



**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**



Издательство ТГТУ

Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

"Тамбовский государственный технический университет"

М.И. ЛЕБЕДЕВА

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА**

Лекции к курсу



Тамбов
Издательство ТГТУ
2005

УДК 543(075)
ББК Г4я73-4
Л33

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
А.Б. Килимник

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

Лебедева, М.И.

Л33 Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / М.И. Лебедева. Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 216 с.

Рассмотрены основные вопросы курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». После изложения теоретического материала в каждой главе даны содержательные блоки по проверке знаний с помощью тестовых заданий и приведен рейтинг оценки знаний. В третьем разделе каждой главы приведены решения наиболее сложных задач и их оценка в баллах.

Предназначены для студентов нехимических специальностей (200401, 200402, 240202, 240802, 240902) и составлены в соответствии со стандартами и учебными программами.

УДК 543(075)

ББК Г4я73-4

ISBN 5-8265-0372-6

© Лебедева М.И., 2005

© Тамбовский государственный
технический университет
(ТГТУ), 2005

Учебное издание

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА**

Лекции к курсу

Редактор В.Н. Митрофанова
Компьютерное макетирование Д.А. Лопуховой

Подписано в печать 21.05.2005

Формат 60 × 84 / 16. Бумага офсетная. Печать офсетная
Гарнитура Times New Roman. Объем: 12,55 усл. печ. л.; 12,50 уч.-изд. л.
Тираж 200 экз. С. 571^М

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета,
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 и физико-химические методы анализа» для студентов химического профиля и полное их отсутствие для специальностей «Стандартизация и сертификация», «Пищевая биотехнология», «Инженерная защита окружающей среды», а также мой многолетний опыт преподавания этой дисциплины в ТГТУ привели к необходимости составления и издания предлагаемого курса лекций.

Предлагаемое издание состоит из одиннадцати глав, в каждой из которых выделены наиболее важные теоретические вопросы, отражающие последовательность изложения материала в лекционном курсе. I – V главы посвящены химическим (классическим) методам анализа, в VIII – X рассмотрены основные физико-химические методы анализа, а XI глава посвящена органическим аналитическим реагентам. Изучение каждого раздела рекомендуется завершать решением соответствующего содержательного блока, расположенного в конце главы. Блоки заданий сформулированы в трех специальных формах.

Теоретические задания с выбором ответов (тип А). К каждому теоретическому вопросу такого типа предлагаются по четыре привлекательных варианта ответов, только один из которых является верным. За любое правильно решенное задание типа А студент получает один балл.

Задачи с выбором ответов (тип В)¹ оцениваются в два балла. Они несложные и решаются практически в одно или несколько действий. Верный ответ выбирается из четырех предлагаемых вариантов.

Задания с развернутым ответом (тип С)² предлагают студенту записать ответ в развернутой форме и в зависимости от полноты решения и его правильности могут оцениваться от одного до пяти баллов. Максимальное количество баллов дается за полностью решенное задание и указывается в последней строке рейтинговой таблицы.

Суммарное количество баллов, набранные по той или иной теме, являются показателем знаний студента, уровень которых можно оценить в предлагаемой рейтинговой системе.

Набранное количество баллов	Оценка
32 – 40	Отлично
25 – 31	Хорошо
16 – 24	Удовлетворительно
Меньше 16	Неудовлетворительно

Автор выражает благодарность студентам Авсеевой А., Бусиной М., Зобниной Е., Кацуба Л., Поляковой Н., Тишкиной Э. (гр. ПБ-21), Поповой С. (гр. З-31), принимавшим активное участие в оформлении работы.

¹ В некоторых главах могут отсутствовать

² В некоторых главах могут отсутствовать

«Аналитическая химия
чутко реагирует на за-
просы производства и
черпает для себя в
этом силу и импульсы
для дальнейшего рос-
та.»

Н.С. Курнаков

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.

Основой экологического мониторинга 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 дает возможность вовремя обнаружить вредные примеси и локализовать источник загрязнения. Вот почему роль аналитической химии в охране окружающей среды приобретает все большее значение.

Аналитическая химия – это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры. Она является научной основой химического анализа.

Химический анализ – это получение опытным путем данных о составе и свойствах объектов. Впервые это понятие научно обосновал Р. Бойль в книге «Химик-скептик» (1661 г.) и ввел 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.

В. Оствальд писал: «Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает 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 приемы 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).

Основоположником 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 М.В. Ломоносовым закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом, **М.В. Ломоносов – основоположник количественного анализа**.

Современник Ломоносова академик Г.Е. Ловиц установил взаимосвязь между формой кристаллов и их химическим составом: «микрорентгенографический анализ». Первые классические работы по химическому анализу принадлежат академику В.М. Севергину, опубликовавшему «Руководство по испытанию минеральных вод». В 1844 г. профессор Казанского университета К.К. Клаус, анализируя «сырую платину», обнаружил новый элемент – рутений.

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

В 1871 г. вышло первое руководство по качественному и количественному анализу Н.А. Меншуткина «Аналитическая химия». Аналитическая химия создавалась трудами ученых многих стран. Неоценимый вклад в развитие аналитической химии внесли русские ученые: А.П. Виноградов, Н.А. Тананаев, И.П. Алимарин, Ю.А. Золотов, А.П. Крешков, Л.А. Чугаев, М.С. Цвет, Е.А. Божевольнов, В.И. Кузнецов, С.Б. Саввин и др.

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

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

В годы ВОВ 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 ее не удастся определить, но сделать это все 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 ГОСТам.

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

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

Методика анализа – подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения. Ее 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 дает 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 определенной 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– ($>> 0,10\text{г}$), полумикро– ($0,10 - 0,01\text{г}$), микро– ($0,01 - 10^{-6}\text{г}$), ультрамикрoанализ ($< 10^{-6}\text{г}$).

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» путем.

Примеры реакций, проводимых «сухим» путем: реакции окрашивания пламени (Na^+ – желтый; Sr^{2+} – красный; Ba^{2+} – зеленый; K^+ – фиолетовый; Tl^{3+} – зеленый, In^+ – синий и др.); при сплавлении $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Co^{2+} , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Ni^{2+} , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Cr^{3+} 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 (твердом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется **образцом**, или **пробой**. Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S^0 , S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после перевода в раствор пробы проводят **элементный анализ** (определение общего содержания серы) или **фазовый анализ** (определение содержания серы в каждой фазе или в ее отдельных химических формах).

Выполняя ту или иную аналитическую реакцию необходимо строго соблюдать определенные 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^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) используют реакцию их с Cl^- – ионами, при этом образуются белые осадки (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2).

2 **Избирательные (селективные) реакции.**

Пример: йодокрахмальная реакция. Впервые ее описал в 1815 г. немецкий химик Ф. Штрмейер. Для этих целей используют органические реагенты.

Пример: диметилглиоксим + Ni^{2+} → образование ало-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

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

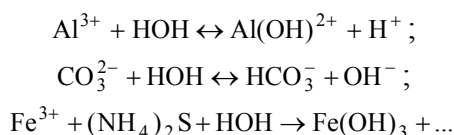
Пример: если реакции Ag^+ , Pb^{2+} , $Hg_2^{2+} + Cl^-$ проводить при нагревании, то $PbCl_2$ не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

3 Реакции комплексообразования используются для целей маскирования мешающих ионов.

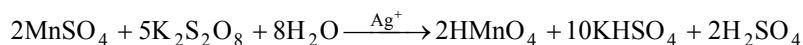
Пример: для обнаружения Co^{2+} в присутствии Fe^{3+} – ионов с помощью $KSCN$, реакцию проводят в присутствии F^- – ионов. При этом $Fe^{3+} + 4F^- \rightarrow [FeF_4]^-$, $K_n = 10^{-16}$, поэтому Fe^{3+} – ионы закомплексованы и не мешают определению Co^{2+} – ионов.

1.4.3 Реакции, используемые в аналитической химии

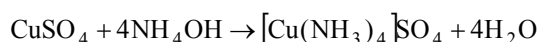
1 Гидролиз (по катиону, по аниону, по катиону и аниону)



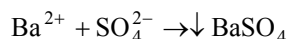
2 Реакции окисления–восстановления



3 Реакции комплексообразования

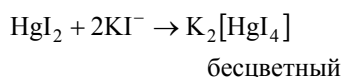
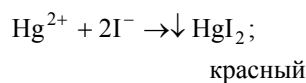


4 Реакции осаждения

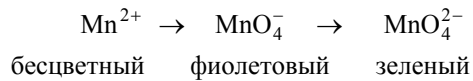


1.4.4 Сигналы методов качественного анализа

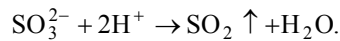
1 Образование или растворение осадка



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



3 Выделение газа



4 Реакции образования кристаллов строго определенной формы (микрористаллоскопические 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: $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{SCN}^-, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, \text{BrO}_3^-, \text{ClO}^-, \text{ClO}_2^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-$.

2 Анионы образуют **малорастворимые** соли бария, которые растворимы в уксусной, соляной и азотной кислотах (за исключением BaSO_4): $\text{F}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SiO}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$.

1.5.1 Схема анализа по идентификации неизвестного вещества

1 Окраска сухого вещества:

черная: $\text{FeS}, \text{PbS}, \text{Ag}_2\text{S}, \text{HgS}, \text{NiS}, \text{CoS}, \text{CuO}, \text{MnO}_2$ и др;

оранжевая: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др;

желтая: $\text{CrO}_4^{2-}, \text{HgO}, \text{CdS}$;

красная: $\text{Fe}(\text{SCN})_3, \text{Co}^{2+}$;

синяя: Cu^{2+} .

- 2 Окрашка 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 твердой 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. Больше применение находит **относительное концентрирование** – это отделение определяемых микрокомпонентов от основы, от мешающих микрокомпонентов.

Наибольшее распространение получили следующие методы предварительного концентрирования и разделения.

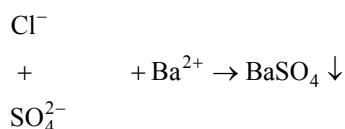
Физические:

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**.

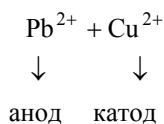
3 **Комплексообразование.**

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 металлами, 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 расчете 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. Ее 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, определен 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 черной 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 определен 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 ее 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»

В. 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 – каждодневное 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 приемов 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 расчетов. 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 ее 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 зависит 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 определенной 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 счет инструментализации позволяет сэкономить несколько тысяч рублей.

Для химика-аналитика математика – инструмент, которым нужно пользоваться рационально. Академик Крылов А.Н. (механик и математик) говорил: «Математика подобна мельнице: какое зерно насы-

плешь, такую муку и получишь: если жернова математического метода применить к глупости, то получается глупость, как правило, еще большая».

Содержательный блок 1: «Аналитическая химия как наука. Основные понятия»

Часть 1

A1 При обнаружении натриевого «пояса» Земли использовали:

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1 хроматографический метод; | 3 спектральный метод; |
| 2 метод осаждения; | 4 метод экстрагирования. |

A2 При определении содержания NaCl в галите применяли:

- | | |
|--------------------|-------------------------|
| 1 метод осаждения; | 3 комплексообразование; |
| 2 денсиметрию; | 4 метод флотации. |

A3 Для очистки нафталина используют метод:

- | | |
|---------------|--------------------|
| 1 флотации; | 3 осаждения; |
| 2 сублимации; | 4 экстрагирования. |

A4 Калорийность ржаного хлеба (209 ккал/100г), была определена методом:

- | | |
|----------------|-------------------|
| 1 гравиметрии; | 3 термометрии; |
| 2 титриметрии; | 4 кондуктометрии. |

A5 После осаждения SO_4^{2-} -ионов с помощью Ba^{2+} -ионов применяют:

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| 1 экстрагирование; | 3 флотацию; |
| 2 центрифугирование; | 4 комплексообразование. |

A6 Объемы стандартных растворов HCl на титрование Na_2CO_3 массой 0,0053 г составили 10,20 см^3 и 10,65 см^3 . По какому параметру был забракован анализ:

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1 предел обнаружения; | 3 воспроизводимость; |
| 2 простота; | 4 экспрессность. |

A7 Специальный анализ качества сырья на АО «Пигмент»:

- | | |
|-----------|----------------|
| 1 бензол; | 3 анилин; |
| 2 толуол; | 4 нитробензол. |

A8 При анализе твердых солей Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} используют реакции:

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 1 осаждения; | 3 окрашивание пламени; |
| 2 комплексообразования; | 4 образование «перлов» буры. |

A9 В водном растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ имеет кислую среду в результате:

- | | |
|----------------|----------------|
| 1 гидролиза; | 3 сольватации; |
| 2 диссоциации; | 4 гидратации. |

A10 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (голубой) изменяет свою окраску при прокаливании в результате реакции:

- | | |
|---------------|---------------------------------------------|
| 1 гидролиза; | 3 потери кристаллизационной воды; |
| 2 гидратации; | 4 термического разложения CuSO_4 . |

Часть 2

B1 Схема анализа смеси катионов: NH_4^+ , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} :

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1 NH_4^+ , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ; | 3 Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , NH_4^+ ; |
| 2 NH_4^+ , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} ; | 4 Zn^{2+} , Cr^{3+} , NH_4^+ , Fe^{3+} . |

B2 Схема анализа смеси катионов: Na^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} :

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 1 Na^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} , NH_4^+ ; | 3 Pb^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , NH_4^+ ; |
| 2 NH_4^+ , Na^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} ; | 4 Al^{3+} , Na^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} . |

B3 Схема анализа смеси катионов: Cu^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ :

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 1 Sr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ ; | 3 Fe^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Sr^{2+} ; |
| 2 Cu^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ ; | 4 Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Sr^{2+} . |

B4 Схема анализа смеси анионов: CO_3^{2-} , Cl^- , SCN^- , NO_3^- :

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 1 CO_3^{2-} , SCN^- , Cl^- , NO_3^- ; | 3 NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SCN^- ; |
| 2 Cl^- , SCN^- , CO_3^{2-} , NO_3^- ; | 4 SCN^- , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- . |

B5 Схема анализа смеси анионов: SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- :

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 CH_3COO^- , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; | 3 SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CH_3COO^- ; |
| 2 SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- ; | 4 CH_3COO^- , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} . |

B6 Схема анализа смеси анионов: CrO_4^{2-} , Cl^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} :

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , Cl^- ; | 3 PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , Cl^- ; |
| 2 CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- ; | 4 Cl^- , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} . |

B7 Плотность раствора CuSO_4 (20 °C) составляет 1,189 г/см³, что соответствует $\omega = 20\%$. Как называется этот метод?

- | | |
|-------------------|----------------|
| 1 рефрактометрия; | 3 гравиметрия; |
| 2 титриметрия; | 4 денсиметрия. |

B8 Плотность водного раствора формальдегида составляет 1,111 г/см³. ω (%) этого раствора составляет:

- | | |
|---------|---------|
| 1 50 %; | 3 15 %; |
|---------|---------|

2 40 %;

4 20 %.

В9 При разработке спектрофотометрической методики определения индометацина в лекарственной форме – в мази индометацина 5 %-ой – был проанализирован образец мази, содержащий 0,0200 г индометацина. В шести параллельных анализах найдена масса m индометацина, равная, г: 0,0196; 0,0198; 0,0199; 0,0200; 0,0201; 0,0203. Рассчитайте относительную ошибку среднего результата.

1 0,25 %;

3 1,00 %;

2 0 %;

4 2,00 %.

В10 Раствор NaOH титруют 0,1 н раствором HCl, содержащим хлороводород массой $m = 0,5499$ г. В четырех параллельных анализах было затрачено 13,8; 13,9; 14,1; 14,3 см³. Рассчитайте относительную ошибку среднего результата. Объем раствора в мерной колбе – 100 см³, объем аликвоты (NaOH) – 10 см³.

1 2,00 %;

3 0,25 %;

2 1,00 %;

4 2,67 %.

2 МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В основе любого количественного исследования – точное измерение массы с помощью аналитических весов (до 0,0001г). 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

$$V_{1H_1} = V_{2H_2} \quad (2.1)$$

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

2.1 Внешние признаки загрязнения токсичными химическими веществами объектов окружающей среды

В некоторых случаях обнаружение токсичных химических веществ (ТХВ) может быть достигнуто с помощью визуального контроля за состоянием окружающей среды, что заключается в наблюдении и выявлении негативных изменений в биоте (окружающей среде). В основе визуального контроля – способность биоты реагировать на воздействие химических веществ путем изменения свойств, структуры или других характеристик. Визуальный контроль не требует специального оборудования, прост в исполнении, поэтому доступен повсеместно.

В качестве биоиндикаторов при визуальном контроле используются растения, животные, рыбы, насекомые и т.д., при этом выбор индикаторного организма зависит как от типа определяемого вещества, так и от вида контролируемого объекта окружающей среды (ОС).

Для выявления присутствия токсикантов в воздухе целесообразно использовать растения-биоиндикаторы, так как в сравнении с животными их интенсивность газообмена более чем на порядок выше. Закрепленность на месте делает растения-биоиндикаторы пригодными и для контроля содержания ТХВ в почве. В основном, растения отрицательно реагируют на ТХВ. В зависимости от длительности и интенсивности воздействия ТХВ наблюдаются нарушения физиологических функций растений,

угнетается работа ферментативных систем, повреждаются и отмирают отдельные группы клеток. Отсюда внешними проявлениями воздействия ТХВ могут быть:

- загрязнение поверхности листьев;
- изменение окраски или появление хлоротных пятен;
- опадание листвы в нетрадиционный период;
- депрессия роста и изменение морфологических признаков;
- гибель растения.

Наиболее чувствительными к воздействию токсикантов являются болотная растительность, одуванчик, крапива, гречиха, хвойные деревья, клен, дуб, бузина. Средней восприимчивостью характеризуются большинство лиственных деревьев: береза, осина, калина, липа; наиболее устойчивы тополь, боярышник, кустарниковая растительность.

Наблюдение за водной флорой и фауной может помочь выявить наличие ТХВ в водной среде. При этом внешними проявлениями отравления рыб ТХВ могут быть появление язв на коже, эрозия плавников, аномалии скелета, новообразования в тканях и гибель.

Выбор животных для наблюдения за состоянием ОС ведется исходя из следующих требований: короткие циклы размножения, многочисленность, постоянная связь с антропогенной средой. Этим требованиям отвечают такие группы животных, как почвенная мезо- и микрофауна (дождевые черви, божьи коровки), мышевидные грызуны и некоторые домашние животные (кролики и др.). Появление в объектах ОС (почве, растительности, воде и др.) токсиканта может вызвать следующие отклонения от нормы у животных-индикаторов:

- изменение поведенческих реакций;
- появление в нетрадиционных местах обитания;
- аномалии в жизненных циклах;
- изменение морфологических признаков;
- болезнь и гибель.

Характер ответных реакций биоиндикаторов определяет ряд факторов:

- тип и концентрация ТХВ;
- уровень чувствительности и специфичность биоиндикатора;
- экологическая обстановка и т. д.

Пример: NO_3^- в организме человека превращается в NO_2^- , который вызывает сахарный диабет, а для растений он безвреден.

Следует учитывать, что некоторые виды растений и животных (насекомых) адаптируются к действию ТХВ (моль – нафталин, колорадский жук – инсектициды и т. д.).

Надежная классификация живых биоиндикаторов и создание их универсальной системы для всех антропогенных соединений невозможны из-за влияния природных условий.

Так, в степи и пустыне все почвенные животные обитают в толще почвы, и поэтому они в очень малой степени контактируют с загрязняющими атмосферу веществами. В то же время, в зоне тундры, где вся жизнь беспозвоночных сосредоточена на поверхности почвы, почти любое антропогенное воздействие на атмосферу может привести к катастрофическим последствиям для растений и животных.

Следует отметить еще одну особенность, проявляющуюся при использовании биоиндикаторов. Сложность механизмов поглощения и действия ТХВ на биоиндикаторы с учетом уровня чувствительности последних позволяет лишь оценить время их отклика. По существующим данным, о реакции биоиндикаторов судят по характеру наблюдаемых изменений не ранее двух-трех суток после действия ТХВ.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование визуального контроля за состоянием ОС в целях раннего выявления ее загрязнения ТХВ имеет ряд ограничений. Однако в некоторых случаях его применение целесообразно:

- при попадании в ОС ТХВ в больших концентрациях, вызывающих быстрый отклик биоиндикаторов;

– в отсутствие систематического физико-химического контроля визуальный контроль позволит принять меры по уменьшению опасности для здоровья людей.

Помимо внешних признаков изменения биоиндикаторов, в первую очередь, растений, следует обращать внимание на метеорологические аномалии (осадки, давление, температура и т. д.)

Визуальный контроль не может и не должен заменять контроль с помощью биологических и физических методов.

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 ГОСТах, посвященных анализу этих материалов.

Отбор проб может осуществляться систематически через определенные промежутки времени по заранее заданной программе, по распоряжению вышестоящих организаций, а также инициативно в случае возникновения непредвиденных опасных ситуаций и проявления внешних признаков загрязнения ОС. При систематическом проведении отбора проб различных объектов ОС рекомендуется соблюдать следующую периодичность. Отбор проб атмосферного воздуха проводят ежедневно с интервалом в 6 ч., обычно в 2, 8, 14 и 20 часов. Периодичность отбора проб питьевой воды дифференцируется по численности населения, пользующегося данным источником водоснабжения. В небольших населенных пунктах (до 10 тыс. человек) достаточно проводить двухразовый отбор проб воды в месяц, а в крупных городах анализ проб воды должен осуществляться ежедневно. Отбор проб почвы и снега осуществляют не реже одного раза в два месяца. Частота наблюдений за состоянием ОС может быть изменена в зависимости от ситуации, складывающейся в контролируемом районе.

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 водоемах 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 менее 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 объединенную 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 объединенная проба отбирается с площади 1-3 га. В горных районах, где велика комплексность почвы, объединенная проба отбирается с площади 0,5 – 1 га.

Для составления объединенной 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 (макаронные изделия, сухари).

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

Для надежного определения ТХВ отобранные пробы должны быть проанализированы в течение суток!

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

Извлечение вещества, например, жиров, осуществляют соответствующим органическим растворителем (экстракция), выбор которого чаще всего проводится эмпирическим путем. 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 пробу 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 аналитических навесок из отобранных проб твердых, 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 МЕТОДЫ АНАЛИЗА

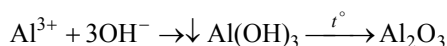
Классическими (химическими) методами принято называть, в основном, гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы. Эти методы широко применяются в практике химического анализа.

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

Пример:



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

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 надежным и используют для оценки надежности других методов. Более подробные сведения о методе – в материале по осадительному титрованию.

2.3.2 Объемные (титриметрические) методы анализа.

Основные понятия

При титриметрических (объемных) методах количество исследуемого вещества определяют по объему (массе) раствора реактива, израсходованного в реакции с данным соединением, т.е. измерение массы (взвешивание) заменяют измерением объема. 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_a , 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 комплексометрические методы титрования, в основу которых положены реакции комплексообразования.

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

2.1 Формулы для вычисления в титриметрическом анализе

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 (n_B, c_B)	$m = \frac{n_B V_B \Theta_A}{1000}$ (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) $n_B = \frac{n_A V_B}{V_A}$ (2.5)
Титр стандартного раствора (T_B)	$m = \frac{\Theta_A T_B V_B}{\Theta_B}$ (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 ($T_{B/A}$)	$m = T_{B/A} V_B$ (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 (n_{B1}, n_{B2})	$m = \frac{(n_{B1} \cdot V_{B1} - n_{B2} \cdot V_{B2}) \Theta_A}{1000}$ (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 $n_B = n_{B1}$, то $V_B - V_{B1} = V_{B2}$
Титр стандартных растворов (T_B, T_{B1})	$m = \left(\frac{T_B V_B}{\Theta_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\Theta_{B1}} \right) \Theta_A$ (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)	$n_{B1} = \frac{T_B 1000}{\Theta_{B1}}$ (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; Θ – масса эквивалента, г/моль; V_K – общий объем раствора навески; V_A – объем аликвотной части; a – навеска вещества, г.			

2.3.3 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).

Содержательный блок 2: «Методы количественного анализа»

Часть 1

A1 Основоположником количественного анализа является:

- | | |
|------------------|------------------|
| 1 Алимарин И.П.; | 3 Чугаев Л.А.; |
| 2 Золотов Ю.А.; | 4 Ломоносов М.В. |

A2 Количественный анализ базируется на двух законах:

- а закон постоянства состава
- б закон сохранения массы веществ
- в закон кратных отношений
- г закон эквивалентов

1 а, б; 2 б, в; 3 б, г; 4 а, г.

A3 Метод, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы, в элементном виде или в виде соединения с точно известным составом:

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1 микроанализ; | 3 неорганический; |
| 2 титриметрический; | 4 гравиметрический. |

A4 Определите порядок основных операций гравиметрического метода анализа:

- а охлаждение и взвешивание осадка
- б расчет, взвешивание и растворение навески
- в промывание, прокаливание осадка
- г фильтрование осадка
- д осаждение и созревание осадка

- | | |
|------------------|------------------|
| 1 б, д, в, г, а; | 3 б, в, д, г, а; |
| 2 б, д, г, в, а; | 4 б, г, в, д, а. |

A5 Этот способ количественного выражения концентрации показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя. О каком виде количественного выражения концентрации идет речь:

- | | |
|--------------|---------------|
| 1 молярном; | 3 нормальном; |
| 2 моляльном; | 4 титре. |

A6 Продукты гидролиза (коллоидные растворы) иногда мешают проведению анализа. В этом случае для подавления гидролиза в систему необходимо ввести:

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1 исходные продукты; | 3 продукты гидролиза; |
| 2 индикаторы; | 4 катализаторы. |

A7 Между K_d и $K_{\text{гидролиза}} (K_r)$ соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, существует взаимосвязь, которая выражается формулой:

1 $K_r = \frac{K_w}{K_k \cdot c}$;	3 $K_r = \frac{K_w}{K_0}$;
2 $K_k = \frac{K_w}{K_r \cdot K_0}$;	4 $K_r = \frac{K_w}{K_k}$;

где K_w – ионное произведение воды; c – концентрация гидролизующейся соли, моль/дм³; K_k – K_d кислоты; K_0 – K_d основания.

A8 Момент титрования, в котором некоторое свойство раствора (например, его окраска) претерпевает заметное изменение:

- | | |
|---------------------------------|--------------------------|
| 1 конечная точка титрования; | 3 точка эквивалентности; |
| 2 интервал перехода индикатора; | 4 скачок титрования. |

A9 Для определения Fe^{3+} - ионов в воде используют реакцию осаждения Fe^{3+} - ионов в виде $Fe(OH)_3$. Гравиметрическая форма – это:

- | | |
|----------------|---------------|
| 1 $Fe(OH)_3$; | 3 Fe_3O_4 ; |
|----------------|---------------|



A10 Осаждаемая и гравиметрическая формы совпадают в реакциях:



Часть 2

B1 Водородный показатель 0,01 М раствора карбоната калия равен:

- 1 14; 2 7,5; 3 1,7; 4 12,3.

B2 Как изменится pH 0,2 М раствора HCl, если его разбавить в 2 раза водой:

- 1 увеличится на 0,3; 3 увеличится на 0,85;
2 уменьшится на 0,85; 4 уменьшится на 0,3.

B3 Какую массу буры (г) необходимо взять для приготовления 350 см³ 0,02 н раствора Na₂B₄O₇ · 10H₂O:

- 1 1,337; 3 0,6685;
2 2,674; 4 2,006.

B4 При упаривании 760 см³ 28 %-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) получено 700 г раствора. Определите массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе (%)

- 1 10; 2 30; 3 40; 4 60.

B5 К 15 см³ 1 М раствора хлорида алюминия прибавили 25 см³ 2 М раствора гидроксида натрия. Осадок отфильтровали и прокалили. Масса получившегося осадка (г) равна

- 1 1,56; 2 3,56; 3 4,00; 4 0,30.

B6 Вычислите константу гидролиза (K_r) ацетата аммония (гидролизуется с образованием уксусной кислоты и гидроксида аммония). $K_{д,\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $K_{д,\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

- 1 $3 \cdot 10^{-8}$; 3 $3,33 \cdot 10^4$;
2 $3 \cdot 10^{-5}$; 4 $0,96 \cdot 10^{-14}$.

B7 Степень гидролиза (h) хлорида цинка по первой ступени в 0,5 М растворе, $K_{\text{Zn(OH)}_2} = 1,5 \cdot 10^{-9}$, равна

- 1 $0,36 \cdot 10^{-2}$; 3 $6,7 \cdot 10^{-2}$;
2 $0,72 \cdot 10^{-2}$; 4 $7,6 \cdot 10^{-2}$.

B8 В 300 см³ раствора содержится NaNO₂ массой 0,69 г. Определить степень гидролиза соли (h) и pH среды, $K_{д(\text{HNO}_2)} = 4 \cdot 10^{-4}$

- 1 $h = 2,89 \cdot 10^{-5}$;
pH = 6,06. 3 $h = 0,25 \cdot 10^{-10}$;
pH = 8,98.
2 $h = 2,89 \cdot 10^{-5}$;
pH = 7,94. 4 $h = 0,25 \cdot 10^{-10}$;
pH = 7,94.

В9 К 150 см³ воды прибавили 20 см³ 2 М раствора KCN. Вычислите pH и степень гидролиза соли (*h*). $K_{d(\text{HCN})} = 7,9 \cdot 10^{-10}$

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1 $h = 6,86 \cdot 10^{-3}$;
pH = 11,27. | 3 $h = 1,27 \cdot 10^{-5}$;
pH = 6,80. |
| 2 $h = 6,86 \cdot 10^{-3}$;
pH = 2,73. | 4 $h = 6,86 \cdot 10^{-3}$;
pH = 5,93. |

В10 При pH < 5 индикатор лакмус окрашен в красный, при pH > 8,3 – в синий, при промежуточных pH – в фиолетовый. Какова будет окраска индикатора в 0,001 М растворе CH₃COONa ($K_r = 5,6 \cdot 10^{-9}$)

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1 красная; | 3 синяя; |
| 2 фиолетовая; | 4 не изменится. |

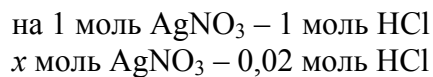
Часть 3

С1 К раствору, содержащему 3,88 г смеси бромида калия и иодида натрия, добавили 78 см³ 10 %-ного раствора нитрата серебра ($\rho = 1,09$ г/см³). Выпавший осадок отфильтровали. Фильтрат может прореагировать с 13,3 см³ соляной кислоты с молярной концентрацией 1,5 моль/дм³. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлороводорода (н.у.), необходимый для приготовления израсходованной соляной кислоты.

Элементы решения	Баллы
(1) $\text{KBr} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgBr} + \text{KNO}_3$ (2) $\text{NaI} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgI} + \text{NaNO}_3$ (3) $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$	1
Найдем массу раствора AgNO ₃ : $m_{\text{р-ра}}(\text{AgNO}_3) = \rho \cdot V = 1,09 \cdot 78 = 85,02 \text{ г}$ Найдем массу AgNO ₃ , содержащуюся в 10%-процентном растворе: $m(\text{AgNO}_3) = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot \omega}{100} = \frac{85,02 \cdot 10}{100} = 8,502 \text{ г.}$	2
Найдем общее количество AgNO ₃ : $n(\text{AgNO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{8,502}{170} = 0,05 \text{ моль.}$ Найдем количество HCl, которое вступило в реакцию с фильтратом: $n(\text{HCl}) = \frac{c_m \cdot V}{1000} = \frac{1,5 \cdot 13,3}{1000} = 0,02 \text{ моль.}$	3

В фильтрате содержится KNO_3 и NaNO_3 (см. реакции (1) и (2)), но они не реагируют с HCl . Следовательно, одно из исходных веществ было в избытке - AgNO_3

В соответствии с реакцией (3)



Тогда $n(\text{AgNO}_3) = 0,02$ моль – прореагировало с HCl .

Следовательно, на реакции (1) и (2) было затрачено AgNO_3 :

$$\begin{aligned} n(\text{AgNO}_3) &= n_{\text{общ.}} - n_{(3)} \\ n(\text{AgNO}_3) &= 0,05 - 0,02 = 0,03 \text{ моль} \end{aligned}$$

Тогда в соответствии с реакцией (1)



Обозначим количество вещества AgNO_3 за x (моль), значит

$$n(\text{KBr}) = n(\text{AgNO}_3) = x \text{ (моль)}.$$

4

Элементы решения

Бал-
лы

(2) Следовательно, в соответствии с реакцией

на 1 моль AgNO_3 – 1 моль NaI

Обозначим количество вещества AgNO_3 как $(0,03-x)$ (моль), тогда

$$n(\text{NaI}) = n(\text{AgNO}_3) = (0,03 - x) \text{ (моль)}.$$

Найдем массы NaI и KBr :

$$\begin{aligned} m &= n \cdot M \\ m(\text{KBr}) &= 119 \cdot x \text{ (г)} \\ m(\text{NaI}) &= 150 \cdot (0,03 - x) \text{ (г)} \end{aligned}$$

4

Так как общая масса смеси KBr и NaI равна 3,88 г, то составим и решим уравнение:

$$\begin{aligned} 119 \cdot x + 150 \cdot (0,03 - x) &= 3,88 \\ 31 \cdot x &= 0,62 \\ x &= 0,02 \text{ (моль)}, \end{aligned}$$

тогда

$$\begin{aligned} m(\text{NaI}) &= 150 \cdot (0,03 - 0,02) = 1,5 \text{ г} \\ m(\text{KBr}) &= 119 \cdot 0,02 = 2,38 \text{ г} \end{aligned}$$

Найдем массовые доли солей в смеси:

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{см}}} \cdot 100 \% \\ \omega(\text{KBr}) &= \frac{2,38}{3,88} \cdot 100 \% = 61,34 \% \\ \omega(\text{NaI}) &= \frac{1,5}{3,88} \cdot 100 \% = 38,66 \% \end{aligned}$$

Найдем объем HCl , необходимой для приготовления израсходованной соляной кислоты:

$$V(\text{HCl}) = n \cdot V_m = 0,02 \cdot 22,4 = 0,448 \text{ л.}$$

Таким образом, массовая доля бромида калия равна 61,34 %; массовая доля йодида натрия равна 38,66 %. Объем хлороводорода (н.у.), необходимый для приготовления израсходованной соляной кислоты равен 0,448 л.

5

61,34 %; 38,66 %; 0,448 л.

С2 Смесь меди и оксида меди(II) обработали раствором хлороводородной кислоты объемом $100,85 \text{ см}^3$ с массовой долей кислоты в растворе 36,5 % и плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$. Нерастворившийся остаток отделили и растворили в концентрированной серной кислоте. К образовавшемуся раствору сульфата меди(II) добавили раствор гидроксида калия. Осадок отделили и прокалили. В результате последней реакции получили твердый продукт массой 40 г. Определите массы веществ в смеси.

Элементы решения

Баллы

<p>(1) $\text{CuO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>(2) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>(3) $\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \downarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$</p> <p>(4) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$</p>	1
<p>Найдем массу раствора HCl:</p> $m_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = \rho \cdot V = 1,19 \cdot 100,85 = 120,0115 \text{ г}$ <p>Найдем массу HCl, содержащуюся в 36,5 %-ном растворе:</p> $m_{\text{р.в.}} = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot \omega}{100} = \frac{120,0115 \cdot 36,5}{100 \%} = 43,8 \text{ г}$	2
<p>Найдем количество вещества HCl, которое вступило в реакцию с CuO (1):</p> $n(\text{HCl}) = \frac{m_{(\text{HCl})}}{M_{(\text{HCl})}} = \frac{43,8}{36,5} = 1,2 \text{ моль.}$ <p>Найдем массу CuO исходя из реакции (1):</p> <p>на 1 моль CuO – 2 моль HCl x моль CuO – 1,2 моль HCl</p> <p>Тогда</p> $n(\text{CuO}) = \frac{1,2}{2} = 0,6 \text{ моль}$ $m(\text{CuO}) = n \cdot M = 0,6 \cdot 80 = 48 \text{ г}$	3
Элементы решения	Баллы

Найдем массу CuO, который образуется в результате реакции (4).

$$m(\text{CuO}) = 40 \text{ г.} \text{ -- (по условию.)}$$

Тогда

$$n(\text{CuO}) = \frac{m}{M} = \frac{40}{80} = 0,5 \text{ моль}$$

Значит, в соответствии с реакцией (4)

на 1 моль Cu(OH)₂ – 1 моль CuO, тогда

$$n(\text{Cu(OH)}_2) = 0,5 \text{ моль.}$$

В соответствии с реакцией (3)

4

на 1 моль Cu(OH)₂ – 1 моль CuSO₄

$$n(\text{CuSO}_4) = 0,5 \text{ моль,}$$

а в соответствии с реакцией (2)

на 1 моль CuSO₄ – 1 моль Cu, тогда

$$n(\text{Cu}) = 0,5 \text{ моль.}$$

Найдем массу Cu:

$$m(\text{Cu}) = n \cdot M = 0,5 \cdot 64 = 32 \text{ г}$$

Найдем общую массу смеси:

$$m_{\text{см}} = m(\text{Cu}) + m(\text{CuO}) = 32 + 48 = 80 \text{ г}$$

Массовая доля Cu в исходной смеси:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{32}{80} \cdot 100\% = 40\%$$

5

$$\omega(\text{CuO}) = \frac{48}{80} \cdot 100\% = 60\%$$

Таким образом, массовая доля меди в смеси равна 40 %, а массовая доля оксида меди(II) равна 60 %.

3 Кислотно-основное титрование (методы нейтрализации)

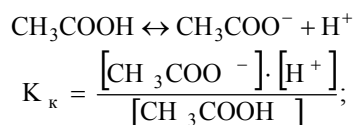
3.1 РАСЧЕТ pH В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для сильных электролитов:

$$0,01\text{M HCl} : [\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3; \quad 0,02\text{M H}_2\text{SO}_4 : [\text{H}^+] = 2 \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,04 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = 2; \quad \text{pH} = -\lg(4 \cdot 10^{-2}) = 2 - 0,6 = 1,4$$

Для слабых кислот:



Так как

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

то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} \cdot c_{\text{к}}} \quad (3.1)$$

Для слабых оснований:



Для буферных растворов:

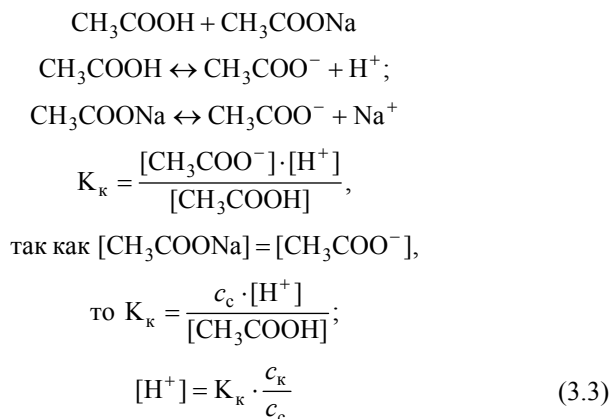
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (ацетатная буферная смесь); $\text{pH} < 7$;

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

Растворы, содержащие слабую кислоту (основание) и ее 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 емкость – это предельное количество кислоты или щелочи определенной концентрации (молярной, нормальной), которое можно добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы значение pH его изменилось только на единицу.

Расчет pH рассмотрим на примере



Для аммиачной буферной смеси:

$$[\text{OH}^-] = K_o \cdot \frac{c_o}{c_c} \quad (3.4)$$

3.2 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Основное уравнение процесса нейтрализации – взаимодействие



Титранты – HCl , H_2SO_4 , NaOH , KOH . 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 таковых выступают: бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 (бб/в) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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 рН 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.

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

3.3 ИНДИКАТОРЫ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

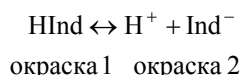
Индикаторы – это сложные органические кислоты или гидроксиды, при диссоциации которых происходит изменение структуры их молекул, т.е. появление или исчезновение хромофорных групп.

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

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

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

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



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

Так как интервал перехода индикаторов зависит от рК, 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	рТ	Интервал перехода, рН	Окраска в средах			рК _{инд}
			нейтральная	кислая	щелочная	

Лакмус	7	≤ 5,0–8,0	фиолетовый	красный	синий	–
Фенолфталеин	9	8,0–10,0	бесцветный	бесцветный	малиновый	9,2
Метиловый оранж	4	3,1–4,4	оранжевый	красный	жёлтый	3,7
Метиловый красный	5	4,4–6,2	красный	красный	жёлтый	5,1

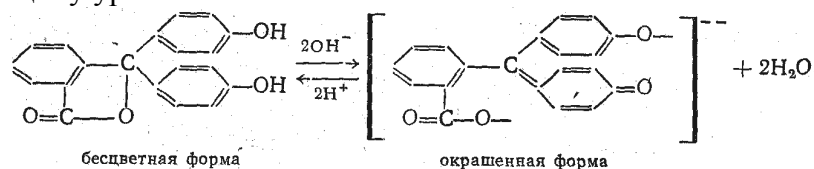
Согласно **хромофорной теории (Ганч)**, изменение окраски индикаторов связано с обратимой перегруппировкой атомов в молекуле органического соединения. Такая обратимая перегруппировка в органической химии называется **таутомерией**. Если в результате таутомерного изменения строения в молекуле органического соединения появляются особые группировки, называемые **хромофорами**, то органическое вещество приобретает окраску. Когда таутомерное превращение ведет 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 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора HCl , который титруется $0,1 \text{ н}$ раствором NaOH (табл. 3.2).

3.2 Результаты расчетов значений pH при титровании HCl раствором NaOH

% нейтрализации (объем раствора NaOH, см^3)	$[\text{H}^+]$, моль/ дм^3	pH
0	10^{-1}	1,00
90,0	$\frac{10^{-1} \cdot 10}{190} = 5,3 \cdot 10^{-3}$	2,28
99,0	$\frac{10^{-1} \cdot 1,0}{199} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
99,9	$\frac{10^{-1} \cdot 0,1}{199,9} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	4,30

% нейтрализации (объем раствора NaOH, см^3)	$[\text{H}^+]$, моль/ дм^3	pH
100,0	10^{-7}	7,0
100,1	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 0,1}{200,1} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	pOH = 4,3 pH = 9,7
101,0	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 1,0}{200} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	pOH = 3,3; pH = 10,7
110,0	$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1} \cdot 10}{200} = 4,8 \cdot 10^{-3}$	pOH = 2,3 pH = 11,7

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

Линия эквивалентности

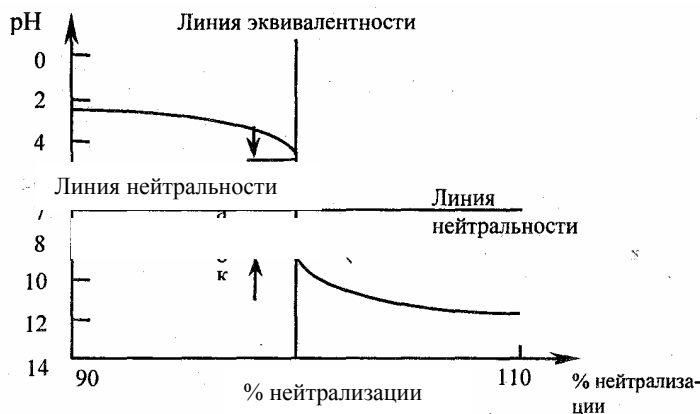


Рис. 3.1 Кривая титрования HCl раствором NaOH

АНАЛИЗ КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ:

- в начале титрования и после точки эквивалентности рН изменяется медленно, а в ТЭ – быстро;
- скачок титрования – (4.3 – 9.7). Следовательно, титрование сильной кислоты раствором сильной щелочи, возможно, проводить в присутствии метилоранжа, метилового красного и фенолфталеина;
- с повышением концентрации титруемого и стандартного растворов увеличивается скачок титрования. Чем выше температура титруемого раствора, тем меньше скачок титрования.

3.5 ТИТРОВАНИЕ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Предположим, что для титрования взято 100 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора CH_3COOH , который титруется $0,1 \text{ н}$ раствором NaOH .

Расчет $[\text{H}^+]$ и рН в процессе титрования:

До начала титрования

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} \cdot c_{\text{к}}}, \quad (3.5)$$

где $K_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $c_{\text{к}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Если прилить к титруемой уксусной кислоте 50 ; 90 ; $99,9 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н}$ раствора NaOH , то наряду со свободной CH_3COOH в растворе появится продукт нейтрализации уксусной кислоты – ацетат натрия. Уксусная кислота с ее солью образует буферный раствор.

Во всех промежуточных точках титрования, предшествующих точке эквивалентности, расчет $[\text{H}^+]$ проводят по формуле:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к}} \cdot \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}}, \quad (3.6)$$

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

$$c_{\text{с}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{общ}}} \quad (3.7)$$

При добавлении $50,0 \text{ см}^3$ прореагирует 50% уксусной кислоты. Следовательно, в растворе останется $0,05 \text{ моль/дм}^3$ недиссоциированных молекул кислоты и $0,05 \text{ моль/дм}^3$ ацетат-ионов. Подставив эти значения в расчетную формулу, получим концентрацию ионов водорода в растворе

$$[\text{H}^+] = \frac{0,05}{0,05} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль – ион/дм}^3$$

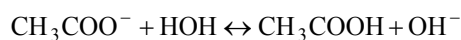
При добавлении $90,0 \text{ см}^3$ NaOH

$$c_{\text{с}} = \frac{90 \cdot 0,1}{190},$$

тогда

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10 \cdot 0,1}{90 \cdot 0,1} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль – ион/дм}^3 \text{ и т.д.}$$

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 ее константы диссоциации:

$$K_k = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (3.8)$$

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

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3.9)$$

на эту величину и получим:

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

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

$$\frac{K_w}{K_k} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_r \quad (3.10)$$

Эта константа характеризует способность соли гидролизываться. Из уравнения гидролиза следует, что

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-], \text{ а } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_c.$$

Тогда

$$\frac{K_w}{K_k} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_c}$$

или

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_c}{K_k}} \quad (3.11)$$

После точки эквивалентности среда щелочная

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

Результаты титрования CH_3COOH раствором NaOH представлены в табл. 3.3.

3.3 Результаты расчетов значений pH при титровании CH_3COOH раствором NaOH

Объем 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	$1,8 \cdot 10^{-5}$	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

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

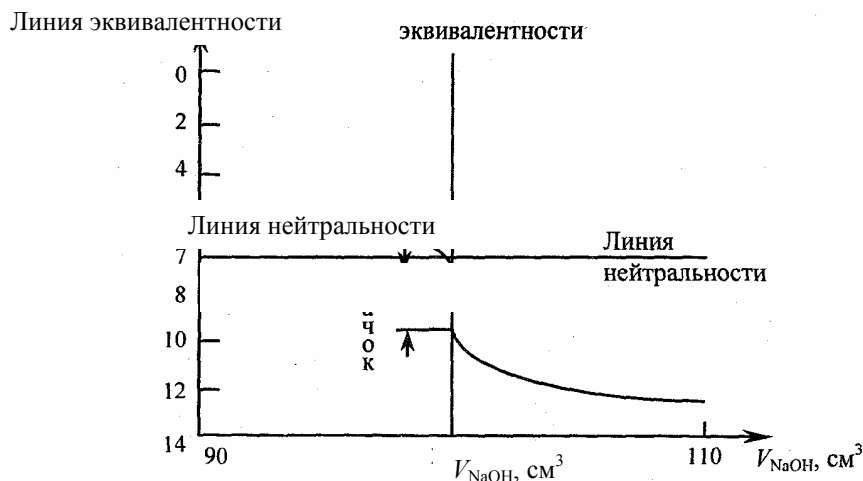


Рис.3.2 Кривая титрования CH_3COOH раствором NaOH

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 меньше 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 гидролизуетя 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 $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_0}$ и $\text{pH} = 11,12$.

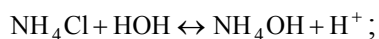
До точки эквивалентности расчет pOH и pH проводят по формуле:

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

тогда

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}. \quad (3.12)$$

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



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_c}{K_b}}. \quad (3.13)$$

После точки эквивалентности среда кислая, что обусловлено избытком титранта HCl. Результаты титрования представлены в табл. 3.4.

3.4 Результаты расчетов значений pH растворов при титровании NH₄OH раствором HCl

Прибавлено HCl, см ³	[H ⁺], моль-ион/дм ³	pH
0	$1,32 \cdot 10^{-12}$	11,12
19,0	$9,15 \cdot 10^{-8}$	7,96
19,90	$8,71 \cdot 10^{-7}$	6,94
19,98	$1,74 \cdot 10^{-7}$	6,24
20,00	$1,86 \cdot 10^{-6}$	5,27
20,10	$3,98 \cdot 10^{-4}$	3,60
21,00	$4,07 \cdot 10^{-3}$	2,61
25,00	$8,92 \cdot 10^{-2}$	1,95

Соответствующая кривая представлена на рис. 3.3

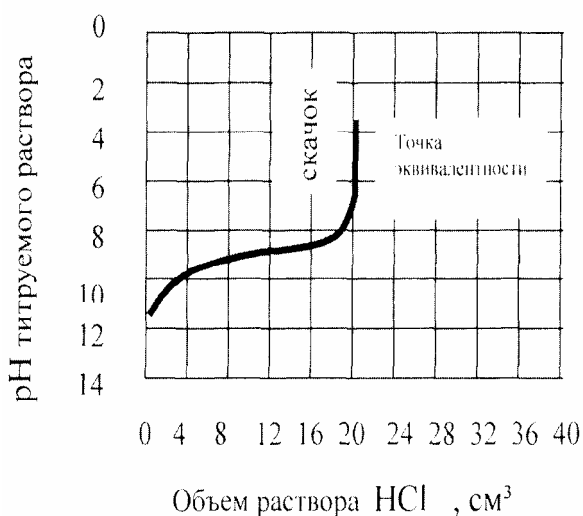


Рис. 3.3 Кривая титрования слабого основания(0,1н NH₃) сильной кислотой (0,1н HCl)

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 = 6.

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 $15 - 25 \text{ см}^3$.

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 $\text{pH} = 7$, а практически при использовании индикаторов оно заканчивается либо в кислой, либо в щелочной средах.

Водородная (протонная) ошибка титрования обусловлена недотитрованием сильной кислоты сильной щелочью ($\text{H}^+_{\text{нед}}$) или перетитрованием сильного основания сильной кислотой ($\text{H}^+_{\text{пер}}$). Эта ошибка обусловлена присутствием H^+ -ионов в конечной точке титрования. При титровании сильной кислоты ($0,1 \text{н HCl}$) сильным основанием ($0,1 \text{н NaOH}$) с метиловым оранжевым с $\text{pT} = 4$, титрование заканчивается при $\text{pH} = 4$ (в кислой среде). При начальном объеме (V_1) и конечном объеме (V_2)

$$\text{H}^+_{\text{нед}}\% = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot V_2}{\text{н} \cdot V_1} \cdot 100\% .$$

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

$$X_a = \frac{n' \cdot 100\%}{n}, \quad (3.14)$$

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

$$X_a = 10^{\text{pK}_k - \text{pT}} \cdot 100\% , \quad (3.15)$$

где $\text{K}_k = 10^{-\text{pK}_k}$; pH в КТТ = pT .

Основная ошибка – выраженная в процентах доля недотитрованного слабого основания в КТТ

$$X_b = \frac{n'_b \cdot 100\%}{n_b}, \quad (3.16)$$

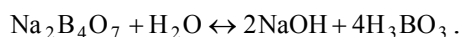
где n'_b – количество недотитрованного слабого основания; n_b – общее количество слабого основания. Приближенная формула для расчета основной ошибки

$$X_b = 10^{\text{pK}_0 + \text{pT} - 14} \cdot 100\% \quad (3.17)$$

Другие ошибки. Индикатор, являясь амфолитом, реагирует с исследуемым веществом или титрантом, что зависит от его концентрации и pH раствора. Для учета 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 гидролизует 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.

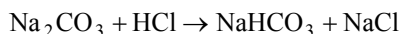
Тетраборат натрия должен быть свежеперекристаллизованным и отвечать формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна $381,4 / 2 = 190,7$ г/моль (381,4 г/моль – молярная масса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). 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 – твердые 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 щелочности различных природных объектов.

Пример 1: титрование Na_2CO_3 раствором HCl (0,1 моль/дм³).

Первая стадия



Расчет pH в этом случае проводят по формуле

$$[\text{H}^+] \cong \sqrt{K_1 \cdot K_2}, \quad (3.18)$$

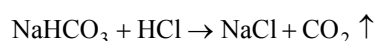
где K_1, K_2 – константы диссоциации H_2CO_3 по первой и второй ступеням:

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

$$\text{pH} \cong 8,35$$

Гидролиз протекает по первой ступени. Титрование проводят в присутствии фенолфталеина.

Вторая стадия



Так как $c_1(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³,

то $c_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

В этом случае pH вычисляют как для слабых одноосновных кислот:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot c_k} = \sqrt{4,13 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}$$

$$\text{pH} = 3,85$$

Эквивалентная точка может быть зафиксирована с помощью метилоранжа.
Кривая титрования представлена на рис. 3.4.

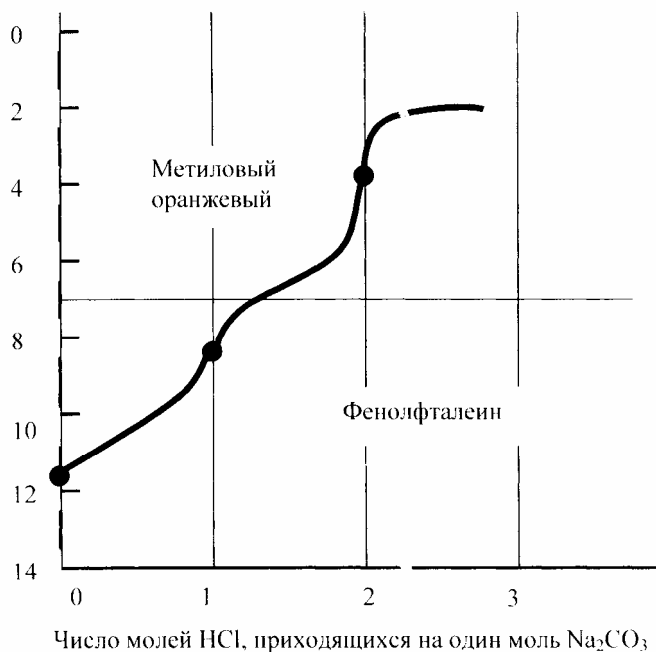
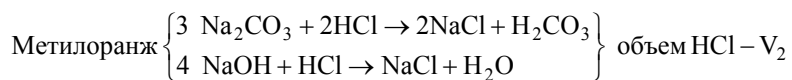
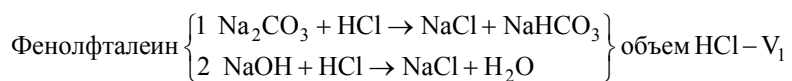


Рис. 3.4 Кривая титрования Na_2CO_3 раствором HCl

Пример 2: титрование смеси Na_2CO_3 и NaOH



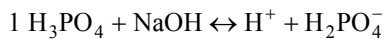
Расход HCl

$(V_2 - V_1)$ на реакцию 1;

$2(V_2 - V_1)$ на реакцию 3;

$V_2 - 2(V_2 - V_1)$ на титрование NaOH (реакции 2, 4).

Пример 3: титрование смеси H_3PO_4 и NaOH



$K_1 = 1.1 \cdot 10^{-2}$;



$K_2 = 2.0 \cdot 10^{-7}$;

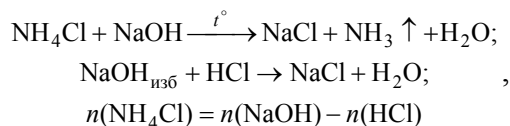


$K_3 = 3.6 \cdot 10^{-13}$

На кривой титрования обнаруживаются два скачка, так как K_3 очень мала ($< 10^{-9}$). Первый скачок может быть обнаружен при титровании с метилоранжем ($pH = 4,7$); второй с фенолфталеином ($pH = 9,8$).

3.8.2 Обратное титрование

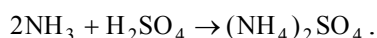
Используют для определения солей аммония. Определение основано на титровании раствором HCl избытка раствора щелочи, которую добавляют к соли аммония, разлагаемой при кипячении щелочного раствора с образованием NH_3 :



где n – число моль-эквивалентов.

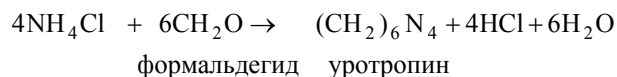
3.8.3 Определение содержания азота по Кьельдалю

Реакции кислотного-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

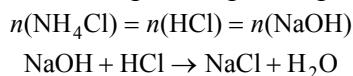


3.8.4 Метод титрования заместителя

Определение солей аммония основано на реакциях:



Выделяющуюся при этом HCl титруют стандартным раствором NaOH:



Содержательный блок 3: «Методы нейтрализации»

Часть 1

A1 Что такое буферная емкость раствора?

1 определенное количество кислоты или основания определенной молярной или нормальной концентрации, связанное со слабой кислотой или слабым основанием, образуя буферный раствор;

2 объем буферного раствора;

3 концентрация буферного раствора;

4 предельное количество кислоты или основания определенной молярной или нормальной концентрации, которое можно добавить к одному литру буферного раствора, чтобы значение рН его изменилось на единицу.

A2 рН буферного раствора зависит от:

- 1 константы диссоциации ($K_{\text{дисс}}$) кислоты и основания;
- 2 концентрации соли (c_c) и кислоты (c_k);
- 3 концентрации соли (c_c) и основания (c_o);
- 4 константы диссоциации ($K_{\text{дисс}}$), концентрации соли (c_c), кислоты (c_k) или основания (c_o).

A3 При каком значении рН буферная емкость раствора максимальна?

- 1 при рН = 0;
- 2 при рН = 7;
- 3 при рН, равном рТ индикатора, используемого с этим раствором при кислотно-основном титровании;
- 4 при рН раствора, равном рН, поддерживаемом этим буферным раствором.

A4 В методе кислотно-основного титрования скачок титрования зависит от:

- 1 концентрации титруемого раствора;
- 2 изменения ионной силы раствора в процессе титрования;
- 3 концентрации титранта и присутствия посторонних веществ в растворе;
- 4 концентрации титранта и титруемого вещества, константы диссоциации и температуры.

A5 В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности соответствует рН = 7?

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------------|
| 1 $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$; | 3 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$; |
| 2 $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$; | 4 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$ |

A6 Интервал перехода окраски индикатора – это:

- 1 область концентрации гидроксил-ионов, в пределах которой индикатор разрушается;
- 2 область концентрации ионов водорода, в пределах которой окраска индикатора не изменяется;
- 3 область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм;
- 4 область концентрации ионов водорода, в пределах которой индикатор устойчив.

A7 Отличие окраски различных форм индикатора зависит от:

- 1 способности молекулярной и ионной форм индикатора поглощать лучи различной длины волн;
- 2 K_d индикатора и рН раствора;
- 3 константы кислотности индикатора, которая напрямую связана с рН раствора, в котором он находится;
- 4 диэлектрической проницаемости среды, в которую был добавлен данный индикатор.

A8 Можно ли определить содержание HCl и H_3BO_3 в смеси титрованием раствором сильного основания в водной среде? С какими индикаторами и в какой последовательности?

- 1 да, лакмус и фенолфталеин;
- 2 да, метиловый оранжевый и фенолфталеин;
- 3 да, лакмус и метиловый красный;

4 нет.

A9 Для стандартизации раствора HCl используют буру. Это –...

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1 стандартный образец; | 3 вторичный стандарт; |
| 2 первичный стандарт; | 4 химический реагент. |

A10 Стандартный раствор NaOH используют при определении

- | | |
|----------------------|---------------------|
| 1 щелочности воды; | 3 жесткости воды; |
| 2 кислотности хлеба; | 4 карбоната натрия. |

Часть 2

B1 При каком pH следует закончить титрование 0,05 н раствора NH₄OH 0,05 н раствором H₂SO₄?

- | | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| 1 9,55; | 2 5,40; | 3 1,00; | 4 7,00. |
|---------|---------|---------|---------|

B2 0,5·10⁻⁵ раствор H₂SO₄ имеет рК, равный:

- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| 1 3,0; | 2 4,0; | 3 5,0; | 4 6,0. |
|--------|--------|--------|--------|

B3 ω % 0,02 н раствора H₂SO₄ составляет:

- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| 1 2,0; | 2 0,2; | 3 0,4; | 4 0,5. |
|--------|--------|--------|--------|

B4 Для определения массовой доли свободных кислот в льняном масле его навеску массой 0,5000 г растворили в 20 см³ спиртоэфирной смеси, оттитровали 0,05 М раствором КОН в присутствии фенолфталеина. При этом было израсходовано 2,45 см³ КОН. Определите массовую долю кислот, если средняя молярная масса кислот льняного масла равна 274 г/моль.

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 3,36 %; | 2 6,71 %; | 3 7,29 %; | 4 1,12 %. |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

B5 Рассчитайте ошибку титрования 20 см³ 0,1 н раствора CH₃COOH 0,1 н раствором NaOH до pH = 10.

- | | |
|------------------------------------|---------------------------------|
| 1 0,2 % или 0,04 см ³ ; | 3 2 % или 0,4 см ³ ; |
| 2 0,6 % или 0,1 см ³ ; | 4 13 % или 3 см ³ . |

B6 Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки при кислотно-основном титровании 20 см³ раствора аскорбиновой кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ стандартным раствором NaOH объемом 20 см³ с концентрацией 0,1 моль/дм³ в присутствии фенолфталеина (pT = 9), считая аскорбиновую кислоту слабой одноосновной кислотой с pK_к = 4,04.

- | | |
|------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1 OH ⁻ - ошибка 10 ⁻⁵ %; | 3 OH ⁻ - ошибка 0,01 %; |
| 2 H ⁺ - ошибка 0,002 %; | 4 OH ⁻ - ошибка 0,2 %. |

B7 Можно ли использовать фенолфталеин в качестве индикатора при титровании 0,02 н раствора NaOH 0,02 н раствором HCl, учитывая ошибку титрования?

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 да, 0,2 %; | 3 нет, 20 %; |
| 2 да, 0,1 %; | 4 нет, 15 %. |

B8 25 см³ HNO₃ титруют 0,09562 н раствором KOH. Около точки эквивалентности кран бюретки заело, и его удалось закрыть только тогда, когда объем вылитой щелочи, составлял 24,85 см³, а раствор стал уже щелочным. На титрование введенного избытка щелочи было израсходовано 0,58 см³ раствора H₂SO₄ (K = 1,245 к 0,05 н раствора H₂SO₄). Определите нормальность HNO₃.

- 1 0,0949 моль/дм³; 3 0,0929 моль/дм³;
 2 0,0936 моль/дм³; 4 0,0945 моль/дм³.

B9 Какова общая концентрация лимонной кислоты в лимонном соке с pH = 2 если его кислотность определяется только лимонной кислотой? (K₁ = 7,4·10⁻⁴; K₂ = 2,2·10⁻⁵; K₃ = 4·10⁻⁷)

- 1 0,1523 моль/дм³; 3 0,1451 моль/дм³;
 2 0,1554 моль/дм³; 4 0,1397 моль/дм³.

B10 Для определения общей кислотности желудочного сока 5 см³ сока оттитровали 0,095 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. На реакцию израсходовали 2,8 см³ раствора щелочи. Какой объем количество щелочи пошел на нейтрализацию HCl, содержащейся в желудочном соке?

- 1 2,66 см³; 3 13,3 см³;
 2 5,32 см³; 4 53,2 см³.

Часть 3

C1 5,00 см³ смеси H₂SO₄ и H₃PO₄ поместили в мерную колбу объемом 250 см³ и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 25,00 см³ полученного раствора в присутствии метилового оранжевого расходуется 30,15 см³ 0,08264 н раствора NaOH. При этом нейтрализуется вся H₂SO₄, а H₃PO₄ – до гидрофосфата натрия. После дотитровывания этого раствора в присутствии фенолфталеина щелочью общий расход раствора NaOH составляет 44,90 см³. При этом гидрофосфат переходит в ди-гидрофосфат. Определите нормальную концентрацию каждой из кислот в 1 дм³ анализируемой смеси

Элементы решения			Баллы
(1)	H ₂ SO ₄ +2	NaOH=Na ₂ SO ₄ +2	1
(2)	H ₃ PO ₄ +	NaOH=NaH ₂ PO ₄ +	
(3)	NaH ₂ PO ₄ +	NaOH=Na ₂ HPO ₄ +	
Согласно реакциям (1) и (2) и условию задачи масса эквивалента составит:			2
H ₂ SO ₄ -49 г/моль-Э ₁ , H ₃ PO ₄ -98 г/моль-Э ₂ ,			
а из реакции (3) масса эквивалента H ₃ PO ₄ = 49 г/моль-Э ₃ .			

<p>Введём обозначения:</p> <p>x – масса H_2SO_4 в 5 см^3 исследуемой смеси, г; y – масса H_3PO_4 в 5 см^3 исследуемой смеси, г.</p> <p>Так как нормальность всего раствора будет складываться из нормальностей его составляющих ($n = n_1 + n_2$), то</p> <p>Для 1-го титрования</p> $n_1 = \frac{x \cdot 1000}{\mathcal{E}_1 \cdot V} + \frac{y \cdot 1000}{\mathcal{E}_2 \cdot V}$ <p>Для 2-го титрования</p> $n_2 = \frac{x \cdot 1000}{\mathcal{E}_1 \cdot V} + \frac{y \cdot 1000}{\mathcal{E}_3 \cdot V}$	3
<p>Подставляя значения и решая систему уравнений, получаем в 5 см^3 исследуемой смеси</p> $x = 0,6235\text{ г};$ $y = 1,1946\text{ г}.$	4
Элементы решения	
<p>В пересчете на 1 дм^3 исследуемой смеси получим</p> $m(H_2SO_4) = 124,82\text{ г}$ $m(H_3PO_4) = 238,91\text{ г}$ <p>Нормальность каждой из кислоты составит</p> $n(H_2SO_4) = \frac{124,82}{49} = 2,5473\text{ моль}$ $n(H_3PO_4) = \frac{238,91}{49} = 4,8757\text{ моль}$	5

С2 Навеска 7,02 г пшеничной муки обработана по Кьельдалю. Аммиак, получившийся из содержащегося в ней азота, поглощен 100 см^3 раствора H_2SO_4 ($T_{H_2SO_4/KOH} = 0,0226\text{ г/см}^3$). После поглощения NH_3 раствор разведен в мерной колбе емкостью 200 см^3 водой. 20 см^3 полученного раствора титруют $0,1020\text{ н}$ раствором KOH , которого расходуется $19,61\text{ см}^3$. Сколько % азота содержалось в навеске муки?

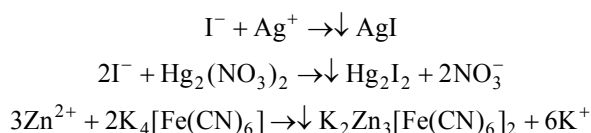
Элементы решения	
$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$ $(NH_4)_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + NH_3 + 2H_2O$ $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$	1

$T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}} = \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{KOH}}}{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$ $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,019775 \text{ г/см}^3$	2
$n(\text{NH}_3) = 2n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,0202 \text{ моль}$ $m(\text{NH}_3) = 0,345 \text{ г}$	3
$m(\text{KOH}) = n \cdot M \cdot \mathcal{E} \cdot 1000 = 0,112 \text{ г}$ $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0202 \text{ моль}$ $\omega(\text{N в NH}_3) = \frac{14}{17} \cdot 100 \% = 82,35 \%$	4
$m(\text{N в NH}_3) = m(\text{NH}_3) \cdot \omega(\text{N в NH}_3) \cdot 100 \% = 0,2841 \text{ г}$ $\omega(\text{N в муке}) = \frac{0,2841}{7,02} \cdot 100 \% = 4,047 \%$	5

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

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

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					
	0,00 1	0,00 5	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

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

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 AB растворимость

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

Растворимость малорастворимого соединения состава A_aB_b равна:

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{ПР(A_aB_b)}{a^a \cdot b^b}} \quad (4.7)$$

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 должно 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 концентрации 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 твердого вещества будет наблюдаться его растворение.

4.4 Влияние различных факторов на растворимость осадков

Пользуясь величинами ПР, можно рассчитать растворимость осадков малорастворимых соединений в присутствии одноименных 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

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

На растворимость малорастворимых соединений оказывают влияние соли, не имеющие одноименных ионов. Причем 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:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,70 \cdot 10^{-10}, \text{ПР}(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13}, \text{ПР}(\text{AgI}) = 1,50 \cdot 10^{-16}$$

4.6 Классификация методов осадительного титрования

Методы осадительного титрования классифицируют по типу титранта:

- $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ – 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

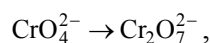
Титрант – стандартный раствор AgNO_3 . Метод используют в анализе фармпрепаратов – NaCl , NaBr , NaI , KBr , KI , спиртовых растворов I_2 , галогенсодержащих органических веществ, барбитуратов – производных диоксопиримидона и т.д. При этом образуются малорастворимые соли серебра.

В аргентометрии используют различные методы:

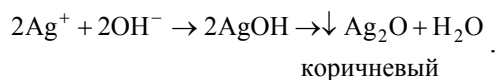
1 **Метод Гей-Люссака** (1832 г.) – метод равного помутнения. В настоящее время не применяется.

2 **Метод Мора** (1856 г.).

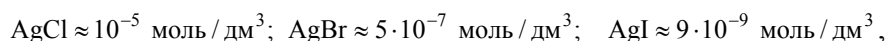
Титрование галогенид–ионов (Cl^- , Br^- , I^-) проводят стандартным раствором AgNO_3 в присутствии осадительного индикатора K_2CrO_4 при $\text{pH} = 6,5 \dots 10,3$, так как в кислой среде



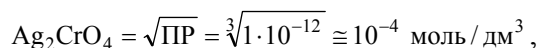
а в сильнощелочной среде титрование невозможно, так как



Так как растворимость



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 Ag_2CrO_4 .

3 **Метод Фольгарда** (1870 г.).

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 окрашены. При этом применяют метод обратного титрования.

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 Фаянса** (1923 г.). 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

$100 \text{ см}^3 0,1 \text{ н раствора NaCl} + 0,1 \text{ н раствора AgNO}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgCl}$.

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 AgNO_3 раствором NaCl

$V_{\text{AgNO}_3}, \text{ см}^3$	$[\text{Cl}^-], \text{ моль-ион/дм}^3$	$p\text{Cl}^-$
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 $1,7 \cdot 10^{-10}$, $[\text{Cl}^-] = 1,33 \cdot 10^{-5}$	4,88
$V_{\text{AgNO}_3}, \text{ см}^3$	$[\text{Cl}^-], \text{ моль-ион/дм}^3$	$p\text{Cl}^-$
100,1	Избыток Ag^+ , растворимость AgCl уменьшается $[\text{Ag}^+] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5,00 \cdot 10^{-4}$, а $[\text{Cl}^-] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}} = 3,4 \cdot 10^{-6}$,	5,38
101	$[\text{Ag}^+] = \frac{1,0 \cdot 0,1}{201} = 4,98 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = 3,4 \cdot 10^{-7}$	6,46

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

$p\text{Cl}^-$

Линия эквивалентности (линия эквивалентности)

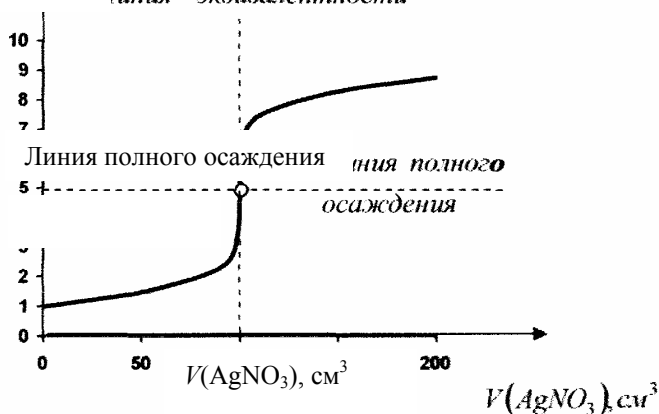


Рис. 4.1 Кривая осадительного титрования раствора хлорида натрия стандартным раствором нитрата серебра

Рассчитанная кривая несколько отличается от реальной кривой осадительного титрования в силу допущений, принятых при расчетах (например, из-за пренебрежения растворимостью осадка вблизи точки эквивалентности и изменением ионной силы раствора). Однако, соответствующие различия между рассчитанной и реальной кривой осадительного титрования незначительны и непринципиальны; рассчитанная кривая титрования в целом правильно отражает характер реальной кривой титрования.

Растворимость осадка, образующегося в процессе осадительного титрования, сильно влияет на протяженность 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)

4.3 Растворимость галогенидов серебра

Реакция	ПР (AgΓ)	pΓ ⁻ в ТЭ	Скачок ΔpΓ ⁻
$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	4,875	-2
$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	6,14	-4
$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	8,04	-8

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.

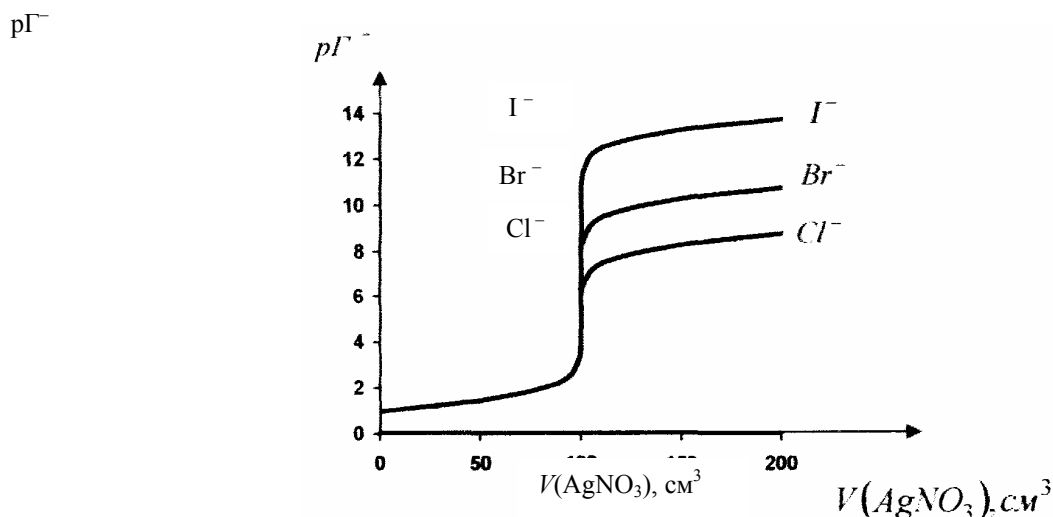


Рис. 4.2 Сравнение кривых титрования 0,1 н растворов KCl, KBr, KI 0,1 н раствором нитрата серебра

Анализ кривой титрования:

- 1 Кривая симметрична относительно точки эквивалентности.
- 2 Скачок титрования ($\approx 3.8 \dots 6.2$). Он 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.

Содержательный блок 4: «Осадительное титрование»

Часть 1

A1 Что такое осадительное титрование?

- 1 метод анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом ярко окрашенные соединения;
- 2 метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения;
- 3 метод анализа, основанный на взвешивании полученного при титровании осадка;
- 4 метод определения кислот, оснований, солей, основанный на реакции взаимодействия между протолитами – кислотой и основанием.

A2 Выберите требование, предъявляемое к реакциям, применяемым в осадительном титровании:

- 1 определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакции осаждения с титрантом;
- 2 определяемое вещество и титрант должны иметь одинаковую концентрацию;
- 3 титрант должен хорошо растворяться в воде с образованием ярко окрашенного раствора;
- 4 выпавший осадок должен быть ярко окрашен.

A3 Какие индикаторы используют в методе осадительного титрования для фиксации ТЭ?

- | | |
|-------------------|--------------------------|
| 1 осадительные; | 3 адсорбционные; |
| 2 металлохромные; | 4 все вышеперечисленные. |

A4 Осадительными называются индикаторы, которые

- 1 выделяются из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в ТЭ или вблизи ее;
- 2 выделяются из раствора в виде осадка после ТЭ;
- 3 индикаторы, которые растворяются после ТЭ (т.е. существуют в виде осадка до ТЭ);
- 4 окрашивают раствор в ТЭ или вблизи ее.

A5 Что такое адсорбционные индикаторы?

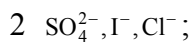
- 1 индикаторы, которые адсорбируются анализируемым раствором в ТЭ или вблизи ее;
- 2 индикаторы, которые адсорбируются титрантом в ТЭ или вблизи ее;
- 3 индикаторы, которые адсорбируют или десорбируют осадок в ТЭ или вблизи ее;
- 4 индикаторы, которые адсорбируются или десорбируются осадком при осадительном титровании. При этом изменяется окраска в ТЭ или вблизи ее.

A6 На основании ПР определите последовательность образования осадков малорастворимых соединений серебра:

- | | |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1 Γ , CO_3^{2-} , CN^- ; | 3 Γ , Cl^- , CrO_4^{2-} ; |
| 2 Γ , SCN^- , Br^- ; | 4 Cl^- , CN^- , SCN^- . |

A7 На основании ПР малорастворимых соединений свинца определите ряд, в котором соблюдается последовательность образования осадков:

- | | |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1 S^{2-} , Cl^- , I^- ; | 3 OH^- , SO_4^{2-} , S^{2-} ; |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|



A8 Ионная сила увеличивается в растворах солей:

- 1 натрия, магния, алюминия;
- 2 натрия, магния, лития;
- 3 магния, кальция, алюминия;
- 4 калия, магния, кальция.

A9 Растворимость солей моль/дм³ одинакова в ряду:

- 1 AgCl (ПР = $1,6 \cdot 10^{-10}$); AgBr (ПР = $7,7 \cdot 10^{-13}$);
- 2 AgCl (ПР = $1,6 \cdot 10^{-10}$); BaCrO_4 (ПР = $1,6 \cdot 10^{-10}$);
- 3 AgCl (ПР = $1,6 \cdot 10^{-10}$); CaCO_3 (ПР = $4,8 \cdot 10^{-9}$);
- 4 BaSO_4 (ПР = $1,1 \cdot 10^{-10}$); BaCO_3 (ПР = $5,1 \cdot 10^{-9}$).

A10 Растворимость солей моль/дм³ одинакова в ряду:

- 1 CuI (ПР = $1,0 \cdot 10^{-12}$); AgSCN (ПР = $1,1 \cdot 10^{-12}$);
- 2 CuI (ПР = $1,0 \cdot 10^{-12}$); CuS (ПР = $4 \cdot 10^{-38}$);
- 3 AgI (ПР = $1,0 \cdot 10^{-16}$); AgCl (ПР = $1,6 \cdot 10^{-10}$);
- 4 PbS (ПР = $1,0 \cdot 10^{-29}$); PbSO_4 (ПР = $1,6 \cdot 10^{-8}$).

Часть 2

B1 Определите ряд, в котором наблюдается увеличение растворимости веществ:

- | | |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1 $\text{PbS}, \text{PbCrO}_4, \text{PbSO}_4$; | 3 $\text{PbSO}_4, \text{PbS}, \text{PbCrO}_4$; |
| 2 $\text{PbS}, \text{PbSO}_4, \text{PbCO}_3$; | 4 $\text{PbCrO}_4, \text{PbSO}_4, \text{PbCO}_3$. |

B2 При титровании 10 см³ раствора, содержащего бромид-анионы, израсходовано 5 см³ 0,1 н раствора нитрата серебра. Определите нормальность анализируемого раствора.

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 0,10 н; | 3 0,01 н; |
| 2 0,15 н; | 4 0,05 н. |

B3 Раствор, содержащий катионы цинка, оттитровали раствором ферроцианида калия в кислой среде. На титрование такого же объема $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ потребовалось 10 см³ 0,1 н раствора перманганата калия. Найдите нормальную концентрацию исходного раствора (содержащего катионы цинка), если его объем 100 см³.

- | | |
|------------|------------|
| 1 0,075 н; | 3 1,000 н; |
| 2 0,750 н; | 4 0,500 н. |

B4 Раствор хлорида цинка объемом 5 см³ титруют 10 см³ 0,1 н раствора гексацианоферрата калия (II). Определите нормальность анализируемого раствора.

- | | |
|----------|--------|
| 1 0,1 н; | 3 1 н; |
| 2 0,2 н; | 4 3 н. |

B5 К 0,5 н раствору бромида калия прибавили 10 см³ 0,1 н раствора нитрата серебра, избыток которого оттитровали 2 см³ 0,2 н раствора роданида аммония. Определите объем анализируемого раствора бромида калия.

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1 1,2 см ³ ; | 3 0,2 см ³ ; |
|-------------------------|-------------------------|

- 2 1,0 см³; 4 0,12 см³.

В6 10 см³ раствора хлорида натрия добавили 90 см³ дистиллированной воды. К 10 см³ аликвоты добавили 5 см³ 0,5 н раствора нитрата серебра, избыток которого оттитровали 5 см³ 0,1 н раствора роданида аммония. Определите нормальность исходного раствора хлорида натрия.

- 1 0,02 н; 3 0,1 н;
2 0,2 н; 4 2 н.

В7 Растворимость известняка равна $1,3 \cdot 10^{-2}$ г/дм³. Вычислите его ПР.

- 1 $1,3 \cdot 10^{-4}$; 3 $1,69 \cdot 10^{-8}$;
2 $3,9 \cdot 10^{-8}$; 4 $1,69 \cdot 10^{-4}$.

В8 Для промывания осадка хлорида серебра массой 1,0000 г использовали 200 см³ воды. Вычислите потери осадка при этом (ω, %). Растворимость хлорида серебра $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

- 1 0,0333 %; 3 0,3333 %;
2 0,0373 %; 4 0,3730 %.

В9 Раствор, содержащий хлорид-анионы титруют раствором, содержащим катионы серебра. ПР (AgCl) = $1,78 \cdot 10^{-10}$. Определите pCl в точке эквивалентности.

- 1 4,8750; 3 0,4875;
2 48,7500; 4 5,8750.

В10 На титрование раствора хлорида бария израсходовано 100 см³ раствора серной кислоты 0,1785 н. Найдите массу растворенного хлорида бария.

- 1 20,80 г; 3 2,00 г;
2 2,08 г; 4 8,02 г.

Часть 3

С1 Определите индикаторную ошибку осадительного титрования 10 см³ раствора хлорида калия стандартным раствором нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/дм³ в присутствии индикатора хромата калия с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. ПР хромата серебра равно $1,1 \cdot 10^{-12}$.

Элементы решения	Баллы
При титровании протекает реакция: $\text{KCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$ После того, как прореагируют все хлорид-ионы, избыточный титрант образует с индикатором – хроматом калия – красный осадок хромата серебра:	1
Элементы решения	Баллы
$\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \downarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KNO}_3$ В этот момент титрование заканчивают.	1

<p>Относительная ошибка осадительного титрования X в данном случае обусловлена избыточным количеством Δn титранта, перерасходованного в КТТ, по сравнению с требуемым стехиометрическим количеством n, необходимым для осаждения хлорид-ионов:</p> $X = \frac{\Delta n \cdot 100}{n}, \%$ <p>Очевидно, что</p> $n = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,05 \cdot 0,01 = 0,0005 \text{ моль/дм}^3$	2
<p>Полагая, что объем израсходованного титранта в КТТ равен его объему в ТЭ, имеем:</p> $\Delta n = c[V(\text{KCl}) + V(\text{AgNO}_3)] = c \cdot (0,01 + 0,01) = 0,02 \cdot c \text{ моль,}$ <p>где c – концентрация титранта – нитрата серебра в КТТ, равная концентрации катионов серебра, которую находим из произведения растворимости хромата серебра:</p> $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = c^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12};$	3
$c = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$ <p>Концентрация хромат-ионов равна концентрации хромата калия:</p> $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$ <p>Следовательно:</p> $c = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}} = 1,0488 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$	4
<p>Элементы решения</p>	<p>Баллы</p>
<p>Теперь находим индикаторную ошибку X:</p> $X = \frac{0,02 \cdot 1,0488 \cdot 10^{-5}}{0,0005} \cdot 100 \approx 0,04 \%$ <p>Таким образом, перерасход титранта по сравнению со стехиометрическим составляет 0,04%.</p>	5

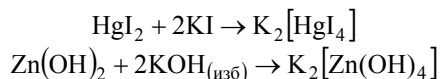
С2 Для анализа взяли порошкообразное белое вещество с сильным чесночным запахом. Известно, что это сильный яд. 3,0000 г этого вещества было поглощено раствором щелочи. Образовавшийся рас-

твор соли был оттитрован 300 см³ 0,1М раствора Pb(NO₃)₂ в присутствии пиридилазорезорцина. Вычислите массовую долю анализируемого вещества в образце.

Элементы решения	Баллы
<p>Сильный чесночный запах характерен для соединений мышьяка, в частности, для его оксида, который также является сильным ядом.</p> <p>При поглощении анализируемого вещества раствором щелочи протекает реакция:</p> $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	1
<p>При титровании образовавшегося раствора протекает реакция:</p> $2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \downarrow \text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2 + 6\text{NaNO}_3$	2
<p>Находим количество вещества Pb(NO₃)₂ :</p> $n[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,1 \cdot 0,3 = 0,03 \text{ моль}$	3
<p>По реакциям находим: $n(\text{As}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ моль}$</p> $m(\text{As}_2\text{O}_3) = 0,01 \cdot 198 = 1,98$	4
$\omega[\text{As}_2\text{O}_3] = \frac{1,9800}{3,0000} \cdot 100 = 66\%$ <p>Таким образом, содержание оксида мышьяка в анализируемом веществе составляет 66 %.</p>	5

5 КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ 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 А. Вернера, А.А. Гринберга, Л.А. Чугаева. Существенную роль в химии новых комплексонов сыграли исследования Н.М. Дятловой, В.Я. Темкиной, Н.Д. Колпаковой.

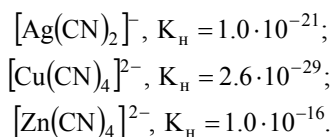
Комплексометрическое титрование – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом. Метод применяют для определения катионов металлов–комплексообразователей.

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 %.

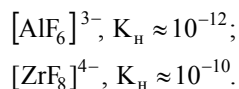
5.1 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

Эти методы 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 **комплексонов** – комплексных соединений катионов металлов с комплексоном.

5.2 КОМПЛЕКСОНЫ

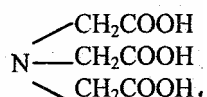
Впервые этот термин ввел в науку в 1945г. Г. Шварценбах.

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

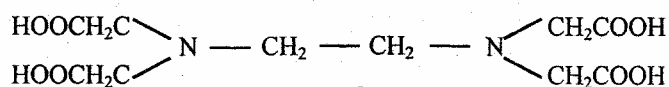
Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (клетчатые, хелатные) соединения состава 1:1, называются **комплексоном**. Образующиеся при этом соединения называются **комплексономатами**.

Хорошо известными комплексономатами являются производные аминокислот. Простейший из них – комплексон I.

Комплексон I – это трехосновная нитрилотриуксусная кислота (НТА):

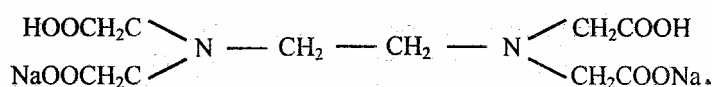


Наибольшее значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – **комплексон II**:



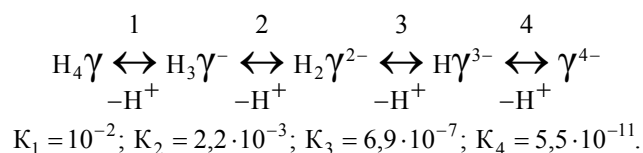
Этот реагент образует шестидентантный лиганд, поскольку он может координироваться с ионом металла двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп. Комплексон II – это четырехосновная кислота и обозначается обычно $\text{H}_4\gamma$, где γ^{4-} – этилендиаминтетраацетат-ион.

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



5.3 ВЛИЯНИЕ pH. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Комплексоны диссоциируют по схеме:

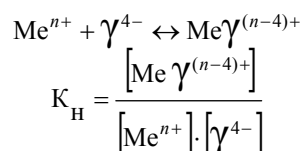


По этим константам можно рассчитать соотношение форм $\text{H}_4\gamma$ при любом выбранном значении рН. Зависимость величины α – мольной доли ионов γ^{4-} от рН представлена в табл. 5.1.

5.1 Зависимость α от рН

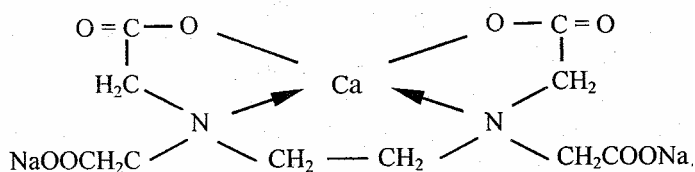
рН	1	3	5	7	9	11	13
α	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,85	1,0

С ростом $pH[\gamma^{4-}]$ увеличивается. При $pH \geq 12$ $\text{H}_4\gamma$ присутствует в форме γ^{4-} . В общем виде реакцию комплексообразования можно записать так:



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 внутрикомплексной соли кальция можно представить следующим образом:



Образующиеся при этом 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 комплексов щелочных металлов очень мала, а щелочноземельных металлов существенно меньше чем переходных металлов. Чем выше заряд иона металла, тем более устойчивый образуется комплекс. То есть 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. рН 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 жесткости воды, при раздельном определении Ca^{2+} и Mg^{2+} в различных природных объектах. Используя обратное титрование можно определить не только Me^{n+} – ионы, но и анионы.

5.4 Металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы)

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

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

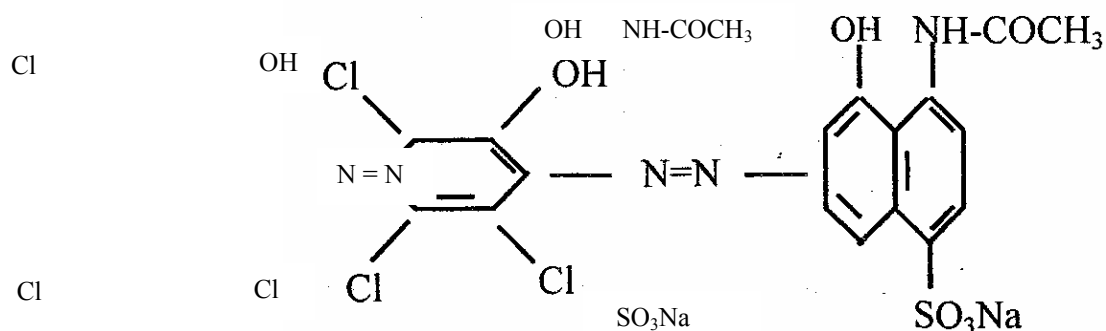
В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром темно-синий, кислотный хромоген черный специальный (эрихром черный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску.

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

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

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

Кислотный хром темно-синий – 2-(2-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-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 – однозамещенная 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+} – желтого 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 объема 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_n комплексоната (pK) и от природы Me^{n+} – ионов представлена на рис. 5.2 и 5.3.

pCa

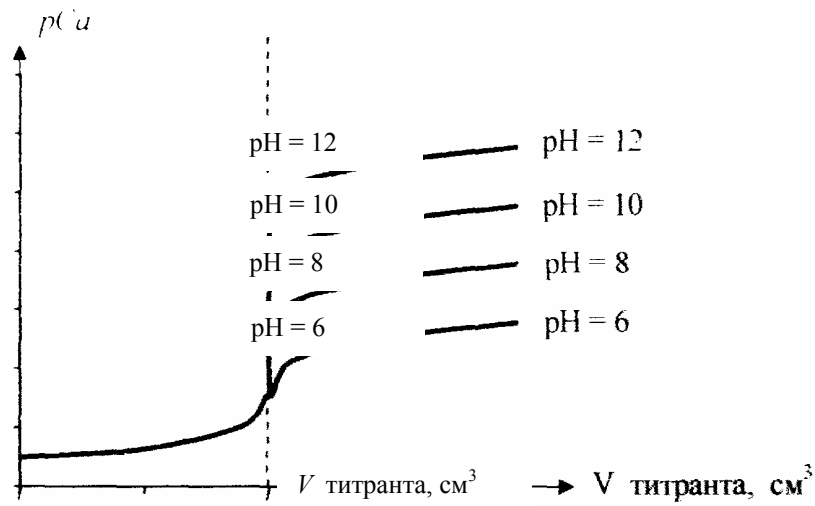


Рис. 5.1 Кривая титрования Ca²⁺ - ионов раствором ЭДТА при различных pH

pMe

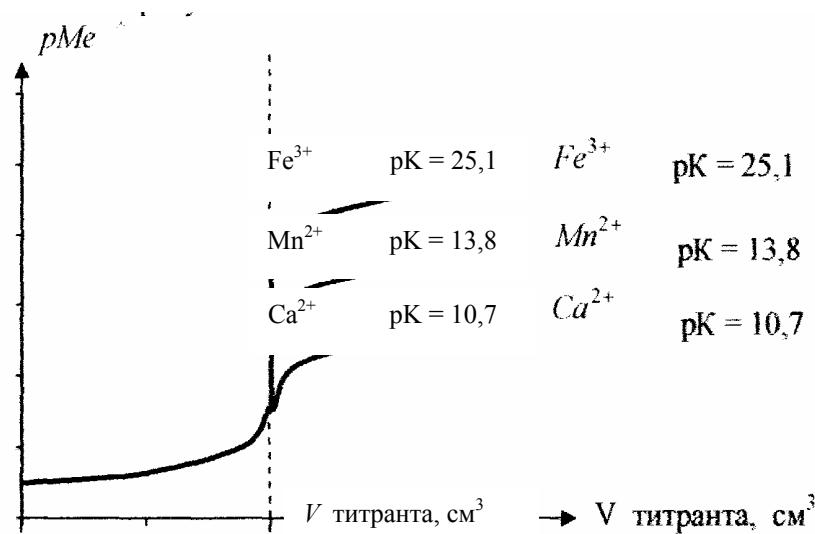


Рис. 5.2 Кривая титрования различных Meⁿ⁺ - ионов раствором ЭДТА

pMe

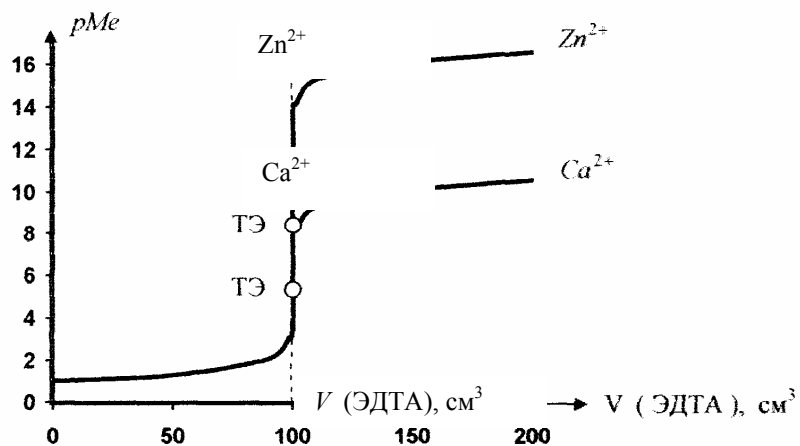


Рис. 5.3 Кривые комплексометрического титрования 100 см³ 0,1 н растворов, содержащих катионы Ca²⁺ или Zn²⁺ 0,1 н раствором ЭДТА при pH = 4

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 малостойких комплексонатов щелочных металлов данный метод не применим;

– концентрация реагентов (титруемого катиона металла и титранта) существенно влияет на величину скачка титрования; он растет с увеличением концентрации; при концентрации ионов металла $\leq 10^{-5}$ моль/дм³ скачок отсутствует;

– на скачок титрования резко влияет рН титруемого раствора: изменяя рН, можно определять отдельно смеси катионов различных металлов; например, при рН = 2 комплексонометрически можно определить Fe(III) и Zr(IV) в присутствии Me^{2+} – ионов.

Содержательный блок 5: «Комплексонометрия»

Часть 1

A1 В комплексных соединениях внешняя и внутренняя сферы связаны между собой следующим типом связи:

- | | |
|----------------|------------------|
| 1 ковалентным; | 3 водородным; |
| 2 ионным; | 4 металлическим. |

A2 Какой из предложенных вариантов не является синонимом остальных:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| 1 внутрикомплексные соединения; | 3 клещевидные соединения; |
| 2 хелатные соединения; | 4 комплексные соединения. |

A3 Какая из предложенных констант является характеристикой комплексных соединений:

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1 $K_{\text{нест}}$; | 3 K_d ; |
| 2 $K_{\text{равн}}$; | 4 $K_{\text{сольват}}$. |

A4 При взаимодействии с нитратом серебра белый осадок выпадет в следующем случае:

- | | |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$; | 3 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$; |
| 2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$; | 4 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$. |

A5 Какой из предложенных реагентов не является комплексоном:

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1 трилон Б; | 3 ЭДТА; |
| 2 нитрилуксусная кислота; | 4 уксусная кислота. |

A6 Выявите соответствие:

- | | |
|----------------------------------------------------|------------------|
| 1 трилон Б | а комплексон I |
| 2 этилендиаминтетрауксусная кислота | б комплексон II |
| 3 нитрилтриуксусная кислота | в комплексон III |
| 4 транс-1,2-диаминциклогексантетрауксусная кислота | г комплексон IV |

- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| 1 1)-а | 2 1)-б | 3 1)-в | 4 1)-г |
|--------|--------|--------|--------|

- | | | | |
|------|------|------|------|
| 2)-б | 2)-а | 2)-б | 2)-б |
| 3)-г | 3)-в | 3)-а | 3)-а |
| 4)-в | 4)-г | 4)-г | 4)-в |

A7 В каком случае скачок титрования будет максимальным, если известны рК ионов анализируемых растворов:

$$\begin{matrix} \text{pK}(\text{Ca}^{2+}) & = & \text{pK}(\text{Mn}^{2+}) & = & \text{pK}(\text{Zn}^{2+}) & = & \text{pK}(\text{Fe}^{2+}) & = \\ 10,7; & & 13,2; & & 16,3; & & 25,1. \end{matrix}$$

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1 Ca^{2+} ; | 3 Fe^{2+} ; |
| 2 Mn^{2+} ; | 4 Zn^{2+} . |

A8 Выявите соответствия между структурными формулами соединений и их названиями:

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------------|
| 1 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; | а турнбулева синь; |
| 2 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; | б желтая кровяная соль; |
| 3 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; | в красная кровяная соль; |
| 4 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. | г берлинская лазурь. |

- | | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| 1 1) - а | 2 1) - б | 3 1) - а | 4 1) - б |
| 2) - б | 2) - г | 2) - б | 2) - а |
| 3) - г | 3) - а | 3) - в | 3) - г |
| 4) - в | 4) - в | 4) - г | 4) - в |

A9 Для $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ укажите выражение, определяющее константу устойчивости:

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 $\frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$; | 3 $\frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{OH}^-]^2}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$; |
| 2 $\frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$; | 4 $\frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}$. |

A10 Широкое применение ЭДТА и ее динатриевой соли (трилон Б) в аналитической практике объясняется наличием в них следующих функционально-аналитических группировок:

- 1 карбонильная группа и третичный азот;
- 2 оксигруппа и азогруппа;
- 3 карбоксильная группа и третичный азот;
- 4 карбоксильная и азогруппа.

Часть 2

B1 Вычислите жесткость воды, если в 350 дм^3 ее содержится $105 \text{ г Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 $0,0037 \text{ мэкв/дм}^3$; | 3 $3,70 \text{ мэкв/дм}^3$; |
| 2 $1,85 \text{ мэкв/дм}^3$; | 4 $0,0019 \text{ мэкв/дм}^3$. |

B2 Сколько граммов нитрата серебра потребуется для осаждения ионов хлора из $0,1$ моля $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$?

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1 56 г ; | 3 34 г ; |
| 2 78 г ; | 4 39 г . |

В3 Определите массовую долю никеля (ω , %) в алюминиевом сплаве, если после растворения 0,7 г сплава и удаления мешающих элементов объем раствора довели до 100 см³. На титрование 25 см³ этого раствора потребовалось 13,08 см³ 0,02 н раствора трилона Б.

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 4,43 %; | 3 2,02 %; |
| 2 0,28 %; | 4 5,23 %. |

В4 Определите массу кадмия, если после прибавления к раствору 35 см³ 0,02 н раствора трилона Б на титрование избытка израсходовали 15,3 см³ 0,02 н MgSO₄.

- | | |
|------------|------------|
| 1 0,039 г; | 3 0,017 г; |
| 2 0,022 г; | 4 0,011 г. |

В5 Определите содержание индифферентных примесей в ацетате свинца (ω , %), если на титрование раствора, полученного из 0,1 г его, израсходовали 5,84 см³ 0,1 н раствора трилона Б.

- | | |
|----------|----------|
| 1 6,1 %; | 3 4,1 %; |
| 2 5,1 %; | 4 3,1 %. |

В6 Рассчитайте нормальную концентрацию циркония в растворе, если на титрование 20,00 см³ этого раствора с хромогеном черным израсходовано 10,15 см³ 0,1 н раствора трилона Б.

- | | |
|-------------|-------------|
| 1 0,0508 н; | 3 0,1505 н; |
| 2 0,1015 н; | 4 0,2031 н. |

В7 Рассчитайте концентрацию магния (мэкв/дм³) в воде, если на титрование 100 см³ воды трилоном Б с хромогеном черным израсходовано 19,2 см³ 0,1012 н раствора трилона Б.

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 0,019 мэкв/дм ³ ; | 3 1,943 мэкв/дм ³ ; |
| 2 0,194 мэкв/дм ³ ; | 4 19,430 мэкв/дм ³ . |

В8 На титрование хлорида кадмия(II) при pH = 9,3 в присутствии эрихром черного израсходовано 25,2 см³ 0,1 н раствора трилона Б. Рассчитайте массу ионов кадмия в растворе.

- | | |
|---------------|---------------|
| 1 71,141 мг; | 3 212,765 мг; |
| 2 141,624 мг; | 4 283,248 мг. |

В9 Константа нестойкости иона [Ag(CN)₂]⁻ равна 1·10⁻²¹. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,03М растворе K[Ag(CN)₂], содержащем, кроме того, 0,02 моль/дм³ KCN.

- | | |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1 6,4·10 ⁻¹⁸ моль/дм ³ ; | 3 7,5·10 ⁻²⁰ моль/дм ³ ; |
| 2 9,5·10 ⁻¹⁹ моль/дм ³ ; | 4 8,8·10 ⁻²¹ моль/дм ³ . |

В10 Титр раствора трилона Б по оксиду кальция равен 0,00072 г/см³. Рассчитайте нормальную концентрацию этого раствора.

- | | |
|-------------|-------------|
| 1 0,0129 н; | 3 0,0386 н; |
| 2 0,0257 н; | 4 0,0514 н. |

Часть 3

С1 Из навески 1,2 г образца, содержащего хромат калия, приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100 см³. К 25 см³ полученного раствора прилит раствор нитрата свинца. Полученный осадок

отфильтрован, промыт, переведен в раствор и обработан 10 см^3 0,2 н раствора трилона Б, избыток которого оттитрован 8 см^3 0,1021 н раствора сульфата цинка. Рассчитайте содержание хромат-ионов в образце (ω , %).

Элементы решения	Баллы
<p>По формуле обратного титрования:</p> $m = \frac{(c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2) \cdot M(X)}{1000}$ $c(\text{Тр. Б}) = \frac{n}{V} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ М}$ $c(\text{ZnSO}_4) = \frac{n}{V} = \frac{0,1021}{2} = 0,05105 \text{ М}$	1
$m(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{PbCrO}_4} = \frac{[c(\text{Тр. Б}) \cdot V(\text{Тр. Б}) - c(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)] \cdot M(\text{CrO}_4^{2-})}{1000}$ $m(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{PbCrO}_4} = \frac{(0,1 \cdot 10 - 8 \cdot 0,05105) \cdot 116}{1000} = 0,0687 \text{ г}$	2
$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \downarrow \text{PbCrO}_4$ <p>Так как</p> $\frac{n(\text{K}_2\text{CrO}_4)}{n(\text{PbCrO}_4)} = 1$ <p>то</p> $\frac{n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}{n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{PbCrO}_4}} = 1$ <p>Следовательно,</p> $n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{PbCrO}_4}$ <p>и</p> $m(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = m(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{PbCrO}_4} = 0,0687 \text{ г}$	3
Элементы решения	Баллы
<p>Составим пропорцию:</p> $0,0687 \text{ г} - 25 \text{ см}^3$ $x \text{ г} - 100 \text{ см}^3$ $x = 0,2748 \text{ г},$ <p>где 0,0687 г – это масса CrO_4^{2-} соответствующая аликвоте, а 0,2748 г – масса CrO_4^{2-}, содержащаяся в полном объеме раствора K_2CrO_4.</p> $m(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ общ}} = 0,2748 \text{ г}$	4
$\omega(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{m(\text{CrO}_4^{2-})}{m(\text{образца})} \cdot 100 \%$ $\omega(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{0,2748}{1,2} \cdot 100 \% = 22,90 \%$ <p>Таким образом, процентное содержание хромат-ионов в образце равно 22,90 %</p>	5

С2 Для установления титра рабочего раствора трилона Б взято 1,3250 г высушенного карбоната кальция и растворено в мерной колбе вместимостью 250 см^3 . На титрование 25 см^3 этого раствора израс-

ходовано $26,47 \text{ см}^3$ раствора трилона Б. Определите нормальность и титр по кальцию раствора трилона Б.

Элементы решения	Баллы
<p>По формуле для метода пипетирования:</p> $m = \frac{c \cdot V \cdot M(\text{Тр.Б})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \Rightarrow c(\text{Тр.Б}) = \frac{m(\text{CaCO}_3) \cdot 1000 \cdot V_{\text{а}}}{V_{\text{к}} \cdot V(\text{Тр.Б}) \cdot M(\text{CaCO}_3)}$ $c(\text{Тр.Б}) = \frac{1,325 \cdot 1000 \cdot 25}{250 \cdot 26,47 \cdot 100} = 0,050056 \text{М}$	1
<p>Так как</p> $\text{Э}(\text{Тр.Б}) = \frac{M(\text{Тр.Б})}{2},$ <p>то</p> $n(\text{Тр.Б}) = 2 \cdot c(\text{Тр.Б})$ $n(\text{Тр.Б}) = 2 \cdot 0,050056 = 0,10011 \text{ моль/см}^3$	2
<p>Элементы решения</p> $T_{\text{Тр.Б/Са}} = \frac{T_{\text{Тр.Б}} \cdot \text{Э}(\text{Са})}{\text{Э}(\text{Тр.Б})}$ <p>С учетом</p> $T_{\text{Тр.Б}} = \frac{m(\text{Тр.Б})}{V(\text{Тр.Б})}$ <p>и</p> $m = n \cdot M,$ <p>формула приобретает вид:</p> $T_{\text{Тр.Б/Са}} = \frac{n(\text{Тр.Б}) \cdot M(\text{Тр.Б}) \cdot \text{Э}(\text{Са})}{V(\text{Тр.Б}) \cdot \text{Э}(\text{Тр.Б})}$	3
<p>$n(\text{Тр.Б})$ можно выразить из формулы для молярной концентрации</p> $c(\text{Тр.Б}) = \frac{n \cdot 1000}{V} \Rightarrow n = \frac{c \cdot V}{1000}$ $T_{\text{Тр.Б/Са}} = \frac{c(\text{Тр.Б}) \cdot V(\text{Тр.Б}) \cdot \text{Э}(\text{Са}) \cdot 2}{1000 \cdot V(\text{Тр.Б}) \cdot M(\text{Тр.Б})} =$	4
$= \frac{n(\text{Тр.Б}) \cdot \text{Э}(\text{Са}) \cdot 2}{1000} = \frac{0,050056 \cdot 20 \cdot 2}{1000} = 0,002002 \text{ г/см}^3$ <p>Таким образом, нормальность и титр по кальцию раствора трилона Б равны $0,10011 \text{ моль/дм}^3$ и $0,002002 \text{ г/см}^3$</p>	5

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 определенным веществом:

– KMnO_4 – перманганатометрия;

– KBrO_3 – броматометрия;

– $\text{KI}, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – иодометрия;

– I_2 – иодиметрия;

– Br_2 – бромометрия;

– $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – цериметрия

6.1 Условия проведения окислительно-восстановительного титрования

Реакция должна протекать практически до конца. ОВ реакция идет 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.

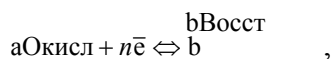
Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены.

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 НЕРНСТА

Для обратимой red-ox-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 реак-

ции; F – число Фарадея, равное 96500 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 $[\text{H}^+]$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right) \quad (6.3)$$

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

$$E = E_0 + 0,059 \lg \left(\frac{[\text{Окисл}]^a \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right) \quad (6.4)$$

Таким образом, потенциал ОВ системы зависит от: природы реагирующих веществ (E_0), температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации H^+ -ионов.

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

Значение стандартных ОВ потенциалов приведены в справочных таблицах. В табл. 6.1 приведены ОВ потенциалы некоторых систем.

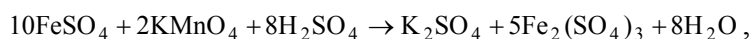
6.1 Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем

Система	$E_0, \text{ В}$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+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
$\text{Cu}^{2+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,15
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+0,68

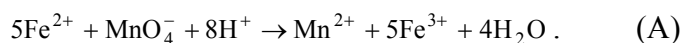
Окислитель – вещество с большим значением E_0 . Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию H^+ -ионов, можно изменить E в широких пределах, а, следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

6.3 Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию:



или:



Рассчитаем

$$K_{\text{MnO}_4^-/\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8} \quad (6.5)$$

В реакции участвуют две пары:

$$\begin{aligned} & \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} \quad \text{и} \quad \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \\ & E_1 = 1,51 \text{ В} \quad E_2 = 0,77 \text{ В} \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} -\Delta G^0 &= RT \ln K; \\ -\Delta G^0 &= nF(E_1 - E_2), \end{aligned}$$

или

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

$$\ln K = \frac{nF(E_1 - E_2)}{RT} \quad (6.6)$$

Для данной реакции:

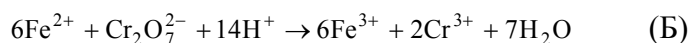
$$\ln K = \frac{5 \cdot (1,51 - 0,77)}{0,059} = 62,7 ,$$

и константа равновесия

$$K_{\text{MnO}_4^-/\text{Fe}^{2+}} = 10^{63} .$$

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:



$$\begin{aligned} \ln K &= \frac{6(1,33 - 0,77)}{0,059} = 57 \\ K &\cong 10^{57} \end{aligned}$$

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

6.4 СОПРЯЖЕННЫЕ (ИНДУЦИРОВАННЫЕ) РЕАКЦИИ

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

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

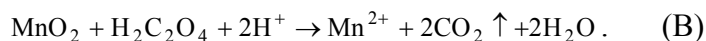
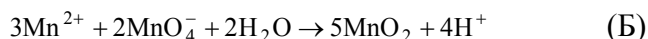
В результате многостадийного протекания ОВ реакций образуются неустойчивые промежуточные соединения.

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

Так, реакция А сама по себе невозможна.



Однако KMnO_4 содержит примеси Mn^{2+} и MnO_2 , которые обуславливают реакции Б и В



В результате реакция А ускоряется.

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

Химизм сопряженных реакций изучал Н.А. Шилов. Он очень сложен и не всегда точно установлен.

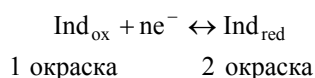
6.5 ИНДИКАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

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:



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

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

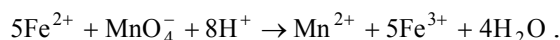
$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 \pm 0,059 .$$

Другим примером обратимых red-ox-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 см^3 $0,1 \text{ н.раствора}$ соли Fe^{2+} . В качестве титранта используем $0,1 \text{ н}$ раствора KMnO_4 . Расчет потенциала E (см. табл. 6.2):

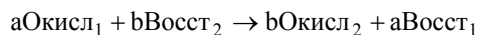
6.2 Титрование раствора Fe(II) раствором KMnO_4

Прибавлено KMnO_4 , см^3	Соотношение концентраций	E , В
	До точки эквивалентности	
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
	После точки эквивалентности	
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

1 В процессе титрования до точки эквивалентности

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

2 В точке эквивалентности для уравнения



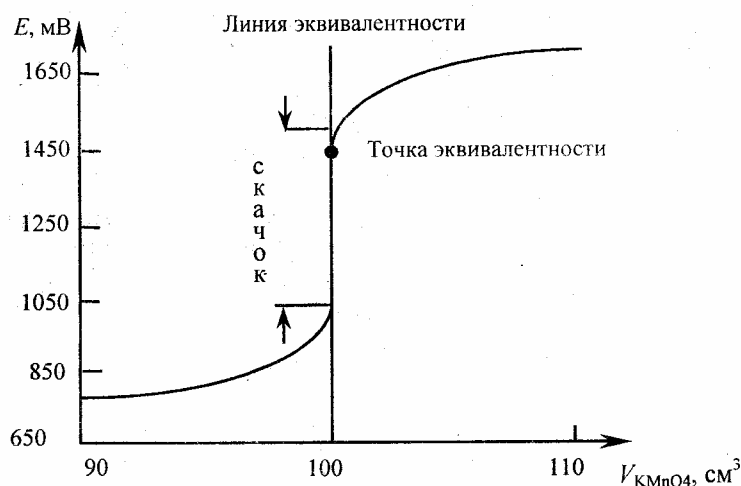
$$E = \frac{(bE_1^0 + aE_2^0)}{(a + b)}$$

3 После точки эквивалентности

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

так как $[\text{H}^+] = 1$ моль/дм³.

На основании этих данных строят кривую титрования (рис 6.1)



650

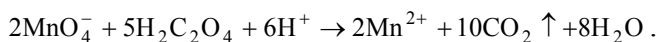
Рис. 6.1 Кривая титрования 0,1 н раствора FeSO_4 0,1 н раствором KMnO_4

Кривая также 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 окислительн-восстановительные потенциалы.

6.7 ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Титрант – 0,1; 0,05 н раствор KMnO_4 , стандартизацию раствора которого проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на основе реакции:



Водные растворы KMnO_4 неустойчивы вследствие протекания реакции:



Эта реакция ускоряется при действии света, поэтому раствор KMnO_4 хранят в склянках из темного стекла. Условия титрования: среда – сильно кислая (H_2SO_4), нагревание ($60 \dots 80^\circ\text{C}$), медленное титрование (особенно в начале), индикатор – титрант KMnO_4 .

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

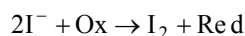
Перманганатометрия – один из самых распространенных методов ОВ титрования.

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

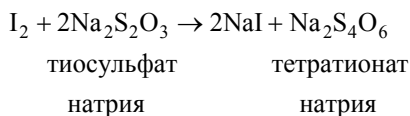
Недостатки метода: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении, необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей методикой.

6.8 ИОДОМЕТРИЯ

В основе метода реакция:

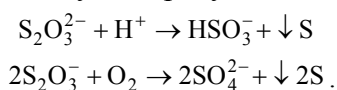


I^- -ион – сильный восстановитель, однако растворы KI в качестве титрантов не применяются, так как они неустойчивы и окисляются на воздухе, поэтому обычно к анализируемому раствору окислителя добавляют избыток KI . I_2 , выделяющийся в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия.

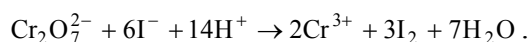


$$n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n_3(\text{I}_2) = n_3(\text{Ox}).$$

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:

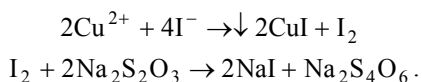


Стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят по стандартному раствору окислителя (KBrO_3 , чаще $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), используя метод обратного титрования. При этом протекают следующие реакции:



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 $[\text{Cu}^+]$ понижается и реальный ОВ потенциал $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ возрастает до $0,86 \text{ В}$, равновесие смещается вправо и титрование становится возможным.

Содержательный блок 6: «Окислительно-восстановительное титрование»

Часть 1

A1 Определите эквивалентную массу восстановителя (г/моль) в реакции $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$

- | | |
|-------|----------|
| 1 34; | 3 21,25; |
| 2 85; | 4 42,5. |

A2 Определите эквивалентную массу окислителя (г/моль) в реакции



- | | |
|----------|---------|
| 1 51,67; | 3 31,6; |
| 2 158; | 4 77,5. |

A3 В уравнении разложения бертолетовой соли в присутствии MnO_2 сумма коэффициентов равна:

- | | | | |
|------|------|------|------|
| 1 8; | 2 6; | 3 7; | 4 9. |
|------|------|------|------|

A4 Скорость ОВР определяется:

- 1 скоростью самой медленной стадии;
- 2 суммой скоростей стадий;
- 3 скоростью самой быстрой стадии;
- 4 разностью между скоростями самой медленной и самой быстрой стадий.

A5 При восстановлении MnO_4^- раствором KI в присутствии щёлочи окраска из малиново-красной переходит в:

- | | |
|---------------------|---------------|
| 1 чёрно-бурую; | 3 зелёную; |
| 2 цвет не меняется; | 4 бесцветную. |

A6 Методы применения восстановителей с применением титранта-окислителя называются:

- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1 кондуктометрические; | 3 гравиметрические; |
| 2 редуктометрические; | 4 оксидиметрические. |

A7 Броматометрия - это метод окислительно-восстановительного титрования с использованием в качестве титранта:

- | | | | |
|-------------------|---------------------|------------------|------------------|
| 1 Br_2 ; | 2 KBrO_3 ; | 3 HBr ; | 4 KBr . |
|-------------------|---------------------|------------------|------------------|

A8 Какое выражение верно определяет константу равновесия в окислительно-восстановительных реакциях:

$$\begin{array}{ll} 1 \quad \ln K = \frac{n(E_1 - E_2)}{0,059}; & 3 \quad \ln K = E_0 + \frac{nF(E_1 - E_2)}{0,059}; \\ 2 \quad \ln K = \frac{0,059}{n(E_1 + E_2)}; & 4 \quad \ln K = E_0 + \frac{nF(E_1 + E_2)}{RT}. \end{array}$$

A9 Реакция, вызванная какой-либо другой реакцией, протекающей в том же растворе, называется:

- | | |
|-----------------------|---------------|
| 1 автокаталитической; | 3 совместной; |
| 2 сопряжённой; | 4 побочной. |

A10 Уравнение Нернста для реакции с участием H^+ -ионов принимает вид:

$$\begin{array}{l} 1 \quad E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a}{[H^+]^m [\text{Восст}]^b} \right); \\ 2 \quad E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a [\text{Восст}]^b}{[H^+]^m} \right); \\ 3 \quad E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a [H^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right); \\ 4 \quad E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{[\text{Восст}]^b}{[\text{Окисл}]^a [H^+]^m} \right). \end{array}$$

Часть 2

B1 На титрование 20 см³ 0,01 н раствора $KMnO_4$ было израсходовано 10 см³ раствора Na_2SO_3 . Вычислите нормальность раствора Na_2SO_3 (моль/дм³).

- 1 0,01; 2 0,03; 3 0,02; 4 0,04.

B2 Рассчитайте массу $K_2Cr_2O_7$ (г) необходимую для приготовления 100 см³ 0,1 н раствора при титровании в кислой среде:

- 1 0,98; 2 0,49; 3 2,94; 4 1,47.

B3 К раствору KI добавили избыток H_2O_2 в кислой среде. Выделившийся I_2 оттитровали 50 см³ 0,1 н раствором $Na_2S_2O_3$. Вычислите массу KI (г) в исходном растворе.

- 1 0,83; 2 0,415; 3 0,2; 4 1,47.

B4 Какую массу гептагидрата сульфата железа(II) необходимо взять для приготовления 100 см³ раствора с титром по $HI O_3$ в кислой среде равным 0,0055 г/см³

- 1 2,85; 2 1,425; 3 7,125; 4 4,275.

B5 Через раствор $NaOH$ ($\omega = 35\%$, $\rho = 1,17$ г/см³) пропустили газ, выделившийся при взаимодействии 10,8 г серебра с концентрированной азотной кислотой. Определите объем раствора $NaOH$ (см³)

- 1 3,419; 2 9,768; 3 4,884; 4 5,518.

В6 25 см³ 0,1 н раствора K₂S (в кислой среде) оттитровали раствором дихромата калия. Определите массу осадка (г), образовавшегося в результате реакции

- 1 0,01; 2 0,08; 3 0,02; 4 0,04.

В7 Определите потенциал системы (В) при титровании 100 см³ 0,1 н раствора FeSO₄ 0,1 н раствором KMnO₄ в момент, когда добавлено 90 см³ раствора KMnO₄

- 1 0,94; 2 1,47; 3 0,83; 4 1,39.

В8 Нормальная концентрация раствора KMnO₄ равна 0,025 моль/дм³. Определите титр KMnO₄ по H₂O₂ (г/см³)

- 1 0,00425; 2 0,00042; 3 0,0085; 4 0,00085.

В9 К 2,50 см³ раствора KClO₃ было прибавлено 25,00 см³ 0,12 М раствора FeSO₄, избыток которого потом оттитровали 5,00 см³ 0,11 н раствора KMnO₄. Рассчитайте содержание KClO₃ (ω, %) в растворе, если его плотность равна 1,02 г/см³

- 1 4,82 %; 2 3,92 %; 3 2,54 %; 4 1,96 %.

В10 Для определения содержания меди иодометрически навеску меди 0,6354 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки перенесли в мерную колбу вместимостью 500 см³. Раствор доведен дистиллированной водой до метки. Вычислите молярную концентрацию соли меди (моль/дм³)

- 1 0,01; 2 0,015; 3 0,02; 4 0,025.

Часть 3

С1 Навеску сплава массой 1,0000 г, содержащего железо, обработали раствором серной кислоты. К раствору добавили 25 см³ 0,2 н раствора KMnO₄, на титрование избытка которого израсходовали 5 см³ 0,1 н раствора H₂C₂O₄. Рассчитайте содержание Fe (ω, %) в образце

Элементы решения	Баллы
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$ (1) $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ (2)) $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ (3))	1
Эквивалентная масса H ₂ C ₂ O ₄ равна $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/2 = 90/2 = 45 \text{ г/моль}$	2
Элементы решения	Баллы
$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V ;$ $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \cdot 0,005 \cdot 45 = 0,0225 \text{ г} ;$ $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0225/90 = 0,00025 \text{ моль}$	2

По уравнению реакции(3):

$$n(\text{KMnO}_4) = 0,00025 \cdot \frac{2}{5} = 0,0001 \text{ моль}$$

Из уравнения реакции следует что со щавелевой кислотой прореагировало избыточное количество KMnO_4 , следовательно:

$$n(\text{KMnO}_4)_{\text{изб}} = 0,0001 \text{ моль}$$

Общая масса KMnO_4 равна:

$$m(\text{KMnO}_4)_{\text{общ}} = n \cdot M \cdot V = 0,2 \cdot 31,6 \cdot 0,025 = 0,158 \text{ г}$$

Количество вещества KMnO_4 прореагировавшего по уравнению (2) равно:

$$\begin{aligned} n(\text{KMnO}_4) &= n(\text{KMnO}_4)_{\text{общ}} - n(\text{KMnO}_4)_{\text{изб}}; \\ n(\text{KMnO}_4) &= 0,001 - 0,0001 = 0,0009 \text{ моль} \end{aligned}$$

Из уравнения реакции (2) следует, что

$$\frac{n(\text{FeSO}_4)}{n(\text{KMnO}_4)} = \frac{10}{2} = \frac{5}{1},$$

следовательно

$$n(\text{FeSO}_4) = 5 \cdot n(\text{KMnO}_4)_{\text{изб}} = 5 \cdot 0,0009 = 0,0045 \text{ моль}$$

Из уравнения реакции (1) следует, что

$$\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{FeSO}_4)} = \frac{1}{1},$$

следовательно

$$n(\text{Fe}) = n(\text{FeSO}_4) = 0,0045 \text{ моль};$$

$$m(\text{Fe}) = 56 \cdot 0,0045 = 0,252 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{0,252}{1,000} \cdot 100\% = 25,2\%$$

Таким образом, массовая доля железа в сплаве равна 25,2 %

3

4

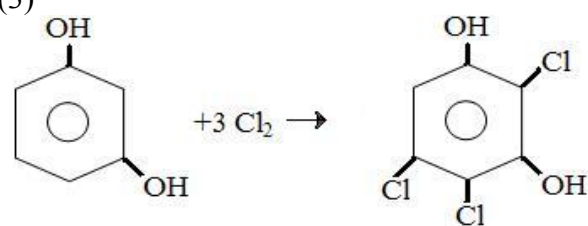
5

С2 В мерной колбе смешали избыток раствора KClO_3 и KCl в кислой среде.

В результате этого выделился газ объемом $0,112 \text{ дм}^3$, который был пропущен через 2,5 % раствор резорцина. К этой смеси добавили избыток раствора KI и выделившийся I_2 оттитровывают 20 см^3 0,2 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите массу раствора резорцина.

Элементы решения

Бал-
лы

<p>$\text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>(1) $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{KCl}$</p> <p>(2) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$</p> <p>(3)</p>  <p>(4)</p>	1
<p>Эквивалентная масса $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равна</p> $\frac{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1} = 158 \text{ г / моль}$ $m = n \cdot \text{Э} \cdot V;$ <p>так как</p> $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02 \cdot 0,2 \cdot 158 = 0,632 \text{ г}$ $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,632}{158} = 0,004 \text{ моль}$	2
<p>Из уравнения реакции (3)</p> $\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{1}{2};$ $n(\text{I}_2) = 0,002 \text{ моль}$ <p>Из условия задачи следует, что I_2 образовался в результате реакции избытка Cl_2 (не прореагировавшего с резорцином) с KI.</p> <p>Из реакции (2) видно, что</p> $\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{Cl}_2)} = 1$ $n(\text{Cl}_2)_{\text{изб}} = 0,002 \text{ моль}$	3
<p>Элементы решения</p>	<p>Бал- лы</p>
<p>Общее количество вещества Cl_2 равно:</p> $n(\text{Cl}_2)_{\text{общ}} = \frac{0,112}{22,4} = 0,005 \text{ моль}$ <p>Следовательно, количество Cl_2, пошедшего на реакцию с резорцином равно:</p> $n(\text{Cl}_2)_{\text{общ}} - n(\text{Cl}_2)_{\text{изб}} = 0,005 \text{ моль} - 0,003 \text{ моль} = 0,002 \text{ моль}$	4

Из уравнения реакции (4)

$$\frac{n(\text{Cl}_2)}{n(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)} = \frac{3}{1};$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = 0,001 \text{ моль}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) = 110 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{резорцина}) = 0,001 \cdot 110 = 0,11 \text{ г}$$

$$m(\text{р-ра резорцина}) = \frac{0,11}{0,026} = 4,4 \text{ г}$$

5

Таким образом, раствор резорцина равен 4,4 г.

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».

М.В. Келдыш

Эти 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 ($1 - 10^{-9}$ 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: $0,1 - 0,5\%$);
- сложность аппаратуры, ее высокая стоимость.

7.1 ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Эти методы основаны на использовании зависимости физических свойств вещества от их химического состава. Наиболее распространены следующие физические методы анализа.

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

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

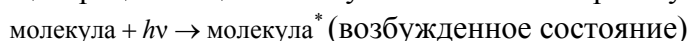
Излучение света нагретыми твердыми телами можно наблюдать довольно часто. Когда нагревают кусок стали, то он вначале раскаляется и испускает красный свет; при более высокой температуре свечение становится белым. Этот белый свет состоит из всех цветов видимого спектра, такое излучение называется непрерывным. 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 возбужденного 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.

Приборы: стилометры, стилоскопы, спектрографы и фоторегистрирующие квантометры.

2 Люминесцентный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Эту зависимость впервые установил русский ученый С. М. Вавилов.



Эту реакцию можно осуществить за счет: света – фотолюминесценция; рентгеновских лучей – рентгенолюминесценция; радиоактивного излучения – радиолюминесценция; химических реакций – хемилюминесценция. Эти 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, Е.А. Божевольнов). Е.А. 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.

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

7.1 Физические свойства жира

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

Для смеси жиров или неизвестного жира плотность принимается равной $0,920 \text{ г/см}^3$.

1 Денсиметрия – зависимость плотности от концентрации (царь Гиерон поручил физику Архимеду определить состав золотой короны. Архимед по плотности определил, что она состоит не из чистого золота, а из сплава золота и серебра. Журнал "Наука и жизнь", 1977 г, № 3, с. 155).

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.

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

3 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.

4 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 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 определенных 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. Типичным примером таких методов является хроматографическое разделение Cu^{2+} – и Fe^{3+} – ионов и последующее количественное определение Cu^{2+} – титриметрическим, а Fe^{3+} – фотометрическим методами. 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 Классификация, учитывающая природу источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов:

– методы без наложения внешнего потенциала. Здесь источник электрической энергии – сама электрохимическая система (гальванический элемент). К таким методам относятся потенциометрические методы.

– методы с наложением внешнего потенциала. К ним относятся: кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

2 Классификация по способу применения. Различают прямые и косвенные методы.

– прямые методы. Измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (Прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т. д.).

– косвенные методы – 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 Кольрауш, который впервые в 1885 г. предложил уравнение зависимости электропроводности растворов сильных электролитов от концентрации. Электропроводность растворов обусловлена диссоциацией растворенного 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. То есть электропроводность (W) – это величина обратная сопротивлению: $W = \frac{1}{R}$, сименс ($C_m = \text{Ом}^{-1}$, обратный Ом).

Зависимость электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$W = K \cdot \frac{S \cdot c \cdot U}{L}, \quad (7.1)$$

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:

$$W = K \cdot c \cdot U. \quad (7.2)$$

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

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность: $C_m/\text{м}$.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность 1 н раствора электролита, измеренная при расстоянии $L = 1 \text{ см}$. Размерность: $C_m \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Зависимость κ и λ выражается уравнением

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

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_n).

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 см^3) исследуемого вещества концентрированным раствором титранта из микробюретки ($2 - 5 \text{ см}^3$). Для получения надежных 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 , кулон) находятся в зависимости, выраженной уравнением

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (7.4)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96487 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

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a(c \cdot f), \quad (7.5)$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/моль·К); T – абсолютная температура; n – число электронов (e^-), участвующих в реакции; 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 **ионоселективными**.

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 – $Pt(H_2)/2H^+$. Его потенциал определяется величиной рН и при комнатной температуре равен:

$$E = E_0 + 0,059 \lg [H^+] = -0,059 \text{pH}. \quad (7.7)$$

Стандартный водородный электрод (СВЭ) неудобен в работе, его заменяют электродами II рода – насыщенным каломельным электродом (н.к.э.) и хлорсеребряным (х.с.э.) (рис. 7.1; 7.2).

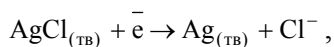
Электроды II рода – электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимой солью этого металла, и обратимые по отношению к анионам соли.



Концентрация Cl^- поддерживается на определенном уровне путем добавления раствора хорошо растворимой соли с тем же анионом (чаще KCl). Отличительной особенностью электродов

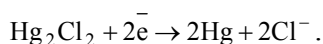
сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают х.с.э. и н.к.э.

Хлорсеребряный электрод (х.с.э.) – электрод, чувствительный к анионам Cl^- , которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую равномерным слоем AgCl , который хорошо проводит электрический ток (рис. 7.2.). Проволоку погружают в насыщенный раствор KCl . В растворе 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.

Насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) изготовлен на основе металлической ртути и каломели Hg_2Cl_2 (рис. 7.1) Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода, описывается полуреакцией



Также, 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.

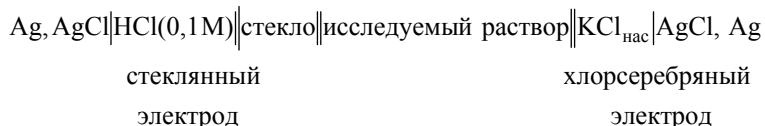
Ионоселективные электроды – это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемые твердой или жидкой мембраной. Они делятся на группы:

- стеклянные электроды;
- твердые 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 $\text{MX}_1(c_1)$ /мембрана/ $\text{MX}_2(c_2)$.

Среди ионоселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения рН (рис. 7.3).

Стеклянный электрод – это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжен 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 припаивают 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 рН раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения рН. 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.

7.3.8 Виды потенциометрического метода анализа

Различают два вида потенциометрических измерений:

1 **Прямая потенциметрия** – определение концентрации ионов, в частности $[\text{H}^+]$, с помощью уравнения Нернста по ЭДС гальванического элемента. Самое известное приложение этого вида потенциометрии – рН-метрия. Крупный вклад в теорию и практику рН-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 рН-метры. Перед измерением рН проводят настройку приборов по буферным растворам.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциметрия, 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 потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления-восстановления, реакции 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 объема титранта (рис. 7.4, а). Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E/\Delta V$ (рис 7.4, б).

Кривая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объема титранта, имеет острый максимум в точке эквивалентности. Кривые потенциометрического титрования представлены на рис 7.4.

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.

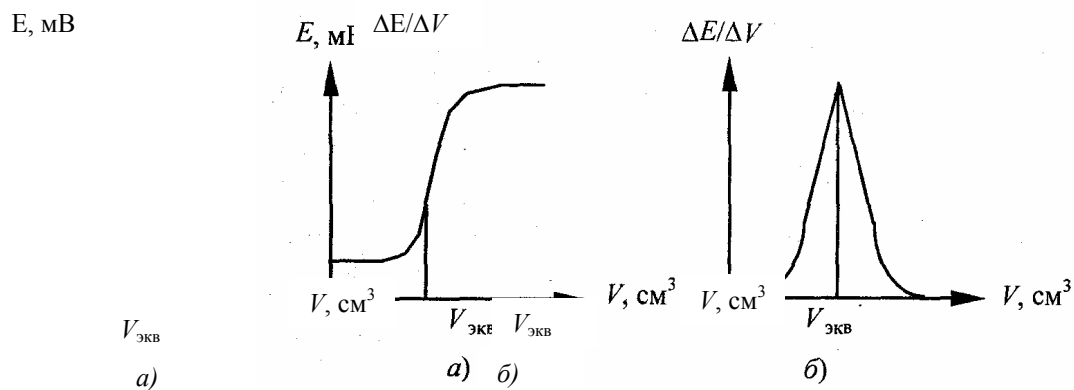


Рис. 7.4 Кривые потенциометрического титрования:
 а) зависимость E от V ; б) зависимость $\Delta E/\Delta V$ от V

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 объемом до десятых долей, см^3 . Потенциометрический метод дает 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 от 0 до 14 рН для стеклянных электродов, и от 10 до 10^{-5} (10^{-7}) М 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 96500 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}), оно равно молю эквивалента данного вещества, деленному на 96500 ($\mathcal{E} = M/96500$, 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:

$$m = \mathcal{E}_3 \cdot I \cdot t \cdot \eta$$

или

$$m = \frac{M}{n} \cdot 96500 \cdot I \cdot t \cdot \eta,$$

где m – масса вещества, I – сила тока, А; t – время, с; \mathcal{E}_3 – 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. 7.5).

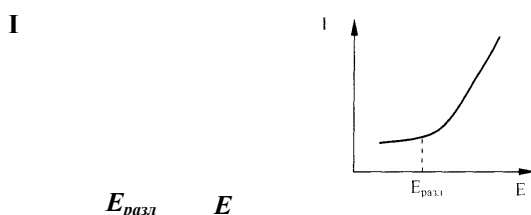


Рис.7.5 Кривая зависимости $I = f(E)$

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 $E_{\text{разл.}}$.

7.3.9.1 Методы электроанализа

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа:

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

2 Менее распространенный, 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 свернутый 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, путем 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.

Содержательный блок 7: «Инструментальные методы анализа»

Часть 1

A1 В чём заключается сущность кондуктометрического метода анализа?

- 1 в измерении оптической плотности исследуемого раствора;
- 2 в измерении ЭДС исследуемого раствора;
- 3 в изменении электропроводности исследуемого раствора;
- 4 в измерении светопрозрачности исследуемого раствора.

A2 В очень разбавленных растворах

- 1 электропроводность прямо пропорциональна количеству заряженных частиц (ионов);
- 2 электропроводность обратно пропорциональна количеству заряженных частиц (ионов);
- 3 электропроводность не зависит от количества заряженных частиц (ионов);
- 4 электропроводность равна нулю.

A3 Предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита равна:

- 1 разности эквивалентных электропроводностей катиона и аниона;
- 2 произведению эквивалентных электропроводностей катиона и аниона;
- 3 сумме эквивалентных электропроводностей катиона и аниона;
- 4 отношению эквивалентных электропроводностей катиона и аниона.

A4 На основе зависимости между массой m вещества, прореагировавшего при электролизе в электрохимической ячейке, и количеством электричества прошедшего через электрохимическую ячейку при электролизе только этого вещества, основывается:

- 1 полярографический анализ;
- 2 кулонометрический анализ;
- 3 потенциометрический анализ;
- 4 кондуктометрический анализ.

A5 В растворах слабых электролитов с ростом концентрации

- 1 повышается степень диссоциации молекул электролита;
- 2 степень диссоциации молекул электролита не изменяется;
- 3 степень диссоциации молекул электролита кратковременно повышается и снова падает;
- 4 понижается степень диссоциации молекул электролита.

A6 Электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 каждый, расположенных на расстоянии 1 см друг от друга, называется:

- 1 удельной электропроводностью;
- 2 эквивалентной электропроводностью;
- 3 общей электропроводностью;
- 4 временной электропроводностью.

A7 Электрическое сопротивление слоя раствора электролита между электродами вычисляется по закону:

$$\begin{array}{ll} 1 R = (l/K) \cdot S; & 3 R = S \cdot (l/K); \\ 2 R = (S/l) \cdot K; & 4 R = K \cdot (l/S). \end{array}$$

A8 Кулонометрический анализ основан на использовании зависимости между массой вещества и количеством электричества прошедшего через электрохимическую ячейку при электролизе только этого вещества. В соответствии с объединенным законом Фарадея масса вещества связана с количеством электричества соотношением:

$$\begin{array}{ll} 1 m = Q \cdot M / (n \cdot F); & 3 m = Q \cdot F / (N \cdot m); \\ 2 m = Q \cdot n / (M \cdot F); & 4 m = Q / (N \cdot m \cdot F). \end{array}$$

A9 Уравнение Нернста для реакции $aA + bB = dD + eE$, протекающей на электродах гальванического элемента, будет иметь вид:

$$1 E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b};$$

$$2 E = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b};$$

$$3 E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[E]^e [D]^d};$$

$$4 E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[E]^e [D]^d}.$$

A10 Молярная электропроводность μ раствора электролита определяется соотношением:

$$\begin{array}{ll} 1 \mu = 100 \cdot c / K; & 3 \mu = c / 100 \cdot K; \\ 2 \mu = 100 \cdot K / c; & 4 \mu = c \cdot K / 100. \end{array}$$

Часть 2

B1 По результатам прямой кондуктометрии получили, что удельная и эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ равны соответственно $\kappa = 5,75 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\lambda = 42,215 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите концентрацию уксусной кислоты в растворе.

$$\begin{array}{ll} 1 1,363 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3; & 3 1,362 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \\ 2 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; & 4 1,896 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3. \end{array}$$

B2 Удельная электропроводность раствора хлорида серебра по экспериментальным данным получилась равная $\kappa = 3,41 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а удельная электропроводность чистой воды при той же темпера-

туре равна $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Определите удельную электропроводность хлорида серебра при этой же температуре.

- | | |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1 $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; | 3 $5,01 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; |
| 2 $1,81 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; | 4 $7,34 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. |

В3 Рассчитайте при какой величине постоянного тока следует проводить кулонометрическое титрование 3,16 мг тиосульфата натрия электрогенерированным йодом в присутствии крахмала, чтобы для появления синей окраски потребовалось пропустить электрический ток в течении 100 с.

- | | |
|------------|------------|
| 1 38,6 мА; | 3 10 мА; |
| 2 45,3 мА; | 4 19,3 мА. |

В4 Рассчитайте условный реальный потенциал хлорсеребряного электрода (второго рода) Ag, AgCl, KCl при комнатной температуре, если концентрация хлорида калия $c(\text{KCl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$, коэффициент активности хлорид-ионов равен $f(\text{Cl}) = 0,755$, условный стандартный потенциал рассматриваемого электрода при комнатной температуре равен $E_0 = 0,222 \text{ В}$.

- | | |
|------------|------------|
| 1 0,582 В; | 3 0,347 В; |
| 2 0,147 В; | 4 0,293 В. |

В5 Для титрования иодид-ионов использовали ионы MnO_4^- , которые генерировались в анодном пространстве кулонометрической ячейки в сернокислой среде. Точку эквивалентности установили потенциометрически. Вычислите массу (мг) иодида в растворе, если титрование продолжалось $t = 272 \text{ с}$ при постоянной силе тока $I = 18,0 \text{ мА}$.

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 0,2435; | 3 0,5782; |
| 2 0,6439; | 4 0,3432. |

В6 Определите потенциал хингидродного электрода при комнатной температуре, если по данным исследования раствора $\text{pH} = 6$, а $E_0 = 0,2682 \text{ В}$.

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1 $-0,753 \text{ В}$; | 3 $-0,0533 \text{ В}$; |
| 2 $-0,0858 \text{ В}$; | 4 $0,0747 \text{ В}$. |

В7 Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора NH_4Cl при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, если $\lambda_+ = 73,7 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ и $\lambda_- = 76,4 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

- | | |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1 $0,74 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$; | 3 $150,1 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$; |
| 2 $3,02 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$; | 4 $29,8 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$. |

В8 Вычислите потенциал платинового электрода, помещенного в раствор FeSO_4 , если добавлено 99 % раствора KMnO_4 .

- | | |
|------------|------------|
| 1 0,886 В; | 3 0,986 В; |
| 2 0,786 В; | 4 0,840 В. |

В9 Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора уксусной кислоты при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ с концентрацией $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Если удельная электропроводность при тех же условиях равна $6,96 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

- | | |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1 $1,017 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; | 3 $43,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; |
| 2 $12,73 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; | 4 $18,56 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. |

В10 Постройте кривые потенциметрического титрования в координатах $E—V$ и рассчитайте концентрацию CaCl_2 в растворе ($\text{г}/\text{дм}^3$), если при титровании $20,00 \text{ см}^3$ анализируемого раствора $0,05 \text{ н}$ раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) получили:

$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$, мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E, мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709

1 8,12;

2 34,48;

3 2,4972;

4 1,23.

Часть 3

С1 В ячейку для амперометрического титрования поместили $50,00 \text{ см}^3$ раствора, содержащего медь(II) и кальций(II), и титровали $0,01 \text{ М}$ ЭДТА при $E = -0,25 \text{ В}$ (НКЭ) в аммиачной буферной среде. При этих условиях восстанавливается только аммиачный комплекс меди(II). После достижения точки эквивалентности установили потенциал $E = 0,00 \text{ В}$ и продолжили титрование, измеряя диффузионный ток ЭДТА. Получили следующие результаты:

$V(\text{ЭДТА}), \text{ см}^3$	$I, \text{ мкА при } E = -0,25 \text{ В}$
0,00	22,5
0,50	16,0
1,00	10,0
1,50	3,75
2,00	0,50
2,50	0,50
3,00	0,50
$V(\text{ЭДТА}), \text{ см}^3$	$I, \text{ мкА при } E = 0,00 \text{ В}$
3,00	-0,50
3,50	-0,50
4,00	-0,50
4,50	-0,50
5,00	-0,50
5,50	-1,50

Элементы решения	Баллы
По приведенным данным построим кривую амперометрического титрования	1

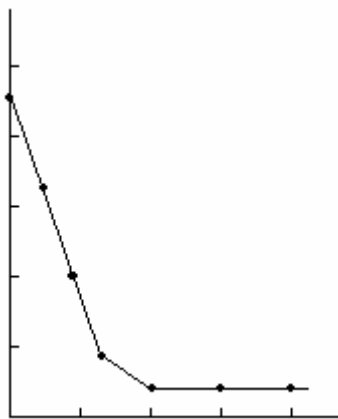
$I, \text{ мкА}$



25

20

15



<p>По данным кривой находим:</p> $V_1 = 1,759 \text{ см}^3;$ $m(\text{Cu}) = \frac{c \cdot V_1 \cdot M}{1000};$ $m(\text{Cu}) = \frac{0,01 \cdot 1,759 \cdot 63,546}{1000} = 0,001118 \text{ г}$	2
<p>Тогда</p> $c(\text{Cu}) = \frac{0,001118}{0,05} = 22,36 \text{ мг/дм}^3$	3
$V_2 = 3,5 \text{ см}^3;$ $m(\text{Ca}) = \frac{c \cdot V_2 \cdot M}{1000};$ $m(\text{Ca}) = \frac{0,01 \cdot 3,5 \cdot 40,078}{1000} = 0,001400 \text{ г}$	4
$c(\text{Ca}) = \frac{0,001400}{0,05} = 28,04 \text{ мг/дм}^3$	5

C2 Рассчитайте условный стандартный потенциал E_0 хлорсеребряного электрода $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (электрод второго рода) при комнатной температуре, если при той же температуре стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ (электрод первого рода) равен 0,7994 В, а ПР $\text{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$

Элементы решения	Баллы
<p>Потенциал хлорсеребряного электрода второго рода описывается при комнатной температуре уравнением</p> $E(\text{Ag} \text{AgCl}, \text{Cl}^-) = E_0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-);$ $E = 0,059 \lg K$ <p>где K – константа электрохимической реакции</p> $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ $K = \frac{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{Cl}^-) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{AgCl}) \cdot a(\text{H}_2)^{1/2}} = a(\text{Cl}^-)$	1

$a(\text{Ag}) = 1;$ $a(\text{AgCl}) = 1;$ $a(\text{H}^+) = 1;$ $a(\text{H}_2) \approx p(\text{H}_2) = 1;$ $E_o = 0,059 \lg a(\text{Cl}^-),$ <p>где $a(\text{Cl}^-)$ - равновесная активность хлорид-ионов.</p>	1,5
$\text{PP}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-);$ $a(\text{Cl}^-) = \frac{\text{PP}(\text{AgCl})}{a(\text{Ag}^+)}$	2,5
$E_o = 0,059 \lg \Pi,0 \text{ AgCl} - 0,059 \lg a(\text{Ag}^+);$ $E(\text{Ag}^+ \text{Ag}) = E_o(\text{Ag}^+ \text{Ag}) + 0,059 \lg a(\text{Ag}^+);$ $E_o(\text{Ag}^+ \text{Ag}) = 0,059 \lg K',$ <p>где K' - константа равновесия электрохимической реакции</p>	4

Элементы решения	Баллы
$\text{Ag}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{H}^+$ $K' = \frac{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{H}_2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{a(\text{Ag}^+)};$	4
$a(\text{Ag}^+) = 1;$ $a(\text{H}^+) = 1;$ $a(\text{H}_2) \approx p(\text{H}_2) = 1$ $E_o(\text{Ag}^+ \text{Ag}) = 0,059 \lg \left(\frac{1}{a(\text{Ag}^+)} \right) = -0,059 \lg a(\text{Ag}^+);$ <p>ПР</p> $E_o = 0,059 \lg \Pi,0 (\text{AgCl}) + E_o(\text{Ag}^+ \text{Ag});$ $E_o = 0,059 \lg (1,78 \cdot 10^{-10}) + 0,7994 = 0,2242 \text{ В}$	5

8 Оптические (спектральные) методы анализа

8.1 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 определенном 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 возбужденной. 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 определенной частоты, либо тем и другим одновременно.

Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбужденного состояния в основное, т.е. в состояние с наименьшей энергией.

Частота излучения (ν), т.е. число колебаний каждой данной точки в 1с, связана с изменением энергии системы соотношением:

$$\Delta E = h\nu, \quad (8.1)$$

где ΔE – изменение энергии системы; h – постоянная Планка, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с⁻¹; ν – частота.

Излучение возбужденных атомов или молекул принято характеризовать длиной волны (λ), которая в вакууме (\cong в воздухе) находится в зависимости от ν .

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (8.2)$$

где c – скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹.

Единицы измерения: ν – герц (Гц); λ – микрометр ($1 \text{ мкм} = 10^{-6}$ м), нанометр ($1 \text{ нм} = 10^{-9}$ м) и ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м), чаще всего используют 1-ю и 2-ю величины.

Спектральную область делят на три части: ультрафиолетовую (УФ), $\lambda = 200 \dots 400 \text{ нм}$; видимую, $\lambda = 400 \dots 760 \text{ нм}$; инфракрасную (ИК) $\lambda > 760 \text{ нм}$.

Природа полос поглощения в УФ и видимой областях ($\lambda = 200 \dots 760 \text{ нм}$) 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 $3600 \dots 300 \text{ см}^{-1}$.

Спектр поглощения вещества в видимой области ($\lambda = 400 \dots 760 \text{ нм}$) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, взаимосвязаны между собой.

Цвет – свойство света вызывать определенное 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. 8.1).

8.1 Основные цвета спектра

Основной цвет	λ , нм
Красный	760...650
Оранжевый	650...600

Желтый	600...560
Зеленый	560...490
Голубой	490...450
Синий	450...420
Фиолетовый	420...400

8.2 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 определенной длине волны (λ), эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;

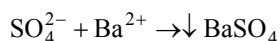
– фотоколориметрический анализ – основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении ее с интенсивностью окраски стандартного раствора.

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 дает 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 механизме, 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.

8.3 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

$$I = I_0 \cdot 10^{\varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c} \quad (8.3)$$

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:

$$\begin{aligned} \lg I &= \lg I_0 - \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c; \\ \lg(I_0/I) &= A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c \end{aligned} \quad (8.4)$$

Величину $\lg(I_0/I)$ в (8.4.), 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 (%):

$$T = (I/I_0) \cdot 100\% \quad (8.5)$$

Поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле:

$$A = \lg(1/T) \cdot 100 = 2 - \lg T \quad (8.6)$$

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.

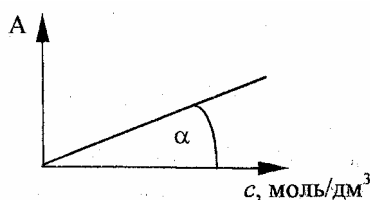


Рис. 8.1 Градуировочный график

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

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A_{\min}}{l \cdot c}$$

Можно также использовать табличные данные.

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 (8.4), можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{\min} по формуле:

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot l} \quad (8.7)$$

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.

8.4 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.

8.5 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:

$$A = \sum_i A_i = l \cdot \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i \quad (8.8)$$

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. 8.2).

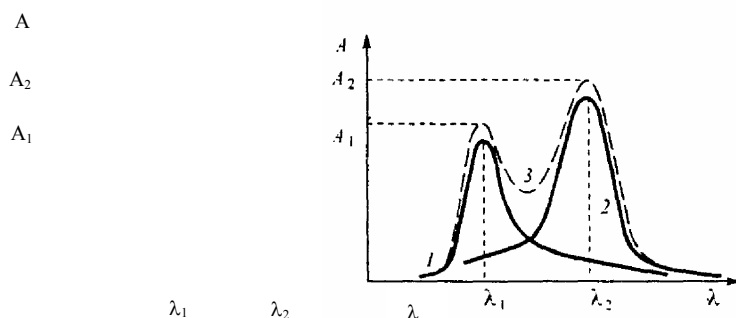


Рис.8.2 Спектр поглощения двух веществ при их совместном присутствии:

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.8.2).

Согласно закону аддитивности оптической плотности можно написать:

$$\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon'_{\lambda_1} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot c_2 \cdot l \\ A_2 &= \varepsilon'_{\lambda_2} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon''_{\lambda_2} \cdot c_2 \cdot l, \end{aligned} \quad (8.9)$$

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 :

$$\begin{aligned} \frac{A_1}{l} &= \varepsilon'_{\lambda_1} \cdot c_1 + \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot c_2 \quad (1) \\ \frac{A_2}{l} &= \varepsilon'_{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} \cdot c_2 \quad (2) \end{aligned} \quad (8.10)$$

Разделим уравнение (1) на $-\frac{\varepsilon'_{\lambda_1}}{\varepsilon'_{\lambda_2}}$:

$$-\frac{A_1 \cdot \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \cdot \varepsilon'_{\lambda_1}} = -\varepsilon'_{\lambda_1} \cdot c_1 - \frac{\varepsilon''_{\lambda_1} \cdot c_2 \cdot \varepsilon'_{\lambda_2}}{\varepsilon'_{\lambda_1}} \quad (1) \quad (8.11)$$

$$\frac{A_2}{l} = \varepsilon'_{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} \cdot c_2. \quad (2) \quad (8.12)$$

Сложим уравнения 8.11 и 8.12:

$$\frac{A_2 \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \cdot \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \cdot \varepsilon'_{\lambda_1}} = c_2 \left(\varepsilon''_{\lambda_2} - \frac{\varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2}}{\varepsilon'_{\lambda_1}} \right)$$

$$c_2 = \frac{A_2 \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \cdot \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \cdot (\varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2})}.$$

Подставим полученное выражение для c_2 в уравнение (8.12):

$$\frac{A_2}{l} = \varepsilon'_{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \frac{A_2 \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \cdot \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \cdot (\varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2})};$$

$$\varepsilon'_{\lambda_2} \cdot c_1 = \frac{A_2 \cdot \varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - A_2 \cdot \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2} - A_2 \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} \cdot \varepsilon''_{\lambda_2} + A_1 \cdot \varepsilon'_{\lambda_2} \cdot \varepsilon''_{\lambda_2}}{l \cdot (\varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2})};$$

$$\varepsilon'_{\lambda_2} \cdot c_1 = \frac{A_1 \cdot \varepsilon'_{\lambda_2} \cdot \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \cdot \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \cdot (\varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2})};$$

$$c_1 = \frac{A_1 \cdot \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \cdot \varepsilon''_{\lambda_1}}{l \cdot (\varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2})}.$$

В результате имеем:

$$c_1 = \frac{A_1 \cdot \varepsilon''_{\lambda_2} - A_2 \cdot \varepsilon''_{\lambda_1}}{l \cdot (\varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2})}; \quad (8.13)$$

$$c_2 = \frac{A_2 \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - A_1 \cdot \varepsilon'_{\lambda_2}}{l \cdot (\varepsilon''_{\lambda_2} \cdot \varepsilon'_{\lambda_1} - \varepsilon''_{\lambda_1} \cdot \varepsilon'_{\lambda_2})}. \quad (8.14)$$

Аналогично можно провести измерения и расчеты 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 трех 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 $l = 1 \text{ см}$.

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. 8.3)

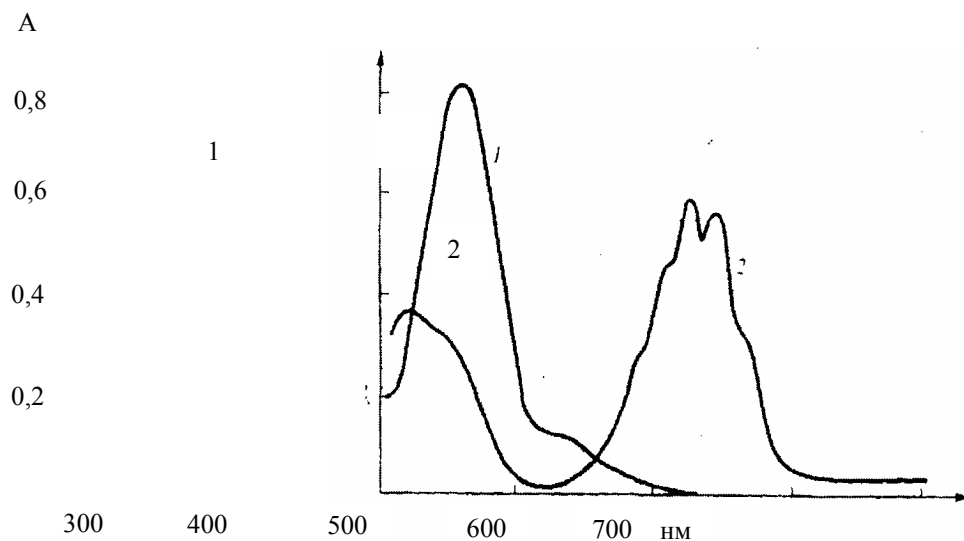


Рис.8.3 Спектры поглощения водных растворов дихромата и перманганата калия в области 300...700 нм ($l = 1 \text{ см}$):

- 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

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:

$$\bar{\varepsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 3000 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1};$$

$$\bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-) = 1900 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

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.

Расчетный способ. Исходя из закона аддитивности оптической плотности при $\lambda = \text{const}$, можно написать систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} A_{540} &= \bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot l \\ A_{364} &= \bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot l + \bar{\varepsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot l \end{aligned} \quad (8.15)$$

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:

$$c(\text{MnO}_4^-) = \frac{A_{540}}{\bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} \cdot l} \quad (8.16)$$

Решая второе уравнение относительно концентрации дихромат-иона, получаем:

$$\begin{aligned} c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= \frac{A_{364} - \bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot l}{\bar{\varepsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} \cdot l} \\ c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= \frac{A_{364} \cdot \bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} - A_{540} \cdot \bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364}}{\bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} \cdot \bar{\varepsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} \cdot l} \end{aligned} \quad (8.17)$$

После подстановки численных значений оптической плотности и средних молярных коэффициентов поглощения в формулы для концентрации окончательно получаем:

$$\begin{aligned} c(\text{MnO}_4^-) &= 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; \\ c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} m(\text{Mn}) &= c(\text{MnO}_4^-) \cdot M(\text{Mn}) \cdot V(\text{p-pa}); \\ m(\text{Mn}) &= 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 54,938 \cdot 0,1 = 8,076 \cdot 10^{-4} \text{ г}, \\ m(\text{Cr}) &= 2c \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot M(\text{Cr}) \cdot V(\text{p-pa}); \\ m(\text{Mn}) &= 2 \cdot 1,03 \cdot 10^{-4} \cdot 51,996 \cdot 0,1 = 1,071 \cdot 10^{-3} \text{ г} \end{aligned}$$

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. 8.4 концентрацию этого иона:

$$c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

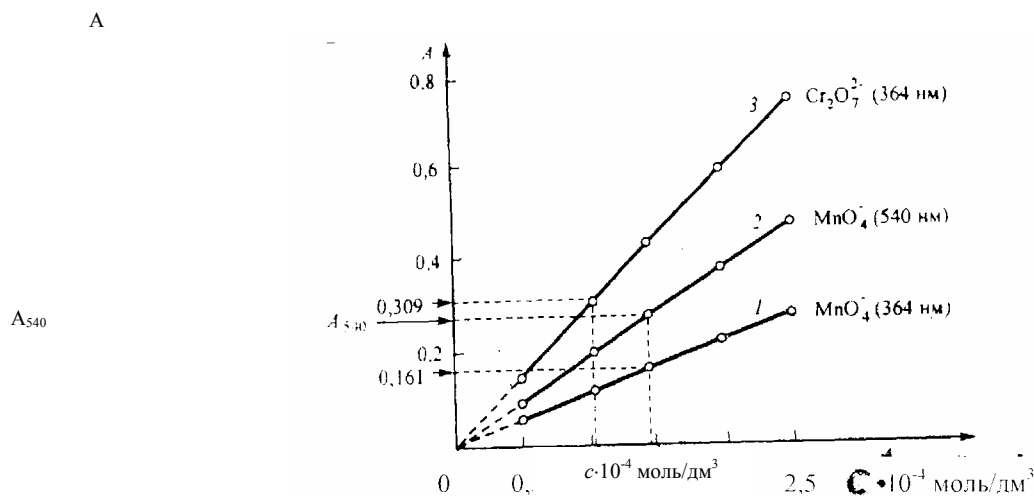


Рис.8.4 Зависимость оптической плотности A растворов, содержащих перманганат-ионы (1, 2) или дихромат-ионы (3), от их концентрации (c) при различных длинах волн. Оптическая плотность измерена при 364 нм или при 540 нм ; $l = 1 \text{ см}$.

По рис. 8.4 определяем оптическую плотность раствора $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$ при длине волны 364 нм , соответствующую поглощению MnO_4^- -иона с концентрацией $c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Найденную величину $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$ вычитаем из экспериментально определенной $A_{364} = 0,470$ 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 рис. 8.4 находим концентрацию дихромат-ионов $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, отвечающую светопоглощению дихромат-ионов при 364 нм .

8.6 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 ($\lambda = 254 \text{ нм}$; 302 нм ; 334 нм), газонаполненные водородные ($\lambda = 200 \dots 400 \text{ нм}$), штифт Нернста ($\lambda = 1,6 \dots 2,0 \text{ мкм}$) и глобар ($\lambda = 2,0 \dots 16 \text{ мкм}$).

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 ($\Delta\lambda \geq 30 \text{ нм}$). Это обычные цветные стекла. 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 определенной, дискретной длины волны.

Далее пучок света направляется в кювету с исследуемым раствором. Интенсивность прошедшего света измеряется приемником (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.

8.7 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.

8.8 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 определенных 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 cm^{-1} ;
- карбоновые кислоты (димеры) – 2500...3100 cm^{-1} ;
- первичные спирты 3200...3400 cm^{-1} .

То есть по частоте характеристической полосы можно судить не только о наличии определенной 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 $C \equiv C$ связи в молекулах с высокой симметрией (например, если связь находится в центре молекулы) не проявляются. Иногда искомая полоса перекрывается за счет 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 тыс. 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 обусловлено 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} .

8.9 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

В основе – закон Бугера - Ламберта - Бера

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c \quad (8.18)$$

Индекс « λ » указывает, что величины A и ε относятся к монохроматическому излучению длиной волны λ .

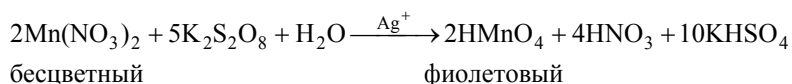
Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, является: длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

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 «Т» – 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 определенного элемента в окрашенное соединение известно несколько реагентов, то выбирают тот, который обеспечивает более низкий предел обнаружения и наименьшие помехи со стороны примесей.

8.10 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 надежности анализов.

Недостатки метода: трудности приготовления эталонных растворов и влияние «третьих» компонентов (сами не определяются, но влияют на результаты измерения). Этот метод обладает высокой точностью, потому получил широкое применение.

2 Метод молярного коэффициента поглощения

Применим к растворам, обязательно подчиняющимся основному закону фотометрии. Готовят несколько стандартных растворов ($c_{ст}$) и измеряют их $A_{ст}$. Рассчитывают ϵ_λ по формуле $\epsilon_\lambda = A_{ст} / c_{ст}$. Находят среднее арифметическое этих величин. Очень трудно определить истинное значение ϵ , поэтому $\epsilon_{ср}$ лучше определить, используя табличные данные. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и рассчитывают концентрацию вещества по формуле

$$c_x = \frac{A_x}{\epsilon_\lambda \cdot l}. \quad (8.19)$$

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:

$$A_x = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c_x$$

и

$$A_{x+ст} = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot (c_x + c_{ст}).$$

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:

$$c_x = c_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x} \quad (8.20)$$

8.11 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.

8.12 Основные преимущества оптических методов анализа

- 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.

8.13 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 – объем 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 $\epsilon_\lambda = 2400$.

Кривая фотометрического титрования раствора перманганата калия раствором, содержащим Fe^{2+} : A – оптическая плотность раствора, $V(Fe^{2+})$ – объем прибавленного титранта. Прямые 1 и 2 соответствуют изменению A до и после точки эквивалентности. Крестиками обозначены экспериментальные точки (рис. 8.5).

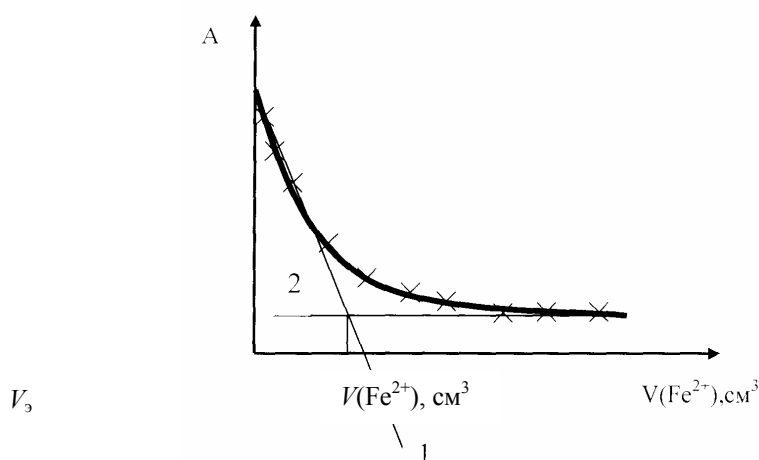


Рис. 8.5 Кривая фотометрического титрования раствора $KMnO_4$ раствором, содержащим Fe^{2+}

Часть 1

A1 УКАЖИТЕ, КАКОЕ ИЗ НИЖЕПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ВЫРАЖЕНИЙ ХАРАКТЕРИЗУЕТ СВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТОМ ПРОПУСКАНИЯ (Т, %) И ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ (А):

- | | |
|-------------------|-----------------------|
| 1 $A = 2 - LNT$; | 3 $A = -LGT$; |
| 2 $A = 2 - LGT$; | 4 $A = 2 \cdot LGT$. |

A2 КАКОЙ ФАКТОР НЕ ВЛИЯЕТ НА ВЕЛИЧИНУ МОЛЯРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ?

- | | |
|----------------------------------|--------------------------|
| 1 ТЕМПЕРАТУРА; | 3 КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРА; |
| 2 ДЛИНА ВОЛНЫ ПРОХОДЯЩЕГО СВЕТА; | 4 ПРИРОДА ВЕЩЕСТВА. |

A3 В КАКИХ ЕДИНИЦАХ ВЫРАЖАЕТСЯ МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ, ЕСЛИ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВЫРАЖЕНА В МКГ/СМ³?

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1 СМ ² /МКГ; | 3 МКГ/СМ ² ; |
| 2 СМ ⁻¹ /МКГ; | 4 СМ ³ /МКГ. |

A4 УКАЖИТЕ, В КАКИХ СЛУЧАЯХ СОХРАНЯЕТСЯ ЛИНЕЙНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ:

- 1 СОСТАВ АНАЛИЗИРУЕМОГО РАСТВОРА С РАЗБАВЛЕНИЕМ НЕ ИЗМЕНЯЕТСЯ;
- 2 ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ РАСТВОРА ПРОИСХОДИТ ГИДРОЛИЗ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА;
- 3 ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ РАСТВОРА ПРОИСХОДИТ ДИССОЦИАЦИЯ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА, НАПРИМЕР, $Fe(SCN)_3 \leftrightarrow Fe(SCN)_2^+ + SCN^-$;
- 4 С ИЗМЕНЕНИЕМ PH РАСТВОРА ПРОИСХОДИТ СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ, НАПРИМЕР: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$.

A5 СООТНЕСИТЕ УЗЛЫ ПРИБОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ АНАЛИЗА ПО СВЕТОПОГЛОЩЕНИЮ, ИХ НАЗНАЧЕНИЮ:

- | | |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1 МОНОХРОМАТИЗАТОР | А СОЗДАНИЕ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО ЛУЧА СВЕТА, ИЗМЕНЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ СВЕТА |
| 2 ФОТОЭЛЕМЕНТЫ И ФОТОУМНОЖИТЕЛИ | Б ПРОПУСКАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ЗАДАННОЙ ДЛИНОЙ ВОЛНЫ |
| 3 СИСТЕМА ЛИНЗ, ЗЕРКАЛ И ПРИЗМ | В ИСТОЧНИК ИЗЛУЧЕНИЯ |
| 4 ВОЛЬФРАМОВЫЕ ЛАМПЫ НАКАЛИВАНИЯ, РТУТНЫЕ И ВОДОРОДНЫЕ ЛАМПЫ | Г ПРИЁМ ИЗЛУЧЕНИЯ, ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СВЕТОВОГО ПОТОКА В ФОТОТОК |
-
- | | | | | | | | |
|---|-----|---|-----|---|-----|---|-----|
| 1 | 1-Г | 2 | 1-Б | 3 | 1-Б | 4 | 1-Б |
| | 2-Б | | 2-Г | | 2-Г | | 2-А |
| | 3-А | | 3-А | | 3-В | | 3-Г |

A6 ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИЗУЧАЕТ УЧАСТОК ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО СПЕКТРА В ИНТЕРВАЛЕ:

- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| 1 $\approx 200 - 400$ нм; | 3 $\approx 400 - 760$ нм; |
| 2 $\approx 200 - 760$ нм; | 4 $\approx 760 - 1000$ нм. |

A7 УКАЖИТЕ, НА ЧЁМ ОСНОВАН НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА:

1 ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ СВЕТА, РАССЕЙВАЕМОГО ЧАСТИЦАМИ ДИСПЕРСИОННОЙ СИСТЕМЫ, И ЧИСЛОМ ЭТИХ ЧАСТИЦ;

2 ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ОСЛАБЛЕНИЕМ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТОВОГО ПОТОКА, ПРОХОДЯЩЕГО ЧЕРЕЗ СВЕТОРАССЕЙВАЮЩУЮ СРЕДУ, ЗА СЧЁТ РАССЕЙВАНИЯ СВЕТА ЧАСТИЦАМИ ЭТОЙ СРЕДЫ, И ИХ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ;

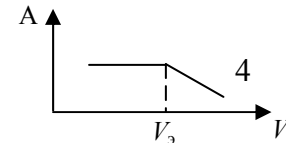
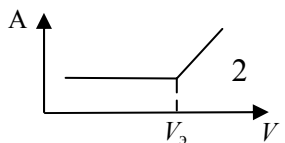
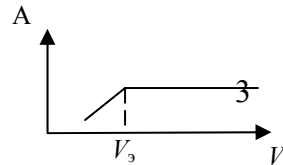
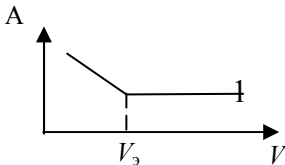
3 ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ПОКАЗАТЕЛЕМ СВЕТОПРЕЛОМЛЕНИЯ И АНАЛИЗИРУЕМОГО РАСТВОРА И СОДЕРЖАНИЕМ X ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА В ЭТОМ РАСТВОРЕ;

4 ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ СВЕЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВА, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ ЕГО ВОЗБУЖДЕНИИ РАЗЛИЧНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ЭНЕРГИИ, И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ.

A8 КАКОЕ ТИТРОВАНИЕ НЕОБХОДИМО ИСПОЛЬЗОВАТЬ, КОГДА НИ ОДИН ИЗ КОМПОНЕНТОВ НЕ ПОГЛОЩАЕТ СВЕТ В ДОСТУПНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА?

- | | |
|--------------------|-----------------|
| 1 БЕЗИНДИКАТОРНОЕ; | 3 ОБРАТНОЕ; |
| 2 ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЕ; | 4 ИНДИКАТОРНОЕ. |

A9 КАК ВЫГЛЯДИТ КРИВАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ, ЕСЛИ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕ ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ ПРОДУКТОМ РЕАКЦИИ (ИССЛЕДУЕМОЕ ВЕЩЕСТВО И РЕАГЕНТ НЕ ПОГЛОЩАЮТ СВЕТ)?



A10 СОДЕРЖАНИЕ, КАКИХ ИОНОВ МЕШАЕТ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МОЛИБДЕНА(VI) В ФОРМЕ РОДАНИДА МОЛИБДЕНА, ЕСЛИ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ SnCl_2 , А ДЛЯ СОЗДАНИЯ КИСЛОТНОСТИ ДОБАВЛЯЕТСЯ 5 % HCl ?

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1 Al(III) ; | 3 Fe(III) ; |
| 2 Co(II) ; | 4 Cr(III) . |

ЧАСТЬ 2

B1 ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРА ПРИ НЕКОТОРОЙ ДЛИНЕ ВОЛНЫ РАВНА 0,562. РАССЧИТАЙТЕ ПРОПУСКАНИЕ T ТОГО ЖЕ РАСТВОРА, %.

- | | |
|----------|----------|
| 1 25,14; | 3 17,88; |
| 2 27,42; | 4 30,70. |

В2 РАССЧИТАЙТЕ СРЕДНИЙ МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ $\bar{\epsilon}$ ($\text{ДМ}^3 \cdot \text{МОЛЬ}^{-1} \cdot \text{СМ}^{-1}$), ДЛЯ КИСЛЫХ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ KMNO_4 ПРИ $\lambda = 528 \text{ нм}$ ПО СЛЕДУЮЩИМ ЗНАЧЕНИЯМ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ C И ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ A РАСТВОРОВ ($L = 1 \text{ см}$).

C , МОЛЬ/ Л	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
A	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84

- | | |
|---------|---------|
| 1 4000; | 3 6200; |
| 2 2400; | 4 5400. |

В3 МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ KMNO_4 ПРИ $\lambda = 546 \text{ нм}$ РАВЕН 2420. ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ ИССЛЕДУЕМОГО РАСТВОРА В КЮВЕТЕ ТОЛЩИНОЙ СЛОЯ 2 СМ РАВНА 0,80. ЧЕМУ РАВЕН $\rho(\text{KMNO}_4/\text{MN})$, Г/СМ^3 ?

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1 $9,08 \cdot 10^{-6}$; | 3 $7,36 \cdot 10^{-6}$; |
| 2 $9,58 \cdot 10^{-6}$; | 4 $8,15 \cdot 10^{-6}$. |

В4 ИОНЫ ЖЕЛЕЗА Fe^{3+} БЫЛИ ОБНАРУЖЕНЫ В РАСТВОРЕ С РОДАНИДОМ АММОНИЯ NH_4SCN В КОЛОРИМЕТРЕ ПОГРУЖЕНИЯ. ОДИНАКОВАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКРАСКИ ДОСТИГНУТА ПРИ ВЫСОТЕ СЛОЯ АНАЛИЗИРУЕМОГО РАСТВОРА 27,9 ММ И СТАНДАРТА 30,3 ММ. ВЫЧИСЛИТЕ СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ Fe^{3+} В РАСТВОРЕ, ЕСЛИ СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР СОДЕРЖИТ 100 МГ/ДМ^3 ЖЕЛЕЗА.

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 $93,0 \text{ МГ/ДМ}^3$; | 3 $8,37 \text{ МГ/ДМ}^3$; |
| 2 $107,5 \text{ МГ/ДМ}^3$; | 4 $108,6 \text{ МГ/ДМ}^3$. |

В5 РАССЧИТАЙТЕ МИНИМАЛЬНУЮ ОПРЕДЕЛЯЕМУЮ МАССУ (МГ) ЖЕЛЕЗА(III) ПО РЕАКЦИИ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КЮВЕТЫ С ТОЛЩИНОЙ СЛОЯ $L = 5 \text{ см}$; ОБЪЕМ ОКРАШЕННОГО РАСТВОРА $V = 5 \text{ см}^3$; МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ РАВЕН 4000; МИНИМАЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ, ИЗМЕРЯЕМАЯ ПРИБОРОМ, СОСТАВЛЯЕТ 0,01.

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1 $1,548 \cdot 10^{-4}$; | 3 $1,389 \cdot 10^{-7}$; |
| 2 $1,396 \cdot 10^{-4}$; | 4 $2,840 \cdot 10^{-4}$. |

В6 МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА РЕТИНОЛА АЦЕТАТА ($\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$) В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ РАВЕН $\epsilon = 50900$ ПРИ $\lambda = 326 \text{ нм}$. РАССЧИТАЙТЕ ОПТИМАЛЬНУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ В Г/ДМ^3 РЕТИНОЛА АЦЕТАТА В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ. ЕСЛИ $L = 1 \text{ см}$.

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1 $2,8 \cdot 10^{-3}$; | 3 $3,28 \cdot 10^{-8}$; |
| 2 $2,8 \cdot 10^{-6}$; | 4 $3,28 \cdot 10^{-5}$. |

В7 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В КАТАЛИЗАТОРЕ ГИДРИРОВАНИЯ ЖИРОВ НАВЕСКУ КАТАЛИЗАТОРА, РАВНУЮ $0,2150 \text{ г}$, РАСТВОРИЛИ, ДОВЕЛИ ДО МЕТКИ В МЕРНОЙ КОЛБЕ ВМЕСТИМОСТЬЮ 200 см^3 . К 10 см^3 ЭТОГО РАСТВОРА ДОБАВИЛИ ТАРТРАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ, АММИАК, ПЕРСУЛЬФАТ АММОНИЯ, ДИМЕТИЛГЛИОКСИМ, ПОДОГРЕЛИ В ТЕЧЕНИЕ 5 МИН, ОХЛАДИЛИ. ПО ГРАДУИРОВОЧНОМУ ГРАФИКУ ОПРЕДЕЛИЛИ, ЧТО В АНАЛИ-

ЗИРУЕМОМ РАСТВОРЕ СОДЕРЖИТСЯ 2,1 МГ НИКЕЛЯ. ОПРЕДЕЛИТЕ МАССОВУЮ ДОЛЮ НИКЕЛЯ В КАТАЛИЗАТОРЕ.

- | | |
|------------|------------|
| 1 78,12 %; | 3 19,53 %; |
| 2 39,06 %; | 4 9,77 %. |

В8 НАВЕСКУ СТАЛИ 0,2500 Г РАСТВОРИЛИ В СМЕСИ КИСЛОТ. РАСТВОР РАЗБАВИЛИ В МЕРНОЙ КОЛБЕ ВМЕСТИМОСТЬЮ 100 CM^3 . К 25 CM^3 ПОЛУЧЕННОГО РАСТВОРА ДОБАВИЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА ПЕРОКСИД ВОДОРОДА, ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ, РАЗБАВИЛИ ДО 50 CM^3 . ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ ПОЛУЧЕННОГО ЖЁЛТОГО РАСТВОРА РАВНА 0,220. К ДРУГОЙ ПОРЦИИ 25 CM^3 ДОБАВИЛИ РАСТВОР, СОДЕРЖАЩИЙ 0,200 МГ ТИТАНА И ОБРАБОТАЛИ АНАЛОГИЧНО ПЕРВОМУ РАСТВОРУ. ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭТОГО РАСТВОРА ОКАЗАЛАСЬ РАВНОЙ 0,500. ЧЕМУ РАВНА МАССОВАЯ ДОЛЯ ТИТАНА В СТАЛИ?

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 0,35 %; | 3 0,25 %; |
| 2 0,40 %; | 4 0,06 %. |

В9 ВЫЧИСЛИТЕ МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСА МЕДИ, ЕСЛИ ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО 0,40 МГ МЕДИ В 250 CM^3 ПРИ $L = 1$ СМ РАВНА 0,150.

- | | |
|---------|---------|
| 1 2400; | 3 6000; |
| 2 2400; | 4 4800. |

В10 МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ СВИНЦА С ДИТИЗОНОМ ПРИ $\lambda = 485$ НМ РАВЕН $6,8 \cdot 10^4$. ЧЕМУ РАВНА ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО 3 МКГ PbO_2 В 5 CM^3 ПРИ ИЗМЕРЕНИИ В 1-САНТИМЕТРОВОЙ КЮВЕТЕ?

- | | |
|----------|----------|
| 1 0,451; | 3 0,603; |
| 2 0,171; | 4 0,097. |

ЧАСТЬ 3

С1 ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА СОЛИ Cu^{2+} 1,7080 Г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ РАСТВОРИЛИ В 1000 CM^3 ВОДЫ. ИЗ НЕГО ПРИ ДОБАВЛЕНИИ АММИАКА ПОЛУЧИЛИ 10 ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОТ 1,00 ДО 10,00 CM^3 СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА В 20,00 CM^3 ВОДЫ.

ЗАТЕМ 0,7500 Г ИССЛЕДУЕМОГО ВЕЩЕСТВА РАСТВОРИЛИ В 250 CM^3 ВОДЫ. ПОСЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 10,00 CM^3 ЭТОГО РАСТВОРА С АММИАКОМ И РАЗБАВЛЕНИЯ ДО 20,00 CM^3 ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКРАСКИ ЕГО ОКАЗАЛАСЬ РАВНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ОКРАСКИ ВОСЬМОГО СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА. ВЫЧИСЛИТЕ МАССОВУЮ ДОЛЮ (%) МЕДИ В ИССЛЕДУЕМОМ ВЕЩЕСТВЕ.

ЭЛЕМЕНТЫ РЕШЕНИЯ	БАЛЛЫ
------------------	-------

<p>ОПРЕДЕЛЯЕМ СОДЕРЖАНИЕ СОЛИ МЕДИ В ВОСЬМОМ СТАНДАРТЕ:</p> <p>в 1000 см^3 – $1,708 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 8 см^3 – $x_1 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</p> $x_1 = \frac{1,708 \cdot 8}{1000} = 1,366 \cdot 10^{-2} \text{ г}$	1
<p>ОПРЕДЕЛЯЕМ СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В ВОСЬМОМ СТАНДАРТЕ:</p> <p>$250 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $63,5 \text{ г Cu}$ $1,366 \cdot 10^{-2} \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $x_2 \text{ г Cu}$</p> $x_2 = \frac{63,5 \cdot 1,366 \cdot 10^{-2}}{250} = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ г}$	2
ЭЛЕМЕНТЫ РЕШЕНИЯ	БАЛЛЫ
<p>ОПРЕДЕЛЯЕМ МАССУ МЕДИ В ОБРАЗЦЕ:</p> <p>$3,47 \cdot 10^{-3} \text{ г Cu}$ – 10 см^3 раствора $x_3 \text{ г Cu}$ – 250 см^3 раствора</p> $x_3 = \frac{3,47 \cdot 10^{-3} \cdot 250}{10} = 8,67 \cdot 10^{-2} \text{ г}$	4
<p>СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В ИССЛЕДУЕМОМ ВЕЩЕСТВЕ:</p> $\omega(\text{Cu}) = \frac{8,67 \cdot 10^{-2} \cdot 100}{0,750} = 11,56 \%$	5

С2 АНАЛИЗИРУЕМЫЙ РАСТВОР ОБЪЁМОМ 100 см^3 СОДЕРЖИТ ПЕРМАНГАНАТ-ИОНЫ MnO_4^- И ДИХРОМАТ-ИОНЫ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. ОПРЕДЕЛИТЕ МАССУ МАРГАНЦА И ХРОМА В АНАЛИЗИРУЕМОМ РАСТВОРЕ, ЕСЛИ ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ АНАЛИЗИРУЕМОГО РАСТВОРА СО СВЕТОФИЛЬТРАМИ, 364 И 540 НМ, РАВНА $A_{364} = 0,470$ И $A_{540} = 0,280$ СООТВЕТСТВЕННО В КЮВЕТЕ С $L = 1 \text{ см}$. ПРЕДВАРИТЕЛЬНО УСТАНОВЛЕНО, ЧТО ОСНОВНОЙ ЗАКОН СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДУЕМЫХ РАСТВОРОВ ВЫПОЛНЯЕТСЯ В ПРЕДЕЛАХ КОНЦЕНТРАЦИЙ $0,5 \cdot 10^{-4}$ - $2,5 \cdot 10^{-4}$ МОЛЬ/ДМ³ ДЛЯ КАЖДОГО ИОНА В ОТДЕЛЬНОСТИ. СРЕДНИЕ МОЛЯРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НАЙДЕНЫ РАВНЫМИ:

$$\bar{\varepsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} = 3000, \quad \bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} = 1900,$$

$$\bar{\varepsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} = 1100.$$

ЭЛЕМЕНТЫ РЕШЕНИЯ	БАЛЛЫ
<p>ИСХОДЯ ИЗ ЗАКОНА АДДИТИВНОСТИ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ $\lambda = \text{const}$, МОЖНО ЗАПИСАТЬ:</p> $A_{540} = \varepsilon(\text{MnO}_4^-)_{540} \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot l$ $A_{364} = \varepsilon(\text{MnO}_4^-)_{364} \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot l + \varepsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot l$	1
ЭЛЕМЕНТЫ РЕШЕНИЯ	БАЛЛЫ
$c(\text{MnO}_4^-) = \frac{A_{540}}{\varepsilon(\text{MnO}_4^-)_{540}}$ $c(\text{MnO}_4^-) = \frac{0,28}{1900} = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{A_{364} - \varepsilon(\text{MnO}_4^-)_{364} \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot l}{\varepsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} \cdot l}$ $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{0,47 - 1100 \cdot 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{3000 \cdot 1} = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$	2
<p>ПОСКОЛЬКУ МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МАРГАНЦА РАВНА МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРМАНГАНАТ-ИОНОВ, А МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХРОМА В 2 РАЗА БОЛЬШЕ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИХРОМАТ-ИОНОВ, ТО МАССА МАРГАНЦА И МАССА ХРОМА РАВНЫ:</p> $m(\text{Mn}) = c(\text{MnO}_4^-) \cdot M(\text{Mn}) \cdot V$ $M(\text{Mn}) = 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 55 \cdot 0,1 = 8,085 \cdot 10^{-4} \text{ Г}$	3
$m(\text{Cr}) = 2c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot M(\text{Cr}) \cdot V$ $M(\text{Cr}) = 2 \cdot 1,03 \cdot 10^{-4} \cdot 52 \cdot 0,1 = 1,071 \cdot 10^{-3} \text{ Г}$	5

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 занимают видное место для разделения, анализа и исследования свойств химических соединений. Отличительной особенностью 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 М.С. опубликовал работу «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу», положившей начало хроматографии.

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 расцветченный 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 Н.А. 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 ее 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.

9.2 СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

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

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

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

Абсорбция – поглощение веществ во всем объеме твердой или жидкой фазы (черновая Pt, пористый Pd). При этом один объем твердого металла (Pd) поглощает до 400 объемов водорода, который при нагревании снова может быть получен в чистом виде. Газ – жидкость – растворение воздуха (O₂) в воде. Абсорбция широко применяется в химической технологии.

9.3 УРАВНЕНИЕ ЛЕНГМЮРА

Фактическое количество адсорбированного вещества (газа) твердым телом является сложной функцией различных параметров, таких как площадь твердой поверхности, число активных центров на еди-

ницу площади, прочность связи вещества с твердой поверхностью, температура и т.д.; поэтому количество адсорбированного вещества (x) на один грамм твердого адсорбента (m) характеризующих 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.

$$a = \frac{z \cdot w \cdot c}{1 + w \cdot c} \quad (9.1)$$

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 $a = z \cdot w \cdot c = K \cdot c$, т.е. получаем уравнение прямой, выходящей из начала координат (рис 9.1).

Если $c \gg 1$, то $a = \frac{z \cdot w \cdot c}{w \cdot c} = z$, то получаем уравнение прямой, параллельной оси абсцисс.

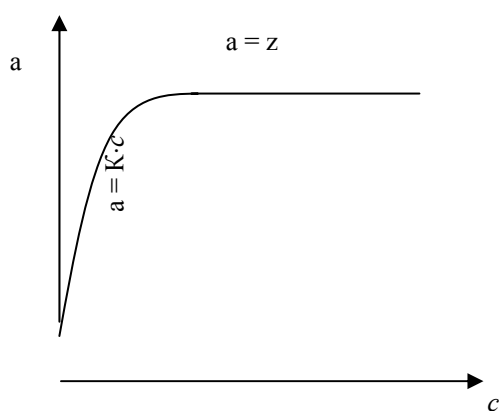


Рис. 9.1 Изотерма адсорбции

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).

Распределение растворенного 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.

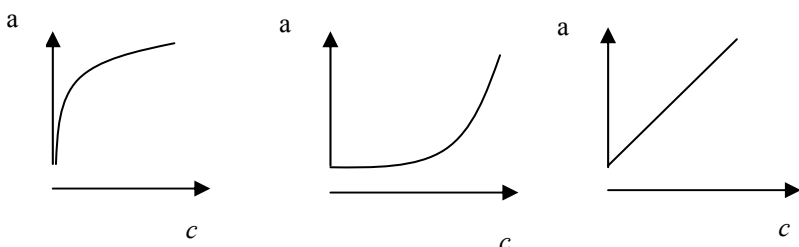
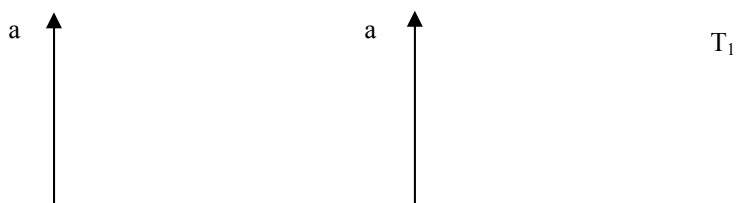


Рис. 9.2 Типы изотерм

Каждому адсорбенту присуща своя изотерма, т.е. она является основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя. На рис. (9.3) представлены изотермы сорбентов А и Б, а на рис. (9.4) – представлена температурная зависимость адсорбции.



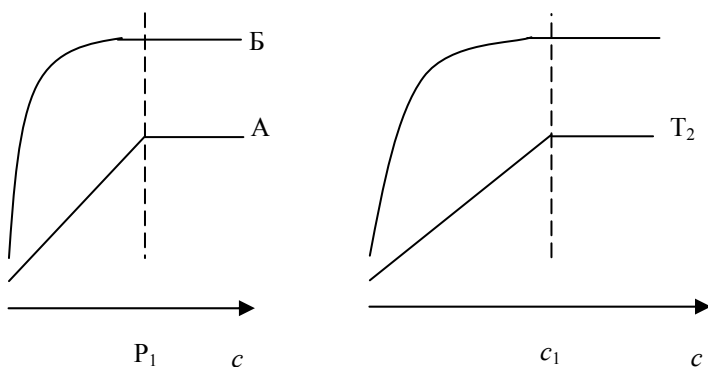


Рис. 9.3 Изотермы различных сорбентов

Рис. 9.4 Зависимость адсорбции от температуры

Сорбент А хуже Б, так как при одинаковом давлении он адсорбирует в 2 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 поглощенного газа резко уменьшается с повышением 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, причем 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 произойдет 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 жид-

костную (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.

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

Б 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.

В Водородная связь или химическое сродство компонентов вещества пробы с материалом НФ. Разделение при этом происходит за счет химического взаимодействия с образованием мало растворимого 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 нее 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 определенной 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 твердые материалы (насадочные или набивные колонки); твердые материалы, покрытые слоем жидкости, или же капилляры с нанесенным на внутреннюю поверхность слоем жидкости (капиллярные колонки). В качестве ПФ используют газ-носитель, переносящий разделяемые вещества через колонку. Разделение анализируемой смеси осуществляется за счет 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.

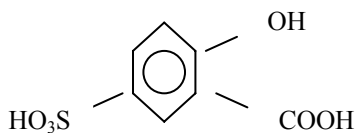
4 Способ относительного перемещения фаз. В зависимости от характера перемещения сорбирующихся веществ вдоль слоя сорбента различают проявительный (элюентный), фронтальный и вытеснительный варианты хроматографического процесса.

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. Этот метод нашел 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 четкое отделение компонентов друг от друга.

В качестве примера рассмотрим разделение меди(II) и железа(III) методом ионообменной хроматографии с последующим титриметрическим определением меди и фотометрическим определением железа. Медь (II) и железо (III), совместно присутствующие в водном растворе, можно разделить на катионообменнике (например, на катионите КУ-2). Предварительно катионит, которым заполнена хроматографическая колонка, переводят в Н-форму.

Для разделения меди(II) и железа(III) их переводят в комплексные соединения с противоположными знаками зарядов, прибавляя в анализируемую смесь растворы сульфосалициловой кислоты



и аммиака. В этих условиях медь(II) образует положительно заряженный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а железо(III) – отрицательно заряженный сульфосалициловый комплекс, состав и заряд которого зависят от концентрации прибавленной сульфосалициловой кислоты и pH среды.

Обычно считается, что в условиях проведения анализа образуется трисульфосалицилатный анионный комплекс железа(III) желтого цвета.

При пропускании полученного раствора через колонку с катионитом в Н-форме катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ сорбируются на катионите, а отрицательно заряженные сульфосалицилатные комплексы железа(III) на катионите не сорбируются и уносятся с ПФ, которую собирают в мерной колбе.

После этого через колонку несколько раз пропускают смесь растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака, собирают элюат в ту же мерную колбу, которую затем доводят до метки дистиллированной водой, и получают раствор желтого цвета, содержащий все исходное железо(III).

Медь(II) затем элюируют из колонки раствором HCl, собирая элюат в другую мерную колбу. Для этого через колонку с катионитом, содержащим медь(II), пропускают 4 М раствор HCl, после чего колонку несколько раз промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cu(II) – ион, при этом аммиачный комплекс меди(II) разрушается и медь(II) элюируется уже в форме хлоридных комплексов. Элюат и промывные воды, собранные в мерной колбе, доводят дистиллированной водой до метки и получают раствор, содержащий всю отделенную медь(II). Содержание меди(II) в растворе определяют йодометрическим титрованием, а Fe(III) фотоколориметрическим методом.

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

4.3 Вытеснительный метод. Он 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 нее порцию пробы. 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 – учет 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.

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

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 ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот метод является наиболее удобным и практически важным хроматографическим методом. В этом методе используются приборы такого же типа, как и в газо-адсорбционной хроматографии (рис. 9.6). Установки отличаются только твердыми носителями.

В качестве НФ используют многие жидкости. Эффективное разделение зависит от правильного выбора НФ, который определяется температурой, которую необходимо создать в колонке, и природой разделяемых веществ.

Неподвижная жидкая фаза должна:

- обладать очень низким давлением пара при рабочей температуре; в противном случае количество жидкой фазы на носителе будет постепенно уменьшаться;
- оставаться в жидком состоянии во всем диапазоне температур, в котором работает колонка;
- быть термически стойкой;
- быть инертной по отношению к растворенным в ней веществам;
- обладать достаточной растворяющей способностью к определяемым компонентам газовой смеси.

Регистрирующее устройство хроматографа позволяет получить три характеристики: время удерживания, размер пика и его форму, по которым судят о качественном и количественном составе смеси.

9.6 ПАРАМЕТРЫ ХРОМАТОГРАММЫ

Характеристики хроматограммы зависят от двух основных факторов: природы сорбента и состава ПФ. После разделения смеси идентификацию компонентов проводят с помощью того или иного метода анализа. Подобный анализ весьма трудоемок и при массовых определениях компоненты идентифицируют по их хроматографическому поведению. Для этого сравнивают хроматограммы исследуемой смеси и стандартного вещества. Одинаковое значение удерживаемого объема анализируемого и стандартного компонента свидетельствует об их одинаковой химической природе.

На рис. 9.7 представлена типичная изотермическая хроматограмма. Рассмотрим ее основные параметры.

Сорбционная способность НФ по отношению к разделяемым веществам характеризуется временем удерживания t_R . Это – промежуток времени от момента введения вещества в слой сорбента до момента появления элюентного пика t_{R1} и t_{R2} ; t_{R0} – «мертвое время» колонки.

На практике часто измеряют не время удерживания, а расстояние удерживания l , пропорциональное времени удерживания, т.е. расстояние (например, в мм) на хроматограмме от точки, соответствующей моменту ввода пробы, до абсциссы, отвечающей положению максимума (вершины) пика.

Кроме времени удерживания иногда используют параметр V_R – объем удерживания (удерживаемый объем) – это объем подвижной фазы, прошедший при этом через слой сорбента; он пропорционален времени удерживания t_R и скорости потока v .

$$V_R = t_R \cdot v \quad (9.2)$$

где V_R – объем удерживания, см^3 ; v – скорость потока, $\text{см}^3/\text{мин}$; t_R – время удерживания, мин.

Высота выходной кривой (пика) h – это перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Нулевая линия – часть хроматограммы, полученная при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистой ПФ. Ширина пика μ – отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба, или расстояние между точками контура пика на середине высоты.

Параметры удерживания какого либо соединения в смеси при определенных условиях характеризуют природу этого соединения и могут быть использованы для целей идентификации.

9.7 Расчет содержания определяемого вещества

На практике применяют преимущественно следующие методы расчета содержания определяемых компонентов в хроматографируемых смесях: абсолютной градуировки (калибровки), внутренней нормализации и внутреннего стандарта. Все методы основаны на измерении параметров пиков на хроматограмме, а именно: их площади или высоты. Чаще всего измеряют площади пиков.

Площадь каждого пика на хроматограмме рассчитывают вручную при условии, что сигнал детектора должен быть пропорционален концентрации вещества, а пик – симметричен. Существуют различные способы определения площади пика:

– расчет площади пика осуществляют как произведение его высоты на полуширину. При идеальной форме пика (гауссова кривая) таким путем учитывается 94 % фактической площади. Однако данным способом нельзя определять площадь низких пиков с большим основанием, а при оценке асимметричных пиков возникают большие ошибки:

– способ электронного интегрирования (методы планиметрии). Этот метод имеет целый ряд преимуществ, в частности, удобен при анализе сложного профиля элюирования (серийные анализы), исключает субъективную оценку и позволяет не проводить коррекцию базовой линии. Он позволяет автоматизировать последующие операции: определение начала пика; окончания пика; положения максимума, площади пика; коррекцию базовой линии (дрейф); получение сведений о положении пика на профиле элюирования.

Для всех способов расчета необходимо вводить поправочные коэффициенты, специфические для каждой группы веществ, которые приводятся в специальных таблицах.

9.8 Эффективность хроматографического разделения

В процессе хроматографирования вещество, перемещаясь вдоль слоя сорбента, распределяется между подвижной и неподвижной фазами. При этом зона вещества размывается. Чем больше размывание зон двух соседних компонентов, тем труднее их разделить. Мерой размывания хроматографической зоны является высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ или N).

Для колоночной хроматографии число теоретических тарелок N рассчитывают по формулам

$$N = 5,54 \cdot \left(\frac{t_R}{\mu_{0,5}} \right)^2; \quad (9.3)$$

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{\mu} \right)^2. \quad (9.4)$$

Тогда

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L}{N}, \quad (9.5)$$

где L – длина колонки, мм.

Чем меньше ВЭТТ, тем эффективнее работает колонка, тем более узкими становятся пики на хроматограмме.

9.9 КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РАЗДЕЛЕНИЯ

Для количественной оценки хроматографического разделения используют критерии, характеризующие качество разделения в зависимости от параметров опыта – природы сорбента, температуры

хроматографирования и т.д. К ним относят степень (фактор) разделения α , который рассчитывают по формулам:

$$\begin{aligned}\alpha &= (V_{R2} - V_{R0}) / (V_{R1} - V_{R0}); \\ \alpha &= (t_{R2} - t_{R0}) / (t_{R1} - t_{R0});\end{aligned}\quad (9.6)$$

Степень разделения α изменяется от 1 до ∞ .

Критерий селективности K_c характеризует избирательность сорбента, его рассчитывают по формуле:

$$K_c = (V_{R2} - V_{R1}) / (V_{R2} + V_{R1}) = (t_{R2} - t_{R1}) / (t_{R2} + t_{R1}) \quad (9.7)$$

Критерий K_c изменяется от 0 до 1. При $K_c = 1$ происходит полное разделение компонентов.

Критерий R учитывает действие на полноту разделения эффективности колонки и селективности сорбента. Его рассчитывают по формуле:

$$R = \frac{2\Delta t_{R2,1}}{(\mu_1 + \mu_2)} \quad (9.8)$$

Критерий разделения R может принимать значения от 0 до ∞ . При $R = 1$ происходит полное разделение компонентов.

9.10 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 счет 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 емкостью, 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 счет 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 ионо-

генных групп определяет способность ионообменника к ионизации, следовательно, к ионному обмену в зависимости от pH.

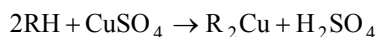
По степени ионизации ионогенных групп катионообменники подразделяют на сильно- и слабокислотные, а анионообменники – на сильно- и слабоосновные. Высокоионизированные сильнокислотные катионообменники, содержащие, например, группу $-\text{SO}_3\text{H}$, обладают способностью обмена ионов водорода на ион 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 определенное количество ионов из раствора характеризуются **обменной емкостью**. Обменную емкость выражает количеством моль-эквивалентов, обменивающегося иона на единицу массы или объема смолы (моль-экв/г или моль-экв/см³).

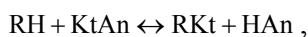
Ионообменная хроматография, имея свои особенности, подчиняется общим законам сорбции. На процесс ионного обмена оказывают влияние природа ионообменника и природа ионов исследуемого раствора, а также ряд экспериментальных факторов: параметры колонки, размеры зерен ионообменника, скорость пропускания раствора, состав подвижной фазы, температуры 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 , RNH_4). 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

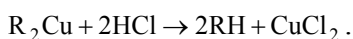


или в общем виде

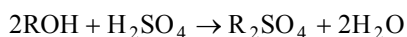


где R – сложный органический радикал.

Для регенерации катионита через колонку пропускают кислоту



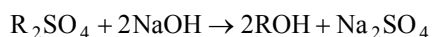
Анионный обмен:



или в общем виде



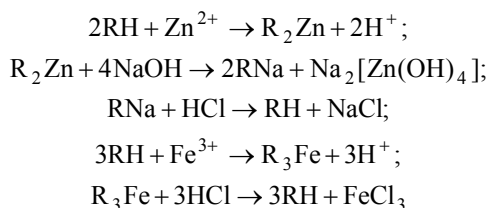
Для регенерации анионита через колонку пропускают щелочь:



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 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ –ионы, которые проходят в фильтрах, ионы железа (III) остаются на катионите. Железо извлекают из катионита 2 раствором 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; анализ различных биологических объектов, в том числе, фармпрепаратов.

Содержательный блок 9: «Хроматография»

Часть 1

A1 Основоположником хроматографических методов разделения являются:

- | | |
|-------------------|------------------|
| 1 Д.И. Менделеев; | 3 Н.А. Измайлов; |
| 2 М.С. Цвет; | 4 Ю.А. Золотов. |

A2 Отдача сорбированного вещества это:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 десорбция; | 3 сорбция; |
| 2 адсорбция; | 4 абсорбция. |

A3 При большой концентрации $c \gg 1$ уравнение Ленгмюра примет вид:

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1 $a = z$; | 3 $a = w$; |
| 2 $a = k \cdot w$; | 4 $a = w$. |

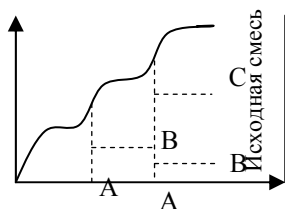
A4 Изотерма адсорбции – это графическая зависимость адсорбции от

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1 массы; | 3 объёма; |
| 2 температуры; | 4 концентрации. |

A5 Адсорбция с повышением температуры

- | | |
|------------------------|----------------|
| 1 остается постоянной; | 3 убывает; |
| 2 повышается; | 4 отсутствует. |

A6 Какой вариант хроматографического анализа изображен на рисунке?



- 1 проявительного;
- 2 фронтального;
- 3 элюентного;
- 4 вытеснительного.

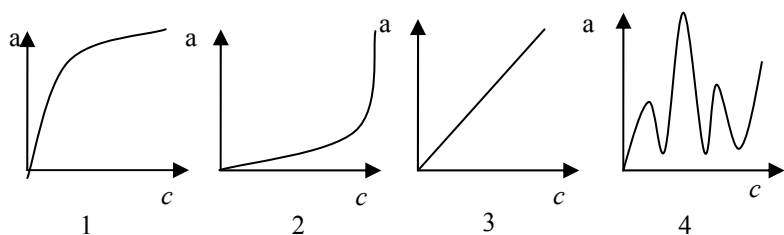
A7 Основой осадительной хроматографии является:

- 1 образование комплексных соединений;
- 2 образование малорастворимых соединений;
- 3 распределение;
- 4 обмен ионов.

A8 V_R – объем удерживания вычисляется по формуле:

- 1 $V_R = t_R \cdot V;$
- 2 $V_R = \mu \cdot V;$
- 3 $V_R = h \cdot V;$
- 4 $V_R = l \cdot V.$

A9- На практике встречаются три типа изотерм адсорбции. Какая из представленных является лишней?



A10 В жидкостной хроматографии ЖХ роль неподвижной фазы (НФ) обычно играет:

- 1 твердое тело;
- 2 жидкость;
- 3 газ;
- 4 жидкость на носителе.

Часть 2

B1 В случае поглощения молекул из жидких сред процесс адсорбции усложняется, так как растворитель удерживается на поверхности адсорбента, поэтому выбирают растворитель по отношению к сорбенту

- 1 с наибольшей сорбционной способностью;
- 2 с наименьшей десорбционной способностью;
- 3 с наибольшей десорбционной способностью;
- 4 с наименьшей сорбционной способностью.

B2 Мерой размывания хроматографической зоны является:

- 1 время удерживания t_R ;
- 2 приведенный удерживаемый объем V_R ;
- 3 высота, эквивалентная теоретической тарелке

ВЭТТ;

4 степень (фактор) разделения α .

В3 Какое из приведенных ниже требований не предъявляется к НФ в газожидкостной хроматографии:

- 1 она должна быть термически стойкой;
- 2 она должна обладать достаточной растворяющей способностью;
- 3 она должна переходить из жидкого состояния в парообразное с ростом температуры;
- 4 она должна быть инертной по отношению к растворённым в ней.

В4 Расчет площади пика осуществляют как произведение

- 1 высоты на ширину;
- 2 полувысоты на ширину;
- 3 высоты на полуширину;
- 4 полувысоты на полуширину.

В5 При каком значении критерия разделения R происходит полное разделение компонентов?

- 1 0; 2 1; 3 10; 4 2.

В6 Скорость потока газа-носителя гелия составляет $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Определите удерживаемый объем и приведенный удерживаемый объем оксида углерода CO на данной колонке, если время удерживания гелия 40 с, оксида углерода – 6 мин. Гелий на данной колонке практически не сорбируется.

- 1 120; 2 140; 3 160; 4 180.

В7 В анализируемой пробе находятся метан и оксид углерода. Времена удерживания этих соединений на данной хроматографической колонке равны соответственно 5,50 и 7 мин. Ширина пиков на половине их высоты равна соответственно 30 и 95 с. Определите степень разделения этих веществ. Форма пиков близка кривой нормального распределения.

- 1 0,64; 2 0,72; 3 0,86; 4 1.

В8 Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола определено и равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислите время удерживания этанола (мин).

- 1 22; 2 10; 3 11; 4 18.

В9 Вычислите число теоретических тарелок данной колонки для метанола, если время удерживания этого соединения 9 мин., ширина основания хроматографического пика метанола составляет 10 мм. Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

- 1 1296; 2 1298; 3 1498; 4 1169.

В10 К $75 \text{ см}^3 0,05 \text{ н}$ нитрата металла прибавили 5 г катионита в Н-форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до $0,008 \text{ моль/дм}^3$.

Определите обменную емкость катионита (ммоль/г), принимая молярную массу эквивалента металла $M/2 \text{ г/моль}$.

1 0,63; 2 0,88; 3 0,98; 4 0,78.

Часть 3

С1 Чувствительность детектора по теплопроводности составляет $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{мг}$. Оцените, какой сигнал зафиксирует потенциометр хроматографа, если на детектор поступит газ-носитель, содержащий $10^{-3} \%$ (об.) пропана.

Элементы решения	Баллы
<p>Мольная масса пропана $M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44,06 \text{ г/моль}$. При содержании $10^{-3} \%$ каждые 100 см^3 смеси содержат 10^{-3} см^3 пропана. Масса 10^{-3} см^3 пропана может быть приближённо оценена из соотношения:</p> $\frac{100 \text{ см}^3 - 44,06 \text{ г}}{10^{-3} \text{ см}^3 - x \text{ г}}$ $x = \frac{10^{-3} \cdot 44,06}{22400} = 1,97 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$	3
<p>Тогда 1 см^3 смеси содержит $1,97 \cdot 10^{-5} \text{ мг}$ пропана. Исходя из заданной чувствительности детектора, концентрации пропана 1 мг/см^3 будет соответствовать сигнал, равный $2 \cdot 10^3 \text{ мВ}$. Составляем пропорцию:</p> $\frac{1 \text{ мг/см}^3 - 2 \cdot 10^3 \text{ мВ}}{1,87 \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^3 - x \text{ мВ}}$ $x = \frac{1,97 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^3}{1} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ мВ}$ <p>Таким образом, потенциометр хроматографа зафиксирует сигнал в $4 \cdot 10^{-2} \text{ мВ}$</p>	5

С2 Предел обнаружения детектора ионизации в пламени составляет $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ мг/с}$ по пропану. Содержание бутана в пробе $10^{-3} \%$, объем пробы 1 см^3 . Эффективность колонки для бутана $n = 1000$ теоретических тарелок. Время удерживания бутана 4 мин, плотность паров $2,7 \text{ мг/см}^3$. Оцените, достаточна ли чувствительность прибора для идентификации бутана в пробе. Предполагается, что проба вводится практически мгновенно.

Элементы решения	Баллы
<p>Бутан и пропан – гомологи. Следовательно, чувствительность детектора к бутану близка к таковой для пропана. Определяем массу бутана в пробе:</p> $m = \frac{2,7 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{100} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ мг}$	2
<p>Находим ширину пика бутана в единицах времени:</p> $N = 16(t_R/\mu_n)$	4

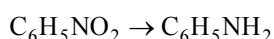
<p>Отсюда</p> $\mu_{и} = 4 \cdot \sqrt{\frac{t_R^2}{N}} = 4 \cdot \sqrt{\frac{240^2}{1000}} = 30 \text{ с}$	
<p>Поскольку на отрезок хроматограммы пика с шириной, равной $\mu_{и}$, приходится около 95 % всей площади пика, то за 30 с через детектор проходит 95 % всего количества бутана. Следовательно, поток бутана в этот момент равен:</p> $V = \frac{2,7 \cdot 10^{-5} \cdot 95}{100 \cdot 30} = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ мг/с}$ <p>Эта величина превосходит предел обнаружения детектора.</p>	5

10 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 ртутной капельный электрод, то метод анализа называется **полярографическим**.

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

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



В 1932 г. вышел русский перевод книги Гейровского «Полярографический метод, теория и практическое применение». В предисловии этой книги Гейровский писал:

«Интерес, проявляемый к полярографическому методу такими известными учеными СССР, как академики Вернадский В.И., Ферсман А.Б., Фрумкин А.Н., дает мне надежду, что этот метод найдет 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 полярографии – осциллографические, переменного-токовые позволили снизить предел обнаружения до 10^{-8} моль/дм³ при ошибке 1–3 %, а амальгамная полярография – 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 ее применяют для определения примесей в различных особо чистых объектах.

3 Достаточная точность \approx 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.

10.1 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 полярографии выполняет ртутный капельный электрод, т.е. капля ртути, вытекающая из специального капилляра, таким образом, обновляющаяся в процессе электролиза. Второй электрод – слой ртути на дне электролизера или насыщенный каломельный электрод (н. к. э.).

На эти электроды от внешнего источника тока плавно подается 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 счет диффузии. Такую силу тока называют предельным или диффузионным током (I_d ; $I_{\text{пред}}$).

Уравнение Ильковича устанавливает взаимосвязь I_d с концентрацией определяемого иона:

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot c \quad (10.1)$$

где n – заряд иона; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с, $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$; τ – время образования капли (период капания), с; c – молярная концентрация, моль/ дм^3 .

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:

$$I_d = k \cdot c \quad (10.2)$$

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

$$I_d = \frac{S \cdot n \cdot F \cdot D \cdot c}{\delta} \quad (10.3)$$

где S – площадь электрода, см^2 ; F – число Фарадея; δ – толщина диффузионного слоя.

10.2 Вольтамперная кривая (полярографическая волна)

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

меняющегося 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. 10.1).

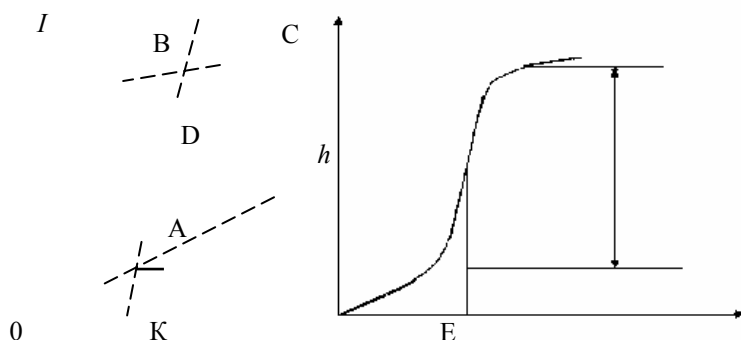


Рис. 10.1 Вольтамперная кривая

При низких значениях потенциала (участок OA), что следует из рис. 10.1, величина которого не достаточна 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 AB). 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 обедненный слой обогащается за счет диффузии деполяризатора из объема 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 полуволны ($E_{1/2}$), он равен $1/2$ диффузионного тока. В вольтамперметрии его употребляют вместо потенциала выделения.

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

10.3 НАЗНАЧЕНИЕ И ВЫБОР ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА (ФОНА)

Движение ионов определяемого вещества к индикаторному электроду может быть не только за счет диффузии, но и за счет электростатических сил притяжения, за счет 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 путем.

10.4 МАКСИМУМЫ НА ПОЛЯРОГРАММАХ

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

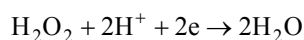
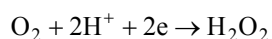
Их устраняют добавлением поверхностно активных веществ (ПАВ) – желатин, агар-агар и т.д. ПАВ тормозят движение ртутной капли и тем самым устраняют максимумы.

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 $10^{-8} - 10^{-9}$ моль/дм³) в различных объектах.

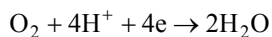
10.5 КИСЛОРОДНАЯ ВОЛНА

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

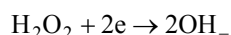
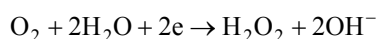
В кислой среде:



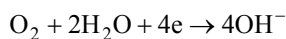
или сокращенно



В щелочной и нейтральной средах:



или сокращенно



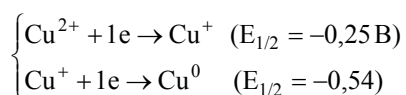
Поэтому вольтамперные кривые искажаются волнами кислорода. Для удаления кислорода через раствор деполяризатора пропускают индифферентный газ в кислой среде – это N₂, H₂, CO₂, инертные газы или добавляют Na₂SO₃ в щелочной среде.

10.6 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 самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и pH анализируемого раствора, присутствия веществ-комплексобразователей, температуры. Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В табл. 10.1 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.

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

Электродная реакция	$E_{1/2}$, В	Фоновый электролит (состав фона)
$\text{As}^{3+} + 3e \rightarrow \text{As}^0$	-0,70	1 М H_2SO_4 +0,01 % желатина
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,60	0,1 М HCl
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,79	6 М HCl
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}^0$	-1,03	1 М KSCN
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	0	0,5 М H_2SO_4 +0,01 % желатина
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	-0,38	1 М $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (pH = 12).
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$	-1,37	1 М HClO_4 (pH = 0-2).
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}^0$	-1,54	0,5 М NH_3 +0,5 М NH_4Cl
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$	-1,10	HClO_4 (pH = 0-2) М KCl
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$	-1,06	1 М NH_3 +0,2 М NH_4Cl +0,005 % желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	-1,02	1 М KCl
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	-1,33	1 М NH_3 +0,2 М NH_4Cl +0,005 % желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	-1,49	1 М NaOH

Если в анализируемом растворе присутствуют несколько восстанавливающихся веществ, причем разность между значениями их потенциалов полуволны составляет не менее 0,2 В, то на полярограмме наблюдаются несколько волн (рис. 10.2), каждая из которых отвечает тому или иному восстанавливаемому веществу.

I , мА

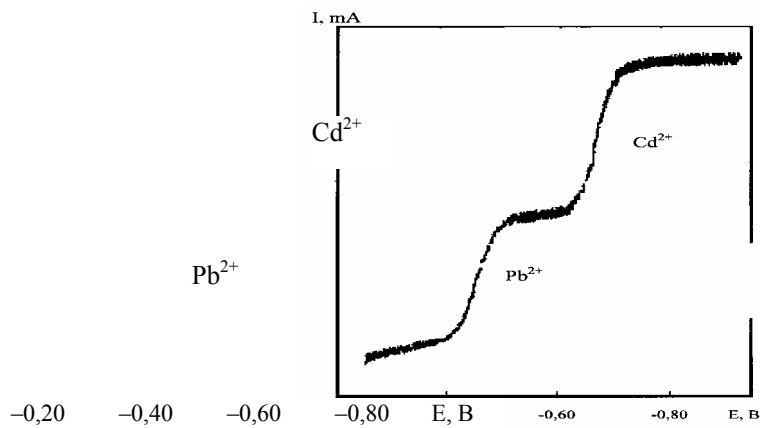


Рис. 10.2 Полярограмма раствора, содержащего катионы кадмия и свинца. I – ток, E – приложенный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода

Величина $E_{1/2}$ может быть определена графически, как показано на рис. 10.3 Более точно значение $E_{1/2}$ определяют расчетным путем, 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.

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. 10.3).

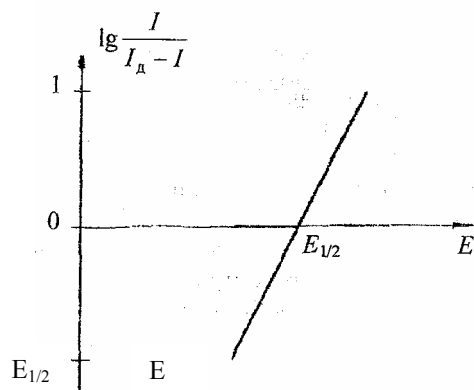


Рис. 10.3 Определение $E_{1/2}$

В табл. 10.2 представлены результаты использования полярографии в исследовании качества воды.

10.2 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	1н $\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{н } \text{NH}_4\text{Cl}$	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	1н $\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{н } \text{NH}_4\text{Cl}$	н. к. э.	0,02
Ni^{2+}	0,1	рт. к. э.	-1,09	5н $\text{NH}_4\text{OH} + 5\text{н } \text{NH}_4\text{Cl}$	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	1н H_3PO_4	н. к. э.	0,01 0,10
$\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	0,05 ... 0,5	рт. к. э.	1,03	1н NaOH	н. к. э.	0,1
$\text{Cr}^{6+} + \text{Pb}^{2+}$	0,05 ... 0,03		-0,76			
Zn^{2+}	1,0	рт. к. э.	-1,35	1н NH_4Cl	н. к. э.	0,01
Sb	0,05	Hg – графит	-0,22 (окисление)	HCl	н. к. э.	0,01
Динитробензол	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 учетом использованного полярографического фона позволяет на основании табличных данных идентифицировать деполяризатор. При затруднениях расшифровки полярограмм применяют метод «свидетеля»: после регистрации полярограммы анализируемого раствора к этому раствору в электролизер 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.

10.7 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 определенную среду (рН), удаляют мешающие примеси (вещества, которые имеют близкие значения $E_{1/2}$ с деполяризатором), добавляют фон и ПАВ, удаляют растворенный кислород и полярографируют.

Определить концентрацию депполяризатора 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

$$c_x = c_{ст} \cdot \frac{h_x}{h_{ст}} \quad (10.4)$$

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 объемом V_x , концентрация которого c_x . На полярограмме измеряют h_x . Затем в электролизер к анализируемому раствору добавляют определенный объем $V_{ст}$ 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.

$$c_x = \frac{c_{ст}}{(h/h_x)[(V_{ст} + V_x)/V_{ст}] - (V_x/V_{ст})} \quad (10.5)$$

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

$$c_x = \frac{c_{ст}}{10 \cdot \frac{h}{h_x} - 9} \quad (10.6)$$

10.8 АППАРАТУРА

На рис. 10.4 представлена схема полярографической ячейки.

Электролитическая ячейка (электролизер), используемая в вольтамперметрии, представляет собой сосуд вместимостью 1 – 50 см^3 с погруженными в него рабочим электродом и электродом сравнения. Электролитическим сосудом может быть обычный химический стакан или сосуд специальной конструкции, если он предназначен для работы без контакта с атмосферой.

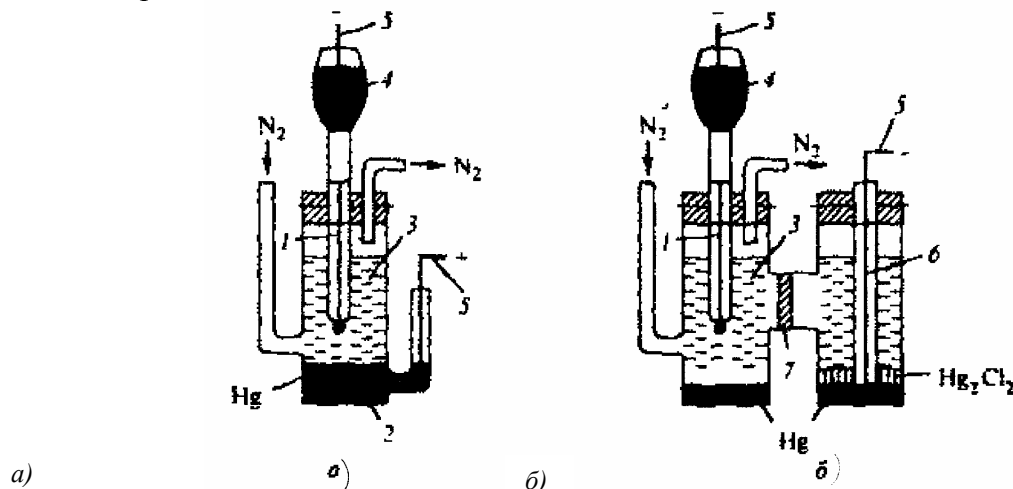


Рис. 10.4 Схема полярографической ячейки с ртутным каплющим электродом и ртутным анодом (а) или с насыщенным каломельным электродом (б):

1 – ртутный каплющий электрод, 2 – ртутный анод, 3 – анализируемый раствор, 4 – резервуар с жидкой

ртутью, 5 – проводники к внешнему источнику
постоянного тока, 6 – насыщенный каломельный электрод,
7 – пробка из пористого стекла

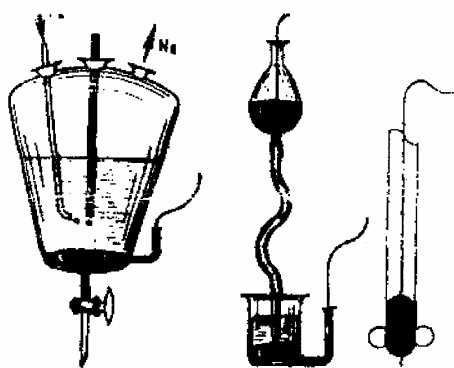


Рис. 10.5 Электролитическая ячейка, электроды

На рис. 10.5 показаны электролитическая ячейка (а), ртутный капающий электрод (б), твердый индикаторный электрод (в). Рабочий электрод, как правило, имеет очень малую поверхность по сравнению с поверхностью электрода сравнения – это микроэлектрод, который может быть изготовлен из твердого материала (Pt, Ag, Au, графит специальной обработки и др.) или в виде ртутной капли, вытекающей из капилляра. Ртутный капающий электрод в качестве рабочего микроэлектрода используют широко при полярографическом анализе веществ, восстанавливаемых в области потенциалов $(+0,2) \dots (-2,0)$ В в щелочной и нейтральной средах и $(+0,3) \dots (-1,0)$ В в кислой среде относительно насыщенного каломельного электрода. Из стеклянного резервуара по гибкому шлангу ртуть поступает в стеклянный капилляр, из которого со скоростью, регулируемой высотой ртутного столба и диаметром капилляра, 1 – 10 капель в 1 с, подается в анализируемый раствор. Постоянно обновляющаяся поверхность ртутной капли, а также высокое перенапряжение выделения водорода, позволяющее электрохимически восстанавливать на таком электроде ионы металлов, расположенных в ряду напряжений левее водорода, делают ртутный капающий электрод одним из наиболее широко используемых. Однако работа с таким электродом требует тщательного соблюдения всех мер, предусмотренных правилами техники безопасности при работе со ртутью: электролизер с ртутным капающим электродом должен быть установлен в эмалированную или пластмассовую кювету; во время хранения металлическая ртуть должна находиться в плотно закрытых сосудах или под слоем водного раствора, так как пары ртути очень токсичны; при случайном разбрызгивании капли ртути следует немедленно собрать амальгамированными медными пластинками, а загрязненную поверхность протереть 20-процентным раствором FeCl_3 , затем смыть водой; отработанную ртуть необходимо хранить в толстостенных банках; категорически запрещается выливать ртуть в раковину!

Недостатки использования ртутного капающего электрода:

- 1 ядовитость (особенно паров ртути);
- 2 осцилляция;
- 3 невозможность использования электрода при потенциалах более $+0,3$ В.

Конструктивно твердые электроды более удобны и безопасны, чем ртутные, но область их использования ограничена $(-1,0) \dots (+0,3)$ В. Так, платиновый электрод пригоден для работы при более положительных значениях потенциала, чем ртутный, но граница отрицательных значений потенциала определяется значительно меньшим значением потенциала выделения водорода из водных растворов. Твердые электроды представляют собой проволоочки или стержни, запаянные в стеклянные трубки. Рабочая поверхность такого электрода приблизительно $0,2 \text{ см}^2$. Твердые электроды во время работы приводятся во вращение мотором. Каждый раз перед началом работы такой электрод следует промывать раствором HNO_3 (1:1), а затем многократно дистиллированной водой.

Электродом сравнения может быть слой ртути с большой поверхностью, который находится непосредственно на дне электролитического сосуда. Такой электрод сравнения называют внутренним. Внешний электрод сравнения (каломельный, хлорсеребряный и др.) электролитическим ключом соеди-

няется с анализируемым раствором. Потенциал внутреннего электрода сравнения подвержен влиянию состава анализируемого раствора, тогда как для внешнего электрода он остается неизменным.

Электролитическая ячейка, блок питания и блок – регистратор вольтамперной кривой основные узлы полярографа. В полярографах различных типов плавно изменяющееся с определенной скоростью (до нескольких сотых вольта в 1 с) напряжение подается на ячейку от механического делителя напряжения. Возникающий в ячейке ток после соответствующих преобразований регистрирует специальное устройство. В полярографах современных моделей ППТ-1, ПУ-1, LP-7, П-7е, ОН-101, ОН-105 и др. имеется записывающее устройство – в ходе анализа полярограмма записывается пером на диаграммной ленте, которая перемещается вертикально синхронно с подаваемым напряжением. Отклонение пера по горизонтали пропорционально току ячейки. В полярографах старых конструкций (LP-60 и др.) регистрация тока была визуальной или фотографической.

10.9 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 – объем титранта находят точку эквивалентности. Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объеме 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).

Принципиальная схема амперометрической установки такая же, как полярографической, но аппаратное оформление ее 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} – 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. 10.6.

В установках с одним поляризованным электродом в качестве индикаторного применяют ртутный капающий или твердый 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

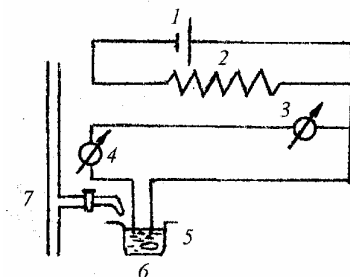


Рис. 10.6. Схема амперометрической установки:

1 – источник напряжения; 2 – реохорд; 3 – вольтметр;

4 – микроамперметр; 5 – электрохимическая ячейка;

6 – якорь магнитной мешалки; 7 – микробюретка

потенциалов (+0,2)...(-2,0) В. Для регистрации токов анодного окисления в ходе титрования применяют твердые 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 электролизера.

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.

Содержательный блок 10: «Вольтамперометрия»

Часть 1

А1 Основой полярографии как вида электрохимических методов анализа является:

- 1 измерение электропроводности анализируемых растворов, изменяющейся в результате химической реакции;
- 2 измерение объёма раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с данным количеством определяемого вещества;
- 3 измерение силы тока, изменяющейся в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов имеет очень малую поверхность;
- 4 изучение эмиссионных спектров элементов анализируемого вещества.

А2 Остаточный ток – это

- 1 электрический ток, протекающий через границу раздела капля ртути– раствор электролита;
- 2 ток, возникающий в результате восстановления примесей;
- 3 ток, возникающий в результате восстановления примесей, в сумме с количеством электричества, расходуемого на зарядку двойного электрического слоя поверхности каждой капли ртути;
- 4 ток, наблюдающийся, когда все ионы, подходящие к электроду за счет диффузии, тотчас разряжаются.

А3 Уравнение, связывающее величину диффузионного тока с коэффициентом диффузии иона, периодом капания, массой ртути, вытекающей из капилляра, концентрацией восстанавливающегося (или окисляющегося) иона и числом электронов, отданных ионом при окислении или принятых им при восстановлении, называется уравнением

1 Нернста;

3 Клапейрона;

A4 Полярографический фон – это:

- 1 взвешенный в растворе осадок;
- 2 двухфазные микрогетерогенные дисперсные системы, характеризующиеся предельно высокой дисперсностью;
- 3 индифферентная соль, добавляемая для устранения движения ионов анализируемого вещества под действием электрического тока;
- 4 кристаллические зародыши, образующиеся при медленном охлаждении раствора анализируемого электролита.

A5 Чем обусловлена первая волна кислорода на полярографической волне определяемого иона?

- 1 восстановлением пероксида водорода до воды или гидроксила;
- 2 окислением пероксида водорода до воды или гидроксила;
- 3 восстановлением кислорода до пероксида водорода;
- 4 окислением кислорода до пероксида водорода.

A6 Измерение (или вычисление) потенциалов полуволн – это основа

- 1 количественного полярографического анализа;
- 2 качественного полярографического анализа;
- 3 нефелометрии;
- 4 амперометрического титрования.

A7 Полярографическая волна – это графическая зависимость

- 1 силы тока от потенциала;
- 2 рН от концентрации;
- 3 потенциала от рН;
- 4 силы тока от рН.

A8 Электрод сравнения должен иметь поверхность

- 1 несоизмеримо меньшую, чем индикаторный электрод;
- 2 несоизмеримо большую, чем индикаторный электрод;
- 3 такую же, как у индикаторного электрода;
- 4 от величины поверхности электрода сравнения результаты анализа не зависят.

A9 Нормальная полярограмма имеет форму:

- 1 пика;
- 2 ступени;
- 3 кривой с максимумом;
- 4 прямой, наклоненной к оси абсцисс под острым углом.

A10 Какой основной процесс происходит на ртутно-капельном электроде?

- 1 $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$;
- 2 $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \Leftrightarrow \text{Me}$ (ртутная амальгама);
- 3 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (в кислой среде);



Часть 2

В1 Определите, ионы, какого элемента присутствуют в исследуемом растворе, если при полярографировании на ртутном капельном электроде на фоне 1 М раствора HCl был получен потенциал полуволны $-0,1$ В (табл. 10.3).

10.3 Потенциалы полярографических волн на ртутном капельном электроде

Система	Фон	$E_{1/2}$, В
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0$	0,5 н BaCl ₂	-1,7
$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0$	1 М H ₂ SO ₄	-0,7
$\text{Cr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	1 М KOH	-1,03
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	0,1 н KCl	-0,81

Система	Фон	$E_{1/2}$, В
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	0,5 М C ₂ H ₅ O(NH ₄) + 1 М NH ₃	-0,98
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^0$	0,5 М NH ₄ OH + 0,5 М NH ₄ Cl	-1,54
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	1 н KCl	-1,1
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	1 М HCl	-0,1
$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^0$	1 М HCl	-0,14
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	1 М KCl	-1,02

1 Al³⁺;
2 Sn²⁺;

3 Ti³⁺;
4 Cr³⁺.

В2 При полярографировании на ртутном капельном электроде на фоне 1 М раствора HCl получены следующие данные:

(-)E, В	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
	1	5	8	9		1	4	9
I, мкА	1	1,4	2	3	6	10	12,7	13,7

Постройте график и определите, ионы какого элемента присутствует в растворе.

1 Ti³⁺;
2 Cr³⁺;

3 Zn²⁺;
4 Sn²⁺.

В3 После соответствующей обработки четырех стандартных образцов пищевого сырья на предмет содержания хрома, сняли их полярограммы и получили следующие результаты:

Образцы	1	2	3	4
ω , %	0,3	0,4	0,9	1,4
h , мм	8,0	10,	20,	28,

		0	0	0
--	--	---	---	---

Постройте градуировочный график и определите содержание хрома в анализируемом образце в массовых долях (%), если при его полярографировании высота волны оказалась 22,0 мм

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 0,86 %; | 3 0,61 %; |
| 2 0,52 %; | 4 1,08 %. |

B4 Решите предыдущую задачу для высоты волны, равной 12,0 мм.

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 0,86 %; | 3 0,61 %; |
| 2 0,52 %; | 4 1,08 %. |

B5 Для определения содержания меди в пищевом сырье его навеску массой 0,1000 т. растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50,0 см³. При снятии полярограммы полученного раствора высота волны оказалась равной 18,0 мм. При полярографировании четырех стандартных растворов меди получили следующие результаты:

$c \cdot 10^3$ г/см ³	0, 5	1,0	1,5	2,0
h , мм	5, 0	15, 0	25, 0	35, 0

Постройте градуировочный график и определите содержание меди в анализируемом образце в массовых долях (%).

- | | |
|------------|------------|
| 1 58,75 %; | 3 58,25 %; |
| 2 57,85 %; | 4 58,00 %. |

B6 Решите предыдущую задачу для навески массой 0,1435 т., если высота волны, полученная при снятии полярограммы раствора, оказалась равной 28,0 мм

- | | |
|------------|------------|
| 1 58,75 %; | 3 58,25 %; |
| 2 57,85 %; | 4 58,00 %. |

B7 Определите концентрацию свинца (мг/дм³), если при амперометрическом титровании 10,0 см³ раствора стандартным раствором Na₂SO₄ с титром по свинцу 0,006400 г/см³ при потенциале -1,0 В получили следующие данные:

V , см ³	0	0,5	1,0	1, 5	2, 0	2, 5
I , мкА	21 5	16 3	11 3	60	40	39

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 ≈ 1000 мг/дм ³ ; | 3 ≈ 300 мг/дм ³ ; |
| 2 ≈ 700 мг/дм ³ ; | 4 ≈ 600 мг/дм ³ . |

B8 Определите концентрацию цинка (мг/дм³) в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 10,0 см³ раствора стандартным раствором K₃[Fe(CN)₆] с титром по цинку 0,002440 г/см³ получили следующие результаты:

V , см ³	0, 2	0, 4	0, 5	1, 0	1,5	2,0
--------------------------	---------	---------	---------	---------	-----	-----

$I,$ мкА	30	31	40	94	14 6	20 0
-------------	----	----	----	----	---------	---------

1 ≈ 98 мг/дм³;
2 ≈ 73 мг/дм³;

3 ≈ 170 мг/дм³;
4 ≈ 183 мг/дм³.

В9 Для определения содержания марганца в сырье методом добавок навеску сырья массой 1,5000 г растворили и после соответствующей обработки объем раствора довели до 200 см³. Для снятия полярограммы взяли 15,5 см³ этого раствора. Высота волны оказалась 20,5 мм. После добавления 2,5 см³ 0,05 н раствора MnSO₄ высота волны увеличилась до 23,8 мм. Определите содержание марганца в сырье в массовых долях (%).

1 $\approx 8,50\%$;

3 $\approx 8,60\%$;

2 $\approx 8,40\%$;

4 $\approx 8,30\%$.

В10 Для определения содержания марганца в сырье методом добавок навеску сырья массой 1,3050 г растворили и после соответствующей обработки объем раствора довели до 200 см³. Для снятия полярограммы взяли 15,5 см³ этого раствора. Высота волны оказалась 20,5 мм. После добавления 3,0 см³ 0,05 н раствора MnSO₄ высота волны увеличилась до 25,5 мм. Определите содержание марганца в сырье в массовых долях (%).

1 $\approx 8,50\%$;

3 $\approx 8,60\%$;

2 $\approx 8,40\%$;

4 $\approx 8,30\%$.

Часть 3

С1 Для полярографического определения фолиевой кислоты в лекарственном препарате навеску препарата массой 0,0570 г растворили в 50 см³ 0,05 М раствора Na₂CO₃, отобрали 5 см³ полученного раствора; прибавили к нему 5 см³ 0,05 М раствора Na₂CO₃, 10 см³ 0,1 М раствора NH₄Cl в 30 % спирте и получили 20 см³ испытуемого раствора. Этот раствор поместили в термостатируемую (25±0,5 °С) полярографическую ячейку, пропустили через раствор ток N₂ и при полярографировании этого раствора получили полярограмму с высотой волны 28 мм. Навеску массой 0,0500 г стандартного образца фолиевой кислоты растворили в 50 см³ 0,05 М раствора Na₂CO₃. Из этого раствора последовательно отобрали объемы V , равные 3, 4, 6, 7, 8 см³, довели объем каждого раствора до 10 см³ 0,05 М раствором Na₂CO₃, прибавили по 10 см³ 0,1 М раствора NH₄Cl в 30 % спирте и получили 5 стандартных растворов. В тех же условиях провели их полярографирование и получили следующие результаты:

$V,$ см ³	3	4	6	7	8
$h,$ мм	1 5	2 0	3 0	3 5	4 0

Определите массовую долю (%) фолиевой кислоты в лекарственном препарате.

Элементы решения	Бал- лы
Известно, что:	1

$$m_{\text{нав}} = 0,0570 \text{ г}; \quad m_{\text{ст.нав}} = 0,0500 \text{ г};$$

$$V_{\text{р-ра}} = 50 \text{ см}^3; \quad V_{\text{ст. р-ра}} = 50 \text{ см}^3;$$

$$V_{\text{а}} = 5 \text{ см}^3; \quad V_{\text{ст.а}} = 3 \text{ см}^3;$$

$$V_{\text{пробы}} = 20 \text{ см}^3; \quad V_{\text{ст.пробы}} = 20 \text{ см}^3;$$

$$h = 28 \text{ мм}; \quad h_{\text{ст.}} = 15 \text{ мм}.$$

Концентрация стандартного раствора фолиевой кислоты

$$c_{\text{ст.}} = \frac{m_{\text{ст.нав}}}{V_{\text{ст.р-ра}}} = \frac{0,0500}{50} = 0,001 \text{ г/см}^3.$$

В объеме $V_{\text{ст.а}}$ было

$$V_{\text{ст.а}} \cdot c_{\text{ст.}} = 3 \cdot 0,001 = 0,003 \text{ г}$$

фолиевой кислоты, значит, концентрация пробы объемом $V_{\text{ст.пробы}}$ была

$$c = \frac{0,003}{V_{\text{ст.пробы}}} = \frac{0,003}{20} = 0,00015 \text{ г/см}^3.$$

Записав соотношение для метода стандартных растворов, получим:

$$c_{\text{х}} = \frac{h}{h_{\text{ст.}}} \cdot c = \frac{28}{15} \cdot 0,00015 = 0,00028 \text{ г/см}^3.$$

Очевидно, что масса фолиевой кислоты, содержащейся в $V_{\text{пробы}}$ была равна

$$V_{\text{пробы}} \cdot c_{\text{х}} = 20 \cdot 0,00028 = 0,0056 \text{ г}$$

– столько фолиевой кислоты содержалось в $V_{\text{а}}$.

Таким образом, в $V_{\text{р-ра}}$ находилось

$$\frac{0,0056 \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{а}}} = \frac{0,0056 \cdot 50}{5} = 0,0560 \text{ г}.$$

фолиевой кислоты.

Массовая доля фолиевой кислоты в исследуемом растворе

$$\omega = \frac{0,0560}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\% = \frac{0,0560}{0,0570} \cdot 100\% = 98,25\%.$$

С2 Для полярографического определения Zn^{2+} -ионов в анализируемом растворе ZnSO_4 объемом 50 см^3 , содержащем добавки желатина и KCl , отобрали 20 см^3 этого раствора, поместили в термостабируемую полярографическую ячейку и пропустили через раствор ток H_2 . Провели полярографирование и получили полярографическую волну высотой 12 мм . Затем к 10 см^3 раствора ZnSO_4 с содержанием Zn^{2+} -ионов $0,5 \text{ мг/см}^3$ добавили несколько капель раствора желатина и довели объем раствора до 50 см^3 прибавлением раствора KCl . Провели полярографирование 20 см^3 стандартного раствора в тех же условиях, в которых полярографировали исследуемый раствор, и получили полярограмму с высотой полярографической волны, равной 10 мм . Рассчитайте массу Zn^{2+} -ионов в анализируемом растворе (мг).

Элементы решения

Баллы

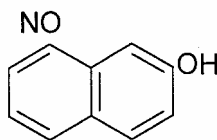
<p>Пусть:</p> $V_{\text{р-ра}} = 50 \text{ см}^3; \quad V_{\text{ст. р-ра}} = 50 \text{ см}^3;$ $V'_{\text{р-ра}} = 10 \text{ см}^3; \quad c = 0,5 \text{ мг/см}^3;$ $V_{\text{пробы}} = 20 \text{ см}^3; \quad V_{\text{ст. пробы}} = 20 \text{ см}^3;$ $h = 12 \text{ мм}; \quad h_{\text{ст.}} = 10 \text{ мм.}$ <p>В объеме $V'_{\text{р-ра}}$ содержалось</p> $V'_{\text{р-ра}} \cdot c = 10 \cdot 0,5 = 5 \text{ мг } \text{Zn}^{2+}\text{-ионов.}$	1
<p>Концентрация этого раствора объемом $V_{\text{ст. р-ра}}$ составила</p> $\frac{5}{V_{\text{ст. р-ра}}} = \frac{5}{50} = 0,1 \text{ мг/см}^3.$	2
<p>Записав соотношение для метода стандартных растворов, получим:</p> $c_x = \frac{0,1 \cdot h}{h_{\text{ст.}}} = \frac{0,1 \cdot 12}{10} = 0,12 \text{ мг/см}^3.$	3
<p>Очевидно, что в $V_{\text{р-ра}}$ содержалось</p> $V_{\text{р-ра}} \cdot c_x = 50 \cdot 0,12 = 6 \text{ мг } \text{Zn}^{2+}\text{-ионов.}$	4

11 ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ (ОАР)

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).

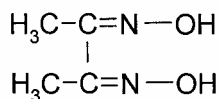
Органические аналитические реагенты – это органические соединения, которые применяются для аналитических целей.

В 1884 г. М.А.Ильинский предложил в качестве реактива на Co^{2+} – ионы α -нитрозо- β -нафтол,



который с ионами Co^{2+} образует осадок красно-бурого цвета.

В 1905 г. Л.А.Чугаев 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 (ОАР)

Строгой классификации нет, но ОАР разделяют по следующим признакам:

- 1 По структуре:
 - алифатические;
 - ароматические;
 - гетероциклические;
 - азосоединения.
- 2 По механизму действия:
 - комплексообразующие (подавляющее большинство);
 - окислительно-восстановительные;
 - адсорбционные;
- 3 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.

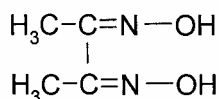
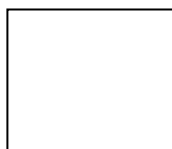
11.1.1 Комплексообразующие органические аналитические реагенты

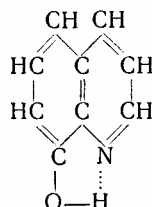
В большинстве реакций с органическими реагентами образуются комплексные соединения, поэтому органические реагенты используются в основном для обнаружения, определения, разделения и концентрирования ионов металлов.

В состав таких реагентов входит донорный атом с неподеленной электронной парой, за счет 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)**. 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 (ФАГ) в органических реагентах:

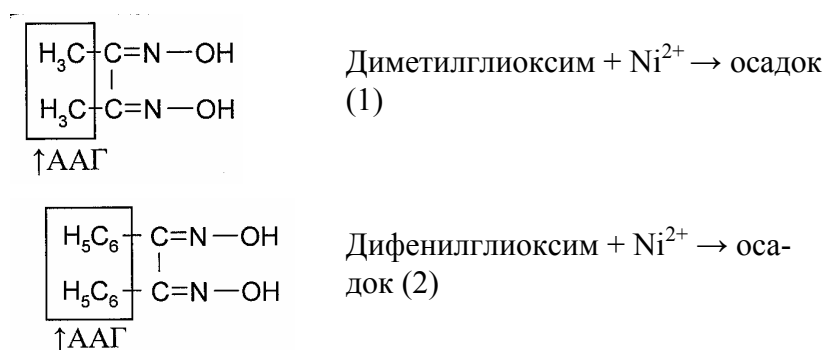
Диметилглиоксим





Свойства ФАГ зависят от структуры молекулы в целом, от строения ФАГ, от природы донорных атомов, от размера цикла, образующегося вследствие комплексообразования, от 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 участие в комплексообразовании, но способствуют более яркому проявлению эффекта взаимодействия ФАГ с неорганическими ионами. Это **аналитико-активные группировки (ААГ)**.



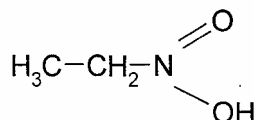
Осадок (2) менее растворим, чем осадок (1) за счет изменения ААГ (замена диметила на дифенил).

Согласно координационной теории строения комплексных соединений Вернера главную валентность обозначают —, а побочную (донорно-акцепторную) — — — или →, причем стрелку направляют к центральному атому (комплексообразователю).

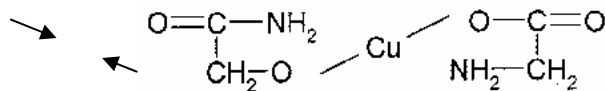
11.2 ПОНЯТИЕ О ДЕНТАТНОСТИ МОЛЕКУЛ ОАР

Внутрикомплексные соединения получают при взаимодействии органических реагентов с некоторыми катионами комплексообразователя. При этом комплексообразователь связан с органическими лигандами как главной, так и побочной валентностью. Атом комплексообразователя оказывается в таких соединениях внутри молекулы. Для образования внутрикомплексных соединений необходимо участие органических реагентов, содержащих ионы водорода, способные замещаться ионом комплексообразователя, а также функциональные группы, склонные к образованию донорно-акцепторных связей, такие как $\equiv\text{N}$; $=\text{NH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{S}-$; $=\text{N}-\text{OH}$; $-\text{N}=\text{N}-$.

Например, аминокусусная кислота



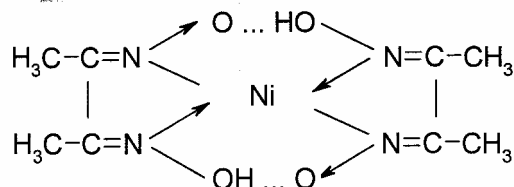
образует гликолят меди



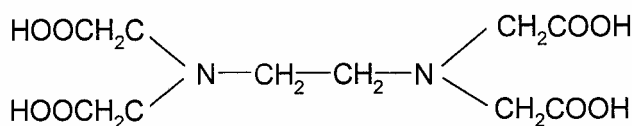
При этом центральный атом может присоединять различное число лиганд.

В зависимости от числа химических связей, образуемых одной молекулой ОАР с ионом – комплексообразователем, различают моно- и полидентатные реагенты. Существует понятие координационной емкости лиганда – число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса.

Полидентатные лиганды (ОАР) образуют внутрикомплексные соединения – хелаты. Тетрадентатный хелат диметилглиоксима никеля:

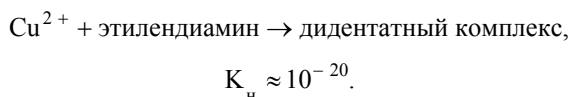
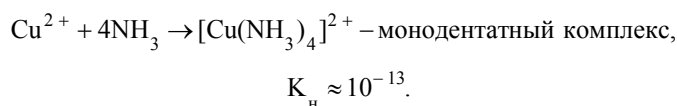


Этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II)



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.



11.3 Устойчивость комплексных соединений с органическими аналитическими реагентами

Она определяется:

- 1 свойствами катиона – комплексообразователя;
- 2 свойствами лиганда (ОАР);
- 3 условиями образования комплекса:
 - природа растворителя;
 - pH раствора.

1 а) Катионы s- и p-элементов с электронной оболочкой благородных газов. Такие катионы металлов образуют преимущественно комплексы с лигандами, содержащими донорный атом кислорода (–O–)

). В водных растворах конкурирующим лигандам 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 ионного потенциала металла.

б) 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.

в) Катионы d-элементов с незавершенными d-орбиталями. При образовании комплекса существенную роль играет ионный потенциал металла и присутствие π -связи в реагенте. Как правило, такие комплексы окрашены (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} и т.д.).

2 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 Влияние природы растворителя. Если ОАР используют для получения малорастворимого соединения, то в качестве растворителя используют неполярный растворитель, не способный образовывать водородные связи, не содержащий донорные атомы, т.е. не конкурирующие с используемым ОАР за обладание катионом металла.

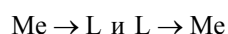
4 Влияние pH: если ОАР содержит OH^- -группу и при образовании комплекса вытесняется H^+ -ион (диметилглиоксим, оксихинолин), то для проведения таких реакций недопустима кислая среда: реакцию следует проводить при $\text{pH} = 12$.

11.4 ПРИЧИНЫ ОКРАСКИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

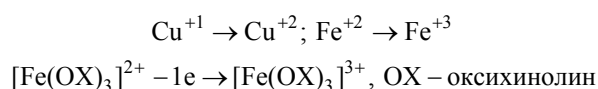
«Ответственность» за окраску комплексных соединений несут **хромофорные группировки**, которые делятся на группы:

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 определенных длин волн. Таким образом, комплексное соединение окрашено за счет d-d переходов, локализованных на катионе металла. Cu^{2+} – белого цвета, однако при растворении в воде за счет внедрения H_2O и образования комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ появляется голубая окраска. За счет расщепления d-орбиталей образуется также комплекс сине-фиолетовой окраски $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2 **d- π -хромофорные группировки**. Окраска комплексных соединений наблюдается за счет катионов металлов заполненными 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.

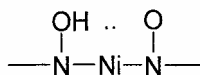
3 **π -хромофорные группировки** ОАР ответственны за окраску комплексного соединения. Для самого реагента характерен электронный переход с $\pi_{\text{связ}}$ \rightarrow $\pi_{\text{разр}}^*$ орбитали. Если в состав лиганда входят σ -связи, то возможен переход $\sigma \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$, если присутствует свободная электронная пара. Эти

переходы сопровождаются поглощением энергии в УФ области, образующиеся комплексные соединения окрашены.

Например, для определения V^{2+} -ионов, не обладающих хромофорными свойствами, следует брать окрашенный ОАР; а для определения Ni^{2+} , 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 счет 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:

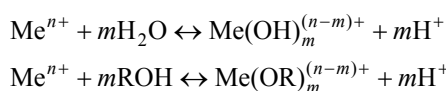


Для уменьшения растворимости осаждение ведут в малополярном растворителе ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

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, образование сульфидов и аммиакатов при идентичных условиях.



Для Al^{3+} гидролиз имеет место при $\text{pH}=3\dots 5$; при тех же условиях протекает реакция осаждения Al^{3+} ОАР.

R-SH осаждает катионы металлов, образующие малорастворимые в воде сульфиды (Zn^{2+} , Cd^+ , Hg^{2+} и др.).

Механизм действия аминоксодержащих органических реагентов напоминает механизм образования аммиакатов. Вот почему катионы, не образующие прочных аммиакатов, не склонны вступать в реакции с аминоксодержащими органическими реагентами. В табл. 11.1 и 11.2 представлены наиболее распространенные ОАР и их использование в анализе качества воды соответственно.

11.1 Органические аналитические реагенты (ОАР)

NN	ОАР	L	MeL	Me
1	Сульфосалициловая кислота			Fe ³⁺
2	Диметилглиоксим	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$		Ni ²⁺ Fe ²⁺ Pd ²⁺
3	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 ₄ SCN)	Красная	0,05	4...5	490
		Сульфосалициловая кислота	Желтая	0,1	6...8	400...430
Al	0,5	Алюминон	Оранжево-красная	0,05	4.5	540
Mn	0,1	→ 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)	Желто-оранжевая	0,0005	6.0	490
Pb	0,03	Плюмбон (сульфарсазен) экстракция дитизоном	Желто-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

Содержательный блок 11: «Органические аналитические реагенты»

Часть 1

A1 Основоположителем теории аналогий является:

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1 М.А. Ильинский; | 3 Л.А. Чугунов; |
| 2 В.И. Кузнецов; | 4 Вернер. |

A2 ОАР впервые предложил использовать в анализе:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 Л.А. Чугаев; | 3 Р. Бойль; |
| 2 Д.И. Менделеев; | 4 М.А. Ильинский. |

A3 Основные преимущества применения ОАР в анализе:

- | | |
|------------------|----------------------|
| 1 селективность; | 3 чувствительность; |
| 2 экспрессность; | 4 воспроизводимость. |

A4 В качестве донорных атомов выступают:

- | | |
|------|-------|
| 1 H; | 3 Al; |
| 2 N; | 4 Be. |

A5 За счет наличия ААГ в ОАР уменьшается:

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1 константа нестойкости; | 3 соосаждение; |
| 2 растворимость осадка; | 4 ионная сила раствора. |

A6 На окраску комплексных соединений влияют:

- | | |
|--------|-------------------------------------|
| 1 ФАГ; | 3 наличие π -связи в комплексе; |
| 2 ААГ; | 4 хромофорные группировки. |

A7 ОАР, образующие малорастворимые комплексы, должны содержать минимальное число:

- | | |
|---------------------------|--------|
| 1 неполярных группировок; | 3 ААГ; |
| 2 полярных группировок; | 4 ФАГ. |

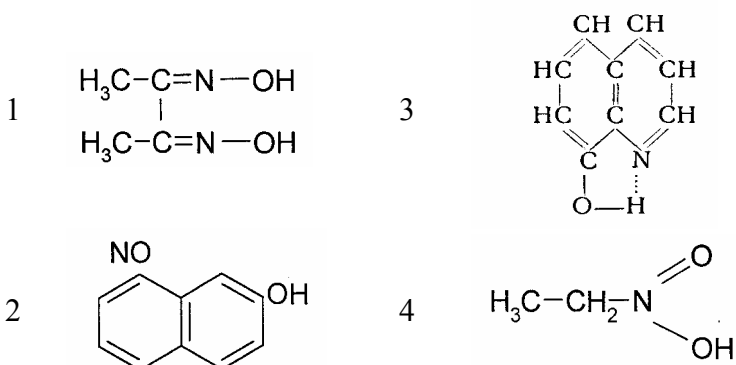
A8 d-электронные хромофорные ионы:

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1 Cu^{2+} ; | 3 Al^{3+} ; |
| 2 Na^{+} ; | 4 Mg^{2+} . |

A9 Для образования внутрикомплексных соединений необходимо участие таких функциональных групп, как:

- 1 $-\text{I}, -\text{Br}, -\text{Cl}$;
- 2 $-\text{COOH}, -\text{SO}_3, -\text{NO}_3$;
- 3 $\equiv \text{N}, -\text{NH}_2, =\text{N}-\text{OH}$;
- 4 карбонильная, $-\text{CH}_2\text{F}, -\text{CHCl}_2$.

A10 Структурная формула диметилглиоксима:



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., Калинина, Л.А. и др. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. М.: Высшая школа. 1976. 216 с.
- 4 Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализе / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. М.: Высшая школа. 1991. 256 с.
- 5 Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: в 2 кн / Ю.А. Золотов и др. М., 1999. Кн. 1, 2.
- 6 Клещев, Н.Ф. 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: Тамб. гос. техн. ун-т, 1996. 105 с.
- 9 Лебедева, М.И. 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	5
2 Методы количественного анализа	22
3 Кислотно-основное титрование (методы нейтрализации) .	38
4 Осадительное титрование	60
5 Комплексометрическое титрование	74
6 Окислительно-восстановительное (red-ox-) титрование . . .	87
7 Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа	103
8 Оптические (спектральные) методы анализа	127
9 Хроматография	154
10 Вольтамперометрия	178
11 Органические аналитические реагенты (ОАР)	201
Сводная таблица ответов	213
Список литературы	214