr}) = 2 \cdot 1,03 \cdot 10^{-4} \cdot 51,996 \cdot 0,1 = 1,071 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

где $M(\text{Mn}) = 54,938 \text{ г/моль}$ и $M(\text{Cr}) = 51,996 \text{ г/моль}$ – молярные массы марганца и хрома, соответственно.

Графический способ. Исходя из найденного значения оптической плотности $A_{540} = 0,280$ при длине волны 540 нм, при которой поглощает только перманганат-ион, находим по графику 2 на рис. 10.4 концентрацию этого иона:

$$c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

По рис. 10.4 определяем оптическую плотность раствора $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$ при длине волны 364 нм, соответствующую поглощению MnO_4^- -иона с концентрацией $c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

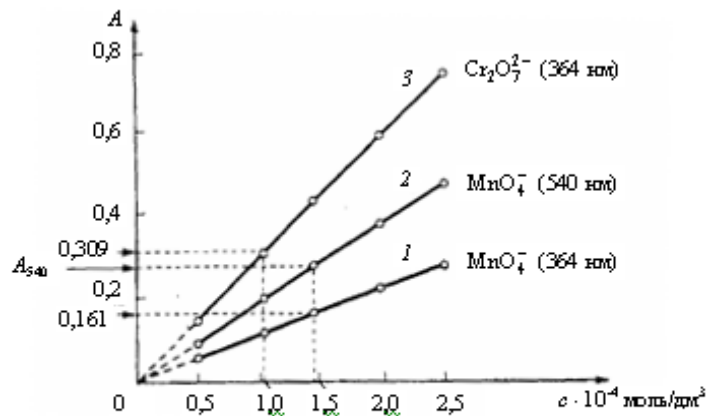


Рис. 10.4 Зависимость оптической плотности A растворов, содержащих перманганат-ионы (1, 2) или дихромат-ионы (3), от их концентрации (c) при различных длинах волн. Оптическая плотность измерена при 364 нм или при 540 нм; $l = 1 \text{ см}$

Найденную величину $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$ вычитаем из экспериментально определённой $A_{364} = 0,470$ и находим значение оптической плотности $A_{364}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,309$, $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$, отвечающее светопоглощению дихромат-иона при 364 нм:

$$A_{364}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = A_{364} - A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,470 - 0,161 = 0,309.$$

По рисунку 10.4 находим концентрацию дихромат-ионов $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,03 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, отвечающую светопоглощению дихромат-ионов при 364 нм.

10.6. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии

При всем разнообразии конструкций приборов соблюдается определенный принцип их устройства.

1. **Источник света.** В простых приборах – это дневной свет. В более совершенных приборах – вольфрамовые лампы накаливания, ртутные лампы ($\lambda = 254$ нм; 302 нм; 334 нм), газонаполненные водородные ($\lambda = 200 \dots 400$ нм), штифт Нернста ($\lambda = 1,6 \dots 2,0$ мкм) и глобар ($\lambda = 2,0 \dots 16$ мкм).

2. **Монохроматизатор.** Пучок света от источника света проходит через монохроматизатор (светофильтр, призма), который пропускает излучение с заданной длиной волны. Действие светофильтра основано на использовании оптических явлений: абсорбции и интерференции света (отсюда их названия).

Абсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность и довольно широкую полосу пропускания ($\Delta\lambda \geq 30$ нм). Это обычные цветные стёкла. Интерференционные светофильтры обладают лучшими характеристиками: большей прозрачностью и довольно узкой шириной пропускания ($\Delta\lambda = 5 \dots 10$ нм). При использовании двух последних светофильтров происходит дальнейшее сужение полос пропускания.

Самые универсальные монохроматизаторы – это призмы из стекла, кварца, галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (для ИКС – NaCl, KBr, LiF). С их помощью можно получить в широком интервале длин волн свет высокой монохроматичности. Кюветы при этом изготавливают из тех же материалов. В качестве растворителей используют хлороформ, CCl_4 и другие органические растворители.

Требования к растворителям:

- не должны поглощать свет, т.е. должны быть оптически прозрачными;
- не должны вступать в химическую реакцию с исследуемым веществом;
- хорошо растворять исследуемое вещество.

Источником монохроматического излучения в УФ, видимой и ИК областях служит лазер, который испускает излучение определённой, дискретной длины волны.

Далее пучок света направляется в кювету с исследуемым раствором. Интенсивность прошедшего света измеряется приёмником (рецептором). Это фотоэлементы в фотоколориметрах и фотоумножители в спектрофотометрах.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

10.7. АППАРАТУРА

Практически обычно определяют отношение интенсивностей света, прошедшего через исследуемый раствор и через чистый растворитель или раствор сравнения, близкий по составу с исследуемым раствором.

Приборы, применяемые в абсорбционной спектроскопии, классифицируют следующим образом:

1. По способу монохроматизации светового потока: приборы с призмным монохроматизатором, позволяющие достигать высокой степени монохроматизации, называются спектрофотометрами; если в качестве монохроматизатора служит светофильтр – то фотоэлектроколориметры, фотометры.

2. По способу измерения: однолучевые с прямой схемой измерения (КФ–77), и двухлучевые с компенсационной схемой (КФ–3, КФК–3), КФК–2МП.

3. По способу регистрации измерений: регистрирующие и нерегистрирующие.

10.8. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ) (200...400 нм) находит применение для анализа продуктов нефтехимии. В других областях она используется редко из-за перекрывания полос поглощения и малой специфичности.

Неограниченные возможности не только для качественного анализа, но и для определения строения молекул вновь синтезированных веществ, имеет спектроскопия в ИК-области. В основе метода – неповторимость ИК-спектра соединения. Спектры каждого соединения имеют так называемые характеристические полосы поглощения при определённых длинах или частотах, которые отвечают конкретным атомным связям или функциональным группировкам.

Так, характеристическая полоса поглощения OH^- -группы проявляется при различных частотах в соединениях:

- карбоновые кислоты (мономеры) – 1280...1380 см^{-1} ;
- карбоновые кислоты (димеры) – 2500...3100 см^{-1} ;
- первичные спирты – 3200...3400 см^{-1} ,

т.е. по частоте характеристической полосы можно судить не только о наличии определённой функциональной группы, но и принадлежности вещества к тому или иному классу соединений. Как правило, отсутствие в ИК-спектре данной полосы, указывает на то, что соответствующей группы в исследуемом веществе нет.

Но нет правил без исключения. Например, колебания $\text{C} \equiv \text{C}$ – связь в молекулах с высокой симметрией (например, если связь находится в центре молекулы) не проявляются. Иногда искомая полоса перекрывается за счёт примесных соединений, или происходит совпадение частот характеристических полос различных функциональных групп. В этом случае следует прибегнуть к другим методам анализа. В настоящее время опубликованы атласы и таблица ИК-спектров

свыше 20 тысяч соединений, что облегчает проведение анализа. Предварительные данные можно получить, используя карту Колтупа, где указаны спектральные области ряда характеристических полос и их возможное отнесение.

Возможность применения ИК-спектроскопии в анализе минералов обусловлена наличием характеристических частот, которые проявляются в группах:

- CO_3^{2-} при 1450 см^{-1} ;
- SO_4^{2-} при 1130 см^{-1} ;
- NO_3^- при 1380 см^{-1} ;
- NH_4^+ при 3300 см^{-1} .

10.9. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

В основе – закон Бугера–Ламберта–Бера

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l c. \quad (10.18)$$

Индекс λ указывает, что величины A и ε относятся к монохроматическому излучению длиной волны λ .

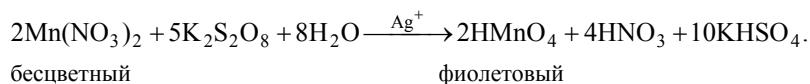
Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, являются длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Длина волны. При определении одного вещества измерения ведут при λ , отвечающей максимуму полосы поглощения. При наличии большего числа полос оптическую плотность измеряют при λ наиболее интенсивной полосы.

Оптическая плотность. Погрешности слишком велики, если $1,5 < A_\lambda < 0,01$. Рабочий интервал изменения оптической плотности, приемлемый для аналитических фотометрических измерений, составляет $0,2 \dots 0,8$ единиц, оптимальный – $0,2 \dots 0,6$ единиц: наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$. При решении некоторых задач удобнее оперировать с величиной T – пропусканием, а не A_λ .

Толщина светопоглощающего слоя l . Из уравнения закона Бугера–Ламберта–Бера следует, что чем больше l , тем больше A и тем меньше предел обнаружения. Однако с увеличением l возрастают ошибки, связанные с рассеянием света. Поэтому обычно применяют кюветы с $l \ll 5$ см, связанные с рассеянием света (особенно при работе с желтыми растворами).

Концентрационные условия. Одной из важнейших операций фотометрических определений является превращение вещества в окрашенное соединение. Случаи, когда анализируемый раствор окрашен, сравнительно редки. Поэтому чаще всего определяемый элемент (или сложное вещество) переводят в окрашенное соединение, используя реакции окисления-восстановления или комплексообразования. Например, определение содержания Mn^{2+} -ионов в сплавах основано на реакции



Если для перевода определённого элемента в окрашенное соединение известно несколько реагентов, то выбирают тот, который обеспечивает более низкий предел обнаружения и наименьшие помехи со стороны примесей.

10.10. Основные приемы фотометрических измерений

1. **Метод градуировочного графика.** Закон Бугера–Ламберта–Бера аналитически выражается уравнением прямой зависимости A_λ от концентрации. Однако в силу химических и инструментальных причин эта линейная зависимость часто не выполняется. В таких случаях необходимо значительно увеличить число точек градуированного графика зависимости A_λ стандартных растворов от их концентрации. Однако даже в отсутствие нарушений линейности нужно иметь не менее 3–4 точек, чтобы быть уверенным в надёжности анализов.

Недостатки метода: трудности приготовления эталонных растворов и влияние "третьих" компонентов (сами не определяются, но влияют на результаты измерения). Этот метод обладает высокой точностью, из-за чего получил широкое применение.

2. **Метод молярного коэффициента поглощения.** Применим к растворам, обязательно подчиняющимся основному закону фотометрии. Готовят несколько стандартных растворов $c_{\text{ст}}$ и измеряют их $A_{\text{ст}}$. Рассчитывают ε_λ по формуле $\varepsilon_\lambda = A_{\text{ст}} / c_{\text{ст}}$. Находят среднее арифметическое этих величин. Очень трудно определить истинное значение ε , поэтому $\varepsilon_{\text{ср}}$ лучше определить, используя табличные данные. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и рассчитывают концентрацию вещества по формуле

$$c_x = \frac{A_x}{\varepsilon_\lambda l}. \quad (10.19)$$

3. *Метод добавок заключается в следующем.* Сначала определяют оптическую плотность анализируемого раствора A_x с концентрацией c_x . После этого в исследуемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента $c_{ст}$ и снова фотометрируют, измеряя $A_{x+ст}$. Оптические плотности растворов равны

$$A_x = \varepsilon_\lambda l c_x$$

и

$$A_{x+ст} = \varepsilon_\lambda l (c_x + c_{ст}).$$

Поделим эти выражения:

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{c_x}{c_x + c_{ст}},$$

или

$$A_x (c_x + c_{ст}) = c_x A_{x+ст},$$

отсюда

$$c_x = c_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}. \quad (10.20)$$

10.11. МЕТОДЫ НЕФЕЛОМЕТРИИ И ТУРБИДИМЕТРИИ

Количественный анализ, основанный на регистрации параметров рассеяния, осуществляется методами нефелометрии и турбидиметрии. Во многих случаях рассеяние увеличивается с увеличением размеров дисперсных частиц и уменьшением длины волны падающего излучения. Для частиц, диаметр которых соизмерим с λ , интенсивность рассеяния, согласно уравнению Релея, увеличивается обратно пропорционально λ^4 . При увеличении размеров частиц зависимость интенсивности рассеяния от λ ослабляется.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности светового потока, рассеянного частицами, находящимися в растворе. При анализе вещество переводят в коллоидное состояние и по степени рассеяния определяют количество коллоидных частиц. Метод нашел применение при анализе белка, лекарственных препаратов, определении мутности воды, при дисперсном анализе порошков. Этот метод используют при анализе молекулярных масс высокомолекулярных соединений (ВМС), формы и размеров дисперсионных систем.

При турбидиметрическом анализе регистрируется световой поток, прошедший через исследуемый раствор, содержащий частицы, и ослабленный вследствие поглощения рассеянными частицами. Коэффициент ослабления пропорционален концентрации взвешенных частиц и в определенном интервале концентраций подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера. При этом необходимо соблюдать условия получения коллоидных растворов и обеспечения их устойчивости, так как на размеры частиц и оптические свойства получаемых растворов оказывают влияние концентрации смешиваемых растворов, порядок и скорость смешения, температура, наличие посторонних примесей и т.д. Взвеси должны иметь малую растворимость и не оседать в процессе анализа. Для увеличения устойчивости взвесей и эмульсий анализ проводят в водно-органической среде при добавлении стабилизирующих добавок.

ОСНОВНЫМИ ПРЕИМУЩЕСТВАМИ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ЯВЛЯЮТСЯ:

- сравнительно низкий предел обнаружения $10^{-5} \dots 10^{-6} \%$; в люминесцентном анализе $10^{-9} \%$, что особенно важно в анализе сверхчистых веществ;
- избирательность – возможность анализировать смесь компонентов;
- достаточная точность 5 %, иногда 1...0,5 %;
- доступность и простота аппаратуры;
- возможность автоматизации.

10.12. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В этом методе конец титрования определяется по резкому изменению оптической плотности исследуемого раствора. Титрование проводят, последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при определенной длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения этого вещества, либо титранта, либо прибавленного индикатора.

По результатам измерения строят кривую титрования в координатах A – объём прибавленного титранта. Резкий излом на кривой титрования наблюдается редко, а потому конец титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования. Точка пересечения этих кривых отвечает точке эквивалентности.

Фотометрическое титрование – это титрование с измерением A как на фотоколориметрах, так и на спектрофотокориметрах. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью и точностью.

Пример. Титрование MnO_4^- -ионов раствором FeSO_4 – так называемый безиндикаторный метод. Титрование проводят при $\lambda = 528$ нм – аналитическая волна MnO_4^- -иона и $\varepsilon_\lambda = 2400$.

Кривая фотометрического титрования раствора перманганата калия раствором, содержащим Fe^{2+} : A – оптическая плотность раствора, $V(\text{Fe}^{2+})$ – объём прибавленного титранта. Прямые 1 и 2 соответствуют изменению A до и после точки эквивалентности. Крестиками обозначены экспериментальные точки (рис. 10.5).

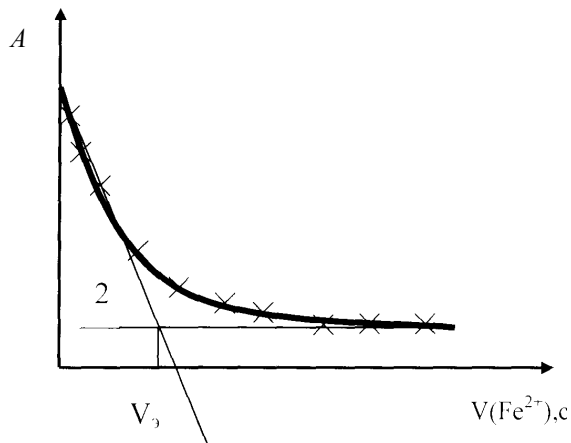


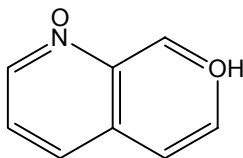
Рис. 10.5. Кривая фотометрического титрования раствора KMnO_4 раствором, содержащим Fe^{2+}

11. ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Комплексометрическое титрование основано на образовании устойчивых комплексных ионов при титровании ионов металлов стандартными растворами комплексообразователей. Требования к реагентам предъявляются следующие: реакция должна протекать быстро, строго стехиометрично и иметь характеристики, необходимые для обнаружения конечной точки при помощи различных способов. В последние годы для этих целей используют органические аналитические реагенты (ОАР).

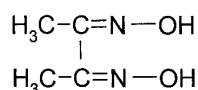
Органические аналитические реагенты – это органические соединения, которые применяются для аналитических целей.

Ильинский Михаил Александрович (1856–1941) в 1884 г. предложил в качестве реактива на Co^{2+} -ионы 8-нитрозо-2-нафтол,



который с ионами Co^{2+} образует осадок красно-бурого цвета.

Чугаев Лев Александрович в 1905 г. использовал диметилглиоксим



для определения содержания никеля. Ni^{2+} -ионы с этим реактивом в спиртовой или аммиачной среде образуют ало-красный осадок. В дальнейшем применение органических реагентов стало интенсивно расширяться, поскольку они обладают рядом преимуществ.

Низкий предел обнаружения и избирательность действия позволяют использовать их для анализа смесей ионов, т.е. для определения некоторых ионов в присутствии других, что невозможно осуществить с помощью неорганических реагентов. Растворимость осадков и интенсивность окраски можно регулировать посредством различных факторов (t° , pH, природа растворителя и др.).

Продуктами реакции могут быть комплексные соединения или новые органические вещества, образующиеся в результате кислотно-основных, окислительно-восстановительных взаимодействий, реакций осаждения и пр.

11.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Строгой классификации нет, но ОАР разделяют по следующим признакам:

- по структуре:
 - алифатические;
 - ароматические;

- гетероциклические;
- азосоединения;
- *по механизму действия:*
- комплексообразующие (подавляющее большинство);
- окислительно-восстановительные;
- адсорбционные;
- *по применению:*
- для обнаружения ионов (в качественном анализе и для маскирования одних ионов в присутствии других, т.е. для повышения избирательности реакции);
- для отделения ионов в виде осадков;
- для количественного определения в гравиметрии и титриметрии;
- в фотометрическом анализе;
- в качестве индикаторов.

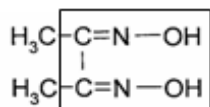
11.1.1. Комплексообразующие органические аналитические реагенты

В большинстве реакций с органическими реагентами образуются комплексные соединения, поэтому органические реагенты используются в основном для обнаружения, определения, разделения и концентрирования ионов металлов.

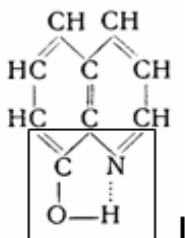
В состав таких реагентов входит донорный атом с неподелённой электронной парой, за счёт которой с Me^{n+} -ионами образуется донорно-акцепторная связь. В качестве донорных атомов выступают чаще всего: O, N, S; реже – As, P, Se. Донорные атомы входят в состав группировки, которая ответственна за реакцию комплексообразования (появление, изменение окраски, обесцвечивание исследуемого раствора, образование осадка или комплексного осаждения); электронная плотность на донорном атоме определяется структурой этой группировки. Такая группировка называется **функционально-аналитической группировкой** (ФАГ) – это сочетание различных функциональных групп, содержащих одинаковые или разные по природе атомы и пространственно расположенных для возможности замыкания цикла при комплексообразовании.

Функционально-аналитическая группировка в органических реагентах:

- диметилглиоксим



- 8-оксихинолин

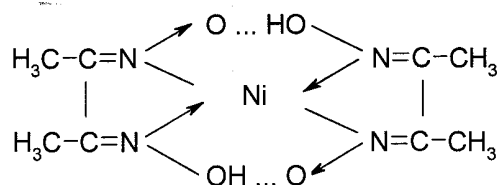


Свойства ФАГ зависят от:

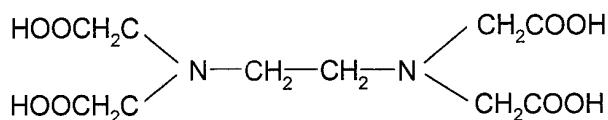
- структуры молекулы в целом;
- строения ФАГ;
- природы донорных атомов;
- размера цикла, образующегося вследствие комплексообразования;
- влияния заместителей.

Как правило, введение электроноакцепторных заместителей приводит к снижению электронной плотности на донорном атоме, снижению донорной способности ФАГ.

На способность ОАР к комплексообразованию и на свойства комплекса оказывают влияние помимо ФАГ рядом расположенные группировки, которые непосредственно не принимают участия в комплексообразовании, но способствуют более яркому проявлению эффекта взаимодействия ФАГ с неорганическими ионами. Это **аналитико-активные группировки** (ААГ).

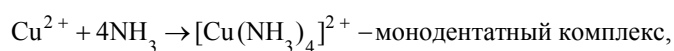


Этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II):

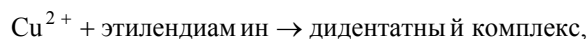


Комплексон II – потенциально гексадентатный лиганд. Он может координироваться с ионами металла двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп. В случае если один или два атома кислорода карбоксильных групп не образуют прочных связей с металлом, то ОАР функционирует как пентадентатный или тетрадентатный лиганд.

Чем больше дентатность лиганда, тем большее количество циклов может образоваться, тем сильнее проявляется хелатный эффект и тем более устойчив комплекс:



$$K_{\text{н}} \approx 10^{-13}.$$



$$K_{\text{н}} \approx 10^{-20}.$$

11.3. Устойчивость комплексных соединений с органическими аналитическими реагентами

Устойчивость комплексных соединений с органическими аналитическими реагентами определяется различными факторами.

1. **Свойствами катиона – комплексообразователя.** Катионы

s- и *p*-элементов с электронной оболочкой благородных газов. Такие катионы металлов образуют преимущественно комплексы с лигандами, содержащими донорный атом кислорода ($-\ddot{\text{O}}-$). В водных растворах конкурирующим лигандом для комплексов этих катионов является вода, так как катионы этих металлов гидратированы. Этим объясняется сравнительно небольшое число комплексных соединений этого типа и их хорошая растворимость в воде. Устойчивость комплексов возрастает с ростом потенциала ионизации металла.

Катионы *d*-элементов с заполненной *d*-орбиталью склонны к образованию комплексов с ОАР, в которых помимо донорных атомов (O, N, S) имеются π -связи, которые стабилизируют комплекс. Это Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и т.п.

Катионы *d*-элементов с незавершенными *d*-орбиталями. При образовании комплекса существенную роль играет потенциал ионизации металла и присутствие π -связи в реагенте. Как правило, такие комплексы окрашены (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} и т.д.).

2. **Свойствами лиганда (ОАР).** На устойчивость комплекса с ОАР влияют:

- природа донорного атома, а следовательно, электронная плотность на нем;
- дентатность лиганда (наиболее устойчивые комплексы с 5-6 членными циклами);
- способность образовывать хелаты;
- наличие или отсутствие заместителей ААГ.

3. **Условиями образования комплекса.** Влияние природы растворителя. Если ОАР используют для получения малорастворимого соединения, то в качестве растворителя используют неполярный растворитель, неспособный образовывать водородные связи, не содержащий донорные атомы, т.е. не конкурирующие с используемым ОАР за обладание катионом металла.

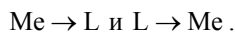
Влияние pH: если ОАР содержит OH^- -группу и при образовании комплекса вытесняется H^+ -ион (диметилглиоксим, 8-оксихинолин), то для проведения таких реакций недопустима кислая среда: реакцию следует проводить при pH = 12.

11.4. ПРИЧИНЫ ОКРАСКИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

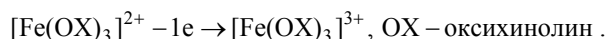
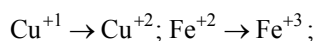
"Ответственность" за окраску комплексных соединений несут **хромофорные группировки**, которые делятся на группы:

1. *d-электронные хромофоры* характерны для катионов металлов с незаполненными *d*-орбиталями. Под влиянием электростатического поля лигандов происходит расщепление *d*-орбиталей и электроны переходят на *d*-подуровень с большим запасом энергии, поглощая при этом электромагнитные излучения в области определённых длин волн. Таким образом, комплексное соединение окрашено за счёт *d-d* переходов, локализованных на катионе металла. Cu^{2+} – белого цвета, однако при растворении в воде за счёт внедрения H_2O и образования комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ появляется голубая окраска. За счёт расщепления *d*-орбиталей образуется также комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ сине-фиолетовой окраски.

2. *d-π-хромофорные группировки*. Окраска комплексных соединений наблюдается за счёт катионов металлов за полными *d*-орбиталями и лигандами с системой π-связи. При этом возможен перенос заряда от металла (Me) к лиганду (L) и наоборот:



Таким образом, комплексное соединение окрашено при взаимодействии катионов металла с переменной степенью окисления и лигандов, имеющих π-связи:



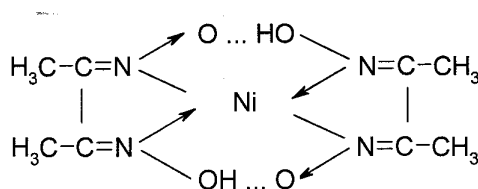
При этом окислительно-восстановительная реакция протекает между металлом и лигандом.

3. *π-хромофорные группировки* ОАР ответственны за окраску комплексного соединения. Для самого реагента характерен электронный переход с $\pi_{\text{связ}} \rightarrow \pi_{\text{разр}}^*$ орбитали. Если в состав лиганда входят σ-связи, то возможен переход $\sigma \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$, если присутствует свободная электронная пара. Эти переходы сопровождаются поглощением энергии в УФ области, образующиеся комплексные соединения окрашены.

Например, для определения Ve^{2+} -ионов, не обладающих хромофорными свойствами, следует брать окрашенный ОАР; а для определения Ni^{2+} -ионов, обладающих собственной окраской можно использовать диметилглиоксим (он бесцветен).

11.5. Реагенты, образующие малорастворимые комплексы

Такие ОАР должны содержать минимальное число полярных группировок ($-\text{COOH}$; $-\text{CO}_3\text{H}$; $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $=\text{NH}$). Если также группировки присутствуют в реагенте, то уменьшить растворимость можно за счёт дополнительного введения в молекулу реагента, содержащего неполярные группировки, как правило, с большой молекулярной массой (эффект утяжеления). Либо надо обеспечить образование такого комплекса, в котором группировки склонны к образованию водородной связи с молекулами воды (растворимость повышается). При этом группировки блокированы, т.е. замкнуты на себя. Например, диметилглиоксимат никеля:

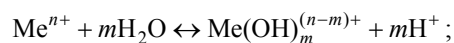


Для уменьшения растворимости осаждение ведут в малополярном растворителе ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

11.6. ТЕОРИЯ АНАЛОГИЙ

Для правильного выбора ОАР при проведении той или иной реакции следует воспользоваться теорией аналогий В.И. Кузнецова.

Согласно этой теории, реакции ионов с ОАР отождествляют с реакциями гидролиза, образования сульфидов и аммиакатов при идентичных условиях:

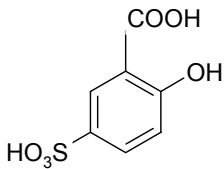
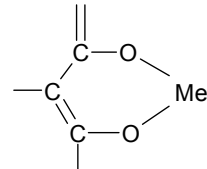
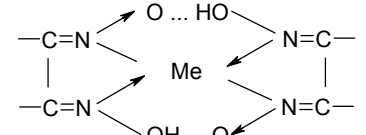
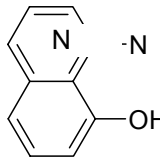
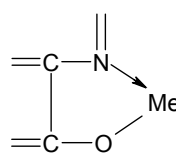


Для Al^{3+} гидролиз имеет место при $pH = 3 \dots 5$; при тех же условиях протекает реакция осаждения Al^{3+} ОАР.

R-SH осаждает катионы металлов, образующие малорастворимые в воде сульфиды (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и др.).

Механизм действия аминоксодержащих органических реагентов напоминает механизм образования аммиаков. Вот почему катионы, не образующие прочных аммиаков, не склонны вступать в реакции с аминоксодержащими органическими реагентами. Наиболее распространённые ОАР и их использование в анализе качества воды соответственно представлены в табл. 11.1 и 11.2.

11.1. Органические аналитические реагенты

ОАР	L	MeL	Me
1. Сульфосалициловая кислота			Fe^{3+}
2. Диметилглиоксим	$\begin{array}{c} H_3C-C=N-OH \\ \\ H_3C-C=N-OH \end{array}$		Ni^{2+} Fe^{2+} Pd^{2+}
3. 8-оксихинолин			Cu^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} Al^{3+}

11.2. Примеры использования ОАР в анализе качества воды

Определяемый компонент	ПДК мг/дм ³	Реагент	Окраска	Предел обнаружения, мг/дм ³	pH	λ , нм
Fe(общ)	0,3	SCN^- (KSCN, NH_4CSN)	Красная	0,05	4...5	490
		Сульфосалициловая кислота	Фиолетовая	0,1	1,8...2,5	510
Al	0,5	Алюминон	Оранжево-красная	0,05	4,5	540
Mn	0,1	$\rightarrow MnO_4^-$	Фиолетовая	0,05	<7	540
Cu	1,0	Диэтилдитиокарбонат Na	Коричневая	0,02	>7	430
Ni	0,1	Диметилглиоксим	Красная	0,005	>7	445
Hg	0,005	Дитизон (дитизонат Hg^+ , $CHCl_3$)	Жёлто-оранжевая	0,0005	6,0	490
Pb	0,03	Плюмбон (сульфарсазен) экстракция дитизином	Жёлто-оранжевая	0,005	7...7,3	515
Si	10,0	Молибдат аммония + растворитель	Синий	0,05	7,0	590
P-содержащие	0,001...1,0	Молибдат аммония + растворитель	Синий	0,01	7,0	690
Cr(III) Cr(IV)	0,5 0,05	Дифенилкарбазид	Красно-фиолетовая	0,02	8,0	540

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов, М.И. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л. : Химия, 1986. – 378 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия : в 2 т. / В.П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – Т. 1, 2.
3. Васильев, В.П. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / В.П. Васильев, Л.А. Калинина и др. – М. : Высшая школа, 1976. – 216 с.
4. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М. : Высшая школа, 1991. – 256 с.
5. Основы аналитической химии : в 2 кн. / Ю.А. Золотов и др. – М., 1999. – Кн. 1, 2.
6. Задачник по аналитической химии / Н.Ф. Клещев и др. – М. : Химия, 1993. – 221 с.
7. Крешков, А.П. Основы аналитической химии : в 3 кн. / А.П. Крешков. – М. : Химия, 1976. – Кн. 1, 2, 3.
8. Лебедева, М.И. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа / М.И. Лебедева, Б.И. Исаева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 1996. – 105 с.
9. Практикум по аналитической химии / М.И. Лебедева, Б.И. Исаева и др. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – 79 с.
10. Лурье, Н.Н. Справочник по аналитической химии / Н.Н. Лурье. – М. : Химия, 1971. – 453 с.
11. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия : в 2 кн. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М. : Химия, 1990. – Кн. 1, 2.
12. Попечителей, Е.П. Аналитические исследования в медицине, биологии и экологии / Е.П. Попечителей. – М. : Высшая школа. 2003. – 279 с.
13. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 245 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	4
2. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	19
3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)	30
4. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	52
5. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	63
6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ (RED-OX-) ТИТРОВАНИЕ	70
7. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ (ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА	82
8. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ	100
9. ХРОМАТОГРАФИЯ	114
10. ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА	127
11. ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	158