

**В. В. ЕГОРОВ, Н. И. ВОРОБЬЕВА,
И. Г. СИЛЬВЕСТРОВА**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ДОПУЩЕНО

*УМО вузов РФ по образованию
в области зоотехнии и ветеринарии
в качестве учебника для студентов вузов,
обучающихся по направлению подготовки
(специальности) «Ветеринария»
(квалификация (степень) «специалист»)*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2014

ББК 24.4я73

Е 30

Егоров В. В., Воробьева Н. И., Сильвестрова И. Г.
Е 30 Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия: Учебник. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 144 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1602-8

Учебник содержит полный курс аналитической химии (качественный и количественный анализ), соответствующий программе «Аналитическая химия» для студентов сельскохозяйственных вузов, обучающихся по направлениям подготовки «Зоотехния», «Товароведение», «Биотехнология», «Биология» и специальности «Ветеринария». Он может быть использован не только в лекционной и самостоятельной работе, но и на лабораторно-практических занятиях и семинарах.

ББК 24.4я73

Рецензенты:

Т. И. ТИХОМИРОВА — доктор химических наук, ведущий научный специалист кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова; *В. Е. БРЫЛИНА* — кандидат ветеринарных наук, профессор кафедры иммунологии МГАВМиБ.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

- © Издательство «Лань», 2014
- © В. В. Егоров, Н. И. Воробьева, И. Г. Сильвестрова, 2014
- © Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия — это наука о качественном и количественном составе вещества, методах его определения.

Ее предмет — создание и совершенствование методов анализа, основанных на фундаментальных концепциях и законах химии, таких как закон сохранения массы вещества, закон постоянства состава вещества и др.

Задача аналитической химии — развитие теории и практики химического анализа. Анализ подразделяется на органический и неорганический, а также на качественный и количественный. Качественный анализ занимается обнаружением элементов и их соединений в веществе, а количественный — определением их содержания. Методы аналитической химии используются в химической технологии и металлургии, в геологии и материаловедении, в биологии и биохимии и т. д.

В основе этих методов, кроме анализа физических и физико-химических параметров, лежат химические реакции. Однако, сталкиваясь с конкретной реакцией, даже профессиональный химик порой испытывает затруднения. Как ее грамотно поставить, в каких условиях? В каком направлении она пойдет при данной температуре? Как изменить ее направление? Как получить конкретные продукты из определенных исходных веществ? Вот далеко не полный перечень вопросов, возникающих у экспериментатора.

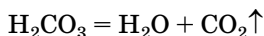
Вместе с тем в курсах химии для средней и высшей школы в разных разделах (общая, неорганическая химия, химическая кинетика, химическая термодинамика и др.) говорится о принципах, лежащих в основе большинства химических реакций. Однако они «размазаны» по этим разделам, т. е. практически не представляется возможным найти их где-то изложенными в стройном и последовательном виде (за исключением термодинамики, но о ней ниже). А ведь очень многое, сказанное мимоходом, забывается. Маловероятно потом найти источник информации, да и просто вспомнить суть для того, чтобы использовать на практике. Например, для того, чтобы грамотно поставить и провести ту или иную реакцию.

Нельзя не отметить, что химическая термодинамика, по существу дающая ответы на многие из поставленных выше вопросов, для многих представляет трудности, как в плане понимания, так и запоминания. Что такое энтальпия и энтропия? Как применить первое и второе начала термодинамики к конкретному процессу? Как записать и рассчитать уравнения Гиббса и Гельмгольца, чтобы определить направление реакции? Как выбрать катализатор и каков механизм его действия? Чтобы ответить на эти и другие вопросы, приведем наиболее общие принципы протекания химических реакций и их обоснование.

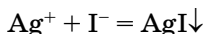
ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИИ

1. Любая химическая реакция обратима, т. е. идет до состояния равновесия. Она становится необратимой, если в результате выделяются и удаляются из системы ее продукты (в виде осадка, газа) или энергия (в частности, в виде тепла).

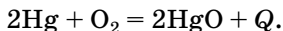
Условия необратимости реакций, реализующиеся в открытых системах, хорошо известны. Например, удаление углекислого газа вызывает полное разложение угольной кислоты:



Осаждение и удаление иодида серебра приводит к полному удалению его катиона из раствора:



Отвод тепла приводит к количественному образованию оксида ртути (II):



Но надо помнить о том, что если система замкнутая или изолированная (например, реакционная смесь находится в автоклавной бомбе), то реакция идет и в прямом и в обратном направлении, достигая состояния равновесия.

2. Скорость реакции возрастает при нагревании, добавлении катализатора-активатора или увеличении концен-

трации реагентов. Однако при этом может измениться соотношение продуктов реакции.

Ускорение реакции, связанное с возрастанием скорости движения частиц, частоты их столкновений или снижением энергии активации вследствие нагревания, концентрирования или добавления катализатора известно всем. Однако при этом часто забывается тот факт, что направление реакции может измениться, в частности сместиться ее равновесие (по поводу катализатора см. ниже). Например, без нагревания реакция хлора со щелочью идет так:



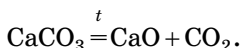
но при увеличении температуры она пойдет дальше:



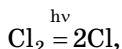
Смещение равновесия под влиянием температуры отражено в следующем положении.

3. Увеличение энергии в реакционной системе (путем нагревания, облучения, пропуска тока и пр.) сдвигает химическое равновесие в сторону реакции, идущей с ее поглощением, если этому не препятствует энтропия (т. е. не происходит увеличения беспорядка в системе).

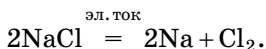
Это положение формулируется в химической термодинамике в явном виде. Оно соответствует эндотермическим процессам, к которым относится большинство реакций разложения, например:



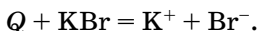
В том числе к фотохимическому гомолитическому распаду химических соединений:



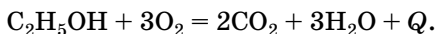
и реакциям электролиза:



Здесь же реакции диссоциации электролитов, которые сами «забирают» энергию из системы, например:

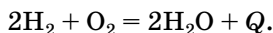


Однако важное дополнение о роли энтропии позволяет применять это положение только в определенных случаях. Например, оно не подходит для реакции горения органических веществ, где обратный процесс, т. е. синтез спирта из углекислого газа и воды, практически невозможен:



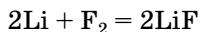
4. В процессе химической реакции более активные и неустойчивые вещества превращаются в менее активные и устойчивые.

Это положение хорошо понятно каждому, поскольку соответствует первому началу термодинамики, его следствию, говорящему о том, что самопроизвольный процесс в системе протекает за счет использования, т. е. расхода ее энергии (за исключением случаев, где превалирует роль энтропии — см. п. 3). То есть система из высокоэнергетического состояния самопроизвольно должна переходить в низкоэнергетическое. Это принцип осуществления большинства экзотермических процессов, к которым относятся многие реакции соединения, например:

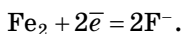
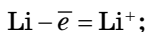


Он соответствует и положениям, известным как гипотезы Льюиса и Косселя. В объединенном виде они звучат так: «Атомы стремятся отдать, принять недостающие или объединить свои валентные электроны, чтобы получить устойчивую электронную оболочку типа инертного газа, т. е. заполненный внешний валентный энергетический уровень».

Например, в реакции:

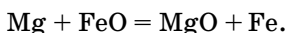


литий, содержащий только один электрон на валентном уровне, его отдает (является восстановителем), а фтор, у которого недостает до завершения валентного уровня одного электрона, его принимает (является окислителем):



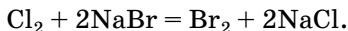
Следствие: Сильное вещество превращается в слабое или вытесняет его из соединений.

Представленное следствие также не вызывает сомнений, поскольку вытекает из ряда известных принципов. В частности, это свойство ряда напряжений металлов: «металлы, стоящие в этом ряду левее (более сильные восстановители), вытесняют, т.е. восстанавливают, стоящие правее (а также водород) из их соединений». Например:



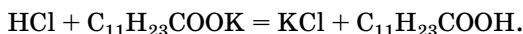
Оно известно и в химии неметаллов: «более сильный окислитель вытесняет более слабый из соединения».

Например:

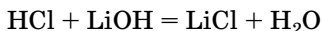


Это положение соответствует принципам протекания кислотно-основных и подобных им реакций между ионами в растворе:

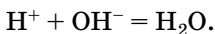
«Сильная кислота вытесняет слабую из ее солей, а сильное основание вытесняет слабое». Например:



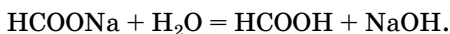
«До конца идут любые реакции, где из сильных электролитов образуются слабые». Например, из сильной кислоты и щелочи (фактически в результате взаимодействия катионов водорода в виде ионов гидроксония с гидроксид-анионами) образуется слабый электролит — вода:



или



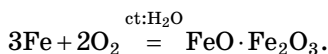
«Гидролизу подвергаются соли, образованные хотя бы одним слабым электролитом кислотой или основанием». Например:



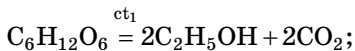
Таким образом, принцип понижения энергии системы реализуется в большинстве химических реакций, а также и в физических процессах.

5. Катализатор (активатор) ускоряет конкретную реакцию за счет образования соответствующего активного комплекса (с понижением энергии активации), не сдвигая ее равновесия.

Последнее, т. е. сохранение равновесия в присутствии катализатора, вы найдете в любом учебнике химии для высшей школы. Катализатор, ускоряя реакцию, уменьшает лишь время достижения равновесия. Например:



В то же время на роль катализатора как матрицы для образования в реакции промежуточного соединения (так называемого активированного комплекса), характерного только для данной реакции, идущей с образованием конкретных продуктов, следует обратить внимание. Например:



Как видно из приведенных примеров, направление реакции, ее продукты, образующиеся из одного и того же соединения (в данном случае моносахарида), зависят от природы используемого катализатора. В первом случае это ферменты брожения, находящиеся в составе дрожжевых бактерий, во втором — молочнокислые бактерии, их ферменты.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

Качественный анализ — это установление качественного состава вещества или смеси веществ.

В анализе используют такие понятия, как компоненты и реактивы.

Компоненты — составные части вещества, в том числе анализируемого раствора.

Реактивы (реагенты) — вещества, с помощью которых осуществляют анализ (обнаружение ионов и пр.).

Качественный анализ решает следующие задачи: из каких элементов, групп элементов, ионов или молекул состоит исходный образец. Он часто необходим для обоснования выбора метода количественного анализа того или иного материала, вещества, раствора или выбора способа разделения смеси веществ.

Задачи качественного анализа могут быть решены с помощью химических, физических и физико-химических методов.

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Химические методы качественного анализа основаны на использовании различных химических реакций, с помощью которых обнаруживают присутствие того или иного элемента в веществе, вещества в смеси или иона в водном растворе.

Применяемые в качественном анализе химические реакции называются аналитическими.

Аналитическая реакция — реакция, сопровождающаяся каким-либо внешним эффектом: выпадением или растворением осадка, изменением окраски раствора, выделением газообразных веществ.

К таким реакциям предъявляются следующие требования:

- реакция должна протекать быстро и полно и являться необратимой;
- она должна быть высокочувствительной к присутствию открываемого элемента, вещества или иона в растворе;
- реакция должна быть селективной или избирательной, т. е. определять данный ион (группу ионов) на фоне других ионов и соединений. Часто для этого используют специфические реакции.

Для получения достоверных и воспроизводимых результатов анализа необходимо строго соблюдать условия протекания реакции (температуру, состав среды и др.).

В частности, у каждой аналитической реакции (как и у каждого аналитического метода) существует свой порог чувствительности. Его можно определять посредством трех характеристик: обнаруживаемого минимума, минимальной концентрации или предельного разбавления.

Обнаруживаемый минимум (m) — это наименьшее количество иона, которое удается обнаружить с помощью данной реакции.

Его обычно выражают в микрограммах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$). В качественном анализе применяют только те реакции, обнаруживаемый минимум которых не превышает 50 мкг.

Минимальная концентрация (титр) — это минимальное содержание вещества в граммах в 1 мл раствора. В анализе используют методы, в которых определяются концентрации (титры) 10^{-4} г/мл и ниже.

Предельное разбавление — это объем раствора в миллилитрах, содержащий 1 г вещества, т. е. величина, обратная минимальной концентрации. Обычно в качественном анализе применяют реакции, предельное разбавление которых 10 000 мл /г и выше.

Различают дробный и систематический ход качественного анализа.

Дробный анализ — это обнаружение разных ионов непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора с помощью специфических реакций на фоне других ионов и молекул. При этом порядок обнаружения отдельных ионов не имеет значения.

При отсутствии специфических реакций для обнаружения ионов в смеси применяют систематический ход анализа.

Систематический анализ — порядок анализа, при котором все ионы в растворе разделяют на группы, в которых отдельные ионы открывают с помощью характерных или специфических для них реакций.

Все применяемые в качественном анализе реактивы (реагенты) делят на:

- групповые — реактивы, которые дают аналогичные реакции с каждым ионом из данной группы;
- избирательные (или селективные) — реагенты, которые дают сходные реакции с небольшим числом ионов;
- специфические — реактивы, которые дают характерную реакцию только с каким-либо одним ионом.

Аналитические реакции могут выполняться «мокрым» и «сухим» путем. Первые из них происходят между веществами (ионами) в растворах и наиболее распространены в химическом анализе. Из аналитических реакций, проводимых «сухим» путем, чаще всего используются реакции окрашивания пламени, растирание с появлением запаха, а также реакции получения окрашенных перлов (сплавов) анализируемого вещества с реагентом.

1.2.1.

МАКРО- И МИКРОАНАЛИЗ

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема растворов и техники выполнения, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ.

В макроанализе используют сравнительно больше количества веществ и посуду больших размеров. Объемы

анализируемых растворов составляют 10–100 мл, массы анализируемого вещества — 0,5–1,0 г. Реакции проводят в больших пробирках емкостью до 20 мл, химических стаканах и колбах емкостью до 300 мл. Осадки отделяют от растворов фильтрованием через бумажные фильтры.

При микро- и ультрамикроанализе имеют дело с очень малыми количествами анализируемого вещества до 1 мг и объемами анализируемых растворов 0,1–0,2 мл. Микроанализ требует специальной аппаратуры и посуды. При этом используют высокочувствительные реакции, позволяющие дробным методом обнаружить присутствие отдельных компонентов даже при малом содержании их в исследуемом растворе или веществе.

Аналитические реакции проводят либо капельным, либо микрокристаллоскопическим методом. В капельном методе реакции выполняют либо на часовом стекле, либо в фарфоровой чашке, либо на фильтровальной бумаге, нанося на нее в определенной последовательности по каплям исследуемый раствор и реагенты. Микрокристаллоскопические реакции проводят на предметном стекле. О присутствии обнаруживаемого иона судят по форме образовавшихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом.

Полумикроанализ занимает промежуточное место между макро- и микроанализом. Количество обнаруживаемого вещества (иона) составляет примерно 50 мг, объемы применяемых для анализа растворов — 1–10 мл. Этот метод анализа очень распространен, так как выполняется быстро, экономит реактивы и не требует специального оборудования и химической посуды. Реакции «мокрым методом» проводят в пробирках емкостью 2–5 мл. Для отделения осадков применяют центрифугирование. Нагревание растворов проводят на водяной бане. Выпаривание ведут в тиглях на водяной бане или на асбестовой сетке на небольшом пламени. Все необходимые для проведения реактивы обычно располагаются на одном штативе.

1.2.2. КАЧЕСТВЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

В данном разделе будут рассмотрены некоторые вопросы химического качественного анализа. Будет приведена одна из наиболее распространенных классификаций катионов и анионов, а также некоторые наиболее характерные качественные реакции на самые распространенные катионы и анионы.

В аналитической химии принята классификация, основанная на различной растворимости соединений, образуемых катионами, а именно: гидроксидов, сульфатов, карбонатов, сульфидов, хлоридов. В качестве примера приведем наиболее распространенную классификацию катионов в классическом сульфидном методе, в соответствии с которой их подразделяют на пять аналитических групп в зависимости от отношения к различным групповым реагентам (табл. 1).

Таблица 1

Качественные реакции на некоторые катионы

Ионы	Реагент	Сокращенные молекулярно-ионные уравнения, признаки реакций
I аналитическая группа катионов: Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ . Групповой реагент отсутствует		
Na ⁺	КН ₂ СbО ₄ дигидроантимонат калия*	Na ⁺ + H ₂ SbO ₄ = NaH ₂ SbO ₄ ↓ белый кристаллический осадок
	пламя	желтое окрашивание
NH ₄ ⁺	реактив Несслера K ₂ [HgI ₄] (в избытке)	$\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- =$ $\left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \right] \text{I} \downarrow + 7\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ красно-бурый осадок
	гидроксиды (щелочи): NaOH, KOH	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ запах аммиака
K ⁺	NaHC ₄ H ₄ O ₆ гидротартрат натрия	$\text{K}^+ + \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- = \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$ белый осадок
	пламя	фиолетовое окрашивание
Mg ²⁺	карбонат натрия Na ₂ CO ₃	$2\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = (\text{MgOH})_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$ белый аморфный осадок

Продолжение табл. 1

Ионы	Реагент	Сокращенные молекулярно-ионные уравнения, признаки реакций
II аналитическая группа катионов: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ Групповой реагент (NH₄)₂CO₃		
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃	Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = CaCO ₃ ↓ белый кристаллический осадок; растворим в кислотах
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ca ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ = CaC ₂ O ₄ ↓ белый кристаллический осадок; растворим в кислотах
	пламя	кирпично-красное окрашивание
Ba ²⁺	серная кислота H ₂ SO ₄ или ее соли-сульфаты	Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = BaSO ₄ ↓ белый кристаллический осадок; нерастворим в кислотах и щелочах
	K ₂ Cr ₂ O ₇ ^{**}	2Ba ²⁺ + Cr ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O = 2BaCrO ₄ ↓ + 2H ⁺ желтый осадок
	пламя	желто-зеленое окрашивание
III аналитическая группа катионов: Al³⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ti²⁺ и др. Групповые реагенты (NH₄)₂S или H₂S		
Al ³⁺	гидроксид натрия, калия или аммония: NaOH, KOH, NH ₄ OH	Al ³⁺ + 3OH ⁻ = Al(OH) ₃ ↓ белый аморфный осадок; растворим в кислотах и щелочах Al ³⁺ + 3NH ₄ OH = 2Al(OH) ₃ ↓ + 3NH ₄ ⁺
	сульфид ам- мония (NH ₄) ₂ S	2Al ³⁺ + 3S ²⁻ + 6H ₂ O = 2Al(OH) ₃ ↓ + 3H ₂ S↑ запах сероводорода
Cr ³⁺	гидроксиды натрия и ка- лия; NaOH и KOH	Cr ³⁺ + 3OH ⁻ = Cr(OH) ₃ ↓ серо-зеленый осадок; растворим в кислотах и щелочах
CrO ₄ ²⁻	Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , Ag ⁺	CrO ₄ ²⁻ + Pb ²⁺ = PbCrO ₄ ↓ желтый осадок CrO ₄ ²⁻ + Ba ²⁺ = BaCrO ₄ ↓ желтый осадок CrO ₄ ²⁻ + 2Ag ⁺ = Ag ₂ CrO ₄ ↓ кирпично-красный осадок
Fe ²⁺	гидроксиды натрия и ка- лия; NaOH и KOH	Fe ²⁺ + 2OH ⁻ = Fe(OH) ₂ ↓ зеленоватый осадок; растворим в кислотах
	красная кро- вяная соль K ₃ [Fe(CN) ₆]	3Fe ²⁺ + 2[Fe(CN) ₆] ³⁻ = Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ синий осадок (турнбулева синь)
	сульфид ам- мония (NH ₄) ₂ S	Fe ²⁺ + S ²⁻ = FeS↓ черный осадок

Продолжение табл. 1

Ионы	Реагент	Сокращенные молекулярно-ионные уравнения, признаки реакций
Fe ³⁺	гидроксиды натрия и калия; NaOH и KOH	$Fe^{3+} + 3OH^{-} = Fe(OH)_3\downarrow$ бурый осадок
	желтая кровавая соль K ₄ [Fe(CN) ₆]	$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$ темно-синий осадок (берлинская лазурь)
	роданид аммония NH ₄ SCN	$Fe^{3+} + 3SCN^{-} = Fe(SCN)_3\downarrow$ красно-красный осадок
Mn ²⁺	сульфид аммония (NH ₄) ₂ S	$Mn^{2+} + S^{2-} = MnS\downarrow$ осадок телесного цвета
Cu ²⁺	гидроксиды натрия и калия; NaOH и KOH	$Cu^{2+} + 2OH^{-} = Cu(OH)_2\downarrow$ синий осадок
	сульфид аммония (NH ₄) ₂ S	$Cu^{2+} + S^{2-} = CuS\downarrow$ черный осадок; растворим в кислотах — сильных окислителях (H ₂ SO ₄ , HNO ₃)
	раствор аммиака NH ₄ OH***	$Cu^{2+} + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^{-} + 2H_2O$ раствор ярко-синего цвета
	желтая кровавая соль K ₄ [Fe(CN) ₆]**	$Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$ красно-бурый осадок
	металлы Al, Zn, Fe	$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu\downarrow$ красная губчатая масса
	иодид калия KI	$2Cu^{2+} + 4I^{-} = 2CuI + I_2\downarrow$ бурый осадок
	пламя	зеленое окрашивание
Ag ⁺	разбавленная соляная кислота HCl	$Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl\downarrow$ белый творожистый осадок; нерастворим в кислотах, но растворим в щелочах
	растворы бромидов и иодидов	$Ag^{+} + Br^{-} = AgBr\downarrow$ творожистый бледно-желтый осадок $Ag^{+} + I^{-} = AgI\downarrow$ творожистый желтый осадок
	NaOH или KOH	$Ag^{+} + OH^{-} = AgOH$ $2AgOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$ бурый осадок
	хромат калия K ₂ CrO ₄	$2Ag^{+} + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4\downarrow$ кирпично-красный осадок

Примечания. * При pH ≈ 7 и охлаждении. ** Реакцию проводят в присутствии избытка ацетата натрия. *** Раствор аммиака берется в избытке, pH > 9.

В основе классификации наиболее распространенных анионов (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- и др.) также лежит различная растворимость соединений, образованных этими анионами с различными катионами, например бария и серебра (некоторые примеры см. в табл. 2).

Таблица 2

Качественные реакции на некоторые анионы

Ионы	Реагент	Сокращенные молекулярно-ионные уравнения. Признаки реакций
I аналитическая группа анионов: $\text{V}(\text{OH})_4^-$, CO_3^{2-} , SiO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , F^-		
$\text{V}(\text{OH})_4^-$	хинализарин	синий раствор
	пламя	зеленое окрашивание
CO_3^{2-}	кислоты, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ белый осадок
SiO_4^{2-}	кислоты	$\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+ = n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}\downarrow$ белый студенистый осадок
	соли аммония	то же
PO_4^{3-}	магнезиальная смесь (Mg^{2+} , NH_3)	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow$ белый кристаллический осадок
SO_4^{2-}	BaCl_2	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4\downarrow$ белый кристаллический осадок, нерастворим в кислотах
SO_3^{2-}	BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{BaSO}_3\downarrow$ белый кристаллический осадок; растворим в кислотах
	кислоты	$2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$ запах серы; обесцвечивает растворы I_2 , KMnO_4
F^-	CaCl_2	$\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- = \text{CaF}_2\downarrow$ белый осадок, трудно растворим в кислотах
II аналитическая группа анионов: S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-		
S^{2-}	AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}\downarrow$ черный осадок
	разбавленные кислоты	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}\uparrow$ запах тухлых яиц
Cl^- , Br^- , I^-	AgNO_3	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}\downarrow$ белый (с Br^- , I^- желтый) осадок
Br^-	хлорная вода	$2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2\downarrow + 2\text{Cl}^-$ бурый раствор
I^-	хлорная вода	$2\text{I}^- + \text{Cl}_2 = \text{I}_2\downarrow + 2\text{Cl}^-$ бурый раствор, с крахмалом синее

Продолжение табл. 2

Ионы	Реагент	Сокращенные молекулярно-ионные уравнения. Признаки реакций
III аналитическая группа анионов: NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻		
CH ₃ COO ⁻	растирание солей с гидросульфатом Na или K	CH ₃ COO ⁻ + HSO ₄ ⁻ → CH ₃ COOH запах уксуса
NO ₃ ⁻	FeSO ₄ в H ₂ SO ₄ (конц.)	Fe ²⁺ + NO ₃ ⁻ + H ⁺ → Fe(H ₂ O) ₅ NO ²⁺ бурый раствор
	металлический Al в щелочи	8Al + 3NO ₃ ⁻ + 5OH ⁻ + 18H ₂ O = = 3NH ₃ ↑ + 8Al(OH) ₄ ⁻ запах аммиака
	дифениламин	синий раствор
NO ₂ ⁻	KI в разбавленных кислотах	2NO ₂ ⁻ + 2I ⁻ + 4H ⁺ = I ₂ + 2NO + 2H ₂ O посинение крахмала
	KMnO ₄ в серной кислоте	5NO ₂ ⁻ + 2MnO ₄ ⁻ + 6H ⁺ = = 5NO ₃ ⁻ + 2Mn ²⁺ + 3H ₂ O обесцвечивание
	бензидин плюс 8-оксихиолин в уксусной кислоте	ярко-красное окрашивание или осадок

1.3. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физические методы качественного анализа основаны на изучении физических свойств анализируемых веществ (массы, цвета, в том числе спектров поглощения или излучения, радиации и пр.). К ним относятся, например, спектроскопические, радиоспектроскопические и другие методы.

В спектроскопических методах анализа (фотоколориметрия, спектрофотометрия и др.) исследуют, например, спектры излучения, возникающего при внесении вещества в пламя горелки, электрической дуги и т. д. (ионизационно-пламенный анализ). По наличию в спектре линий, характерных для данных элементов, судят об их присутствии в исследуемом веществе, а по интенсивности линий — об их количественном содержании (подробнее см. главу «Оптические методы анализа»).

В люминесцентном анализе наблюдают свечение, вызываемое обычно возбуждением молекул исследуемого вещества внешним источником света, например ультрафиолетовым излучением. Цвет и интенсивность люминесценции являются аналитическими признаками, позволяющими проводить качественный и количественный анализы различных веществ.

Спектральные методы анализа очень чувствительны (количественно можно обнаружить до 10^{-6} – 10^{-8} г отдельных элементов), оперативны и требуют небольшого количества анализируемого вещества.

Физико-химические методы анализа основаны на измерении или использовании определенных физико-химических параметров вещества (окислительно-восстановительного потенциала, показателя преломления, адсорбции и др.). Наиболее распространенными из них являются:

- электрохимические методы (кулонометрия, кондуктометрия, потенциометрия, полярография);
- оптические методы (рефрактометрия и др.);
- хроматография (адсорбционная, ионообменная и др.).

Физические и физико-химические методы анализа называют также инструментальными, так как для выполнения измерений требуются приборы, позволяющие с большой точностью проводить измерения определенных параметров, характеризующих те или иные свойства вещества.

Более подробно некоторые наиболее важные физические и физико-химические методы анализа охарактеризованы в соответствующих разделах.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1. МЕТРОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Качество результатов лабораторного исследования зависит от многих факторов (качества реактивов, оборудования, квалификации исследователя). Принципиальной является и чувствительность метода. При этом все аналитические операции сопровождаются ошибками, как бы тщательно они ни проводились, а полученные данные представляют собой не истинное значение определяемой величины, а лишь некоторое приближение к ней. Ошибки анализа подразделяются на грубые, систематические (постоянные) и случайные.

Грубые ошибки связаны с некомпетентностью исполнителя, потерями вещества и др. Устраняются в результате освоения метода и повторения анализа.

Систематические ошибки обусловлены постоянными причинами, связанными с особенностями применяемого метода анализа, точностью приборов, качеством реактивов и т. д. Поэтому их можно предусмотреть и внести в вычисления необходимые поправки. Снизить их можно только путем замены самого метода или прибора на более точный.

Случайные ошибки вероятны для каждого анализа. Они могут быть обусловлены различными причинами, связанными, например, с колебанием температуры и влажности воздуха, неточностью установки уровня раствора,

и др. Заранее предвидеть и учесть такие ошибки невозможно. Они непостоянны ни по абсолютной величине, ни по знаку. Чтобы снизить влияние случайных ошибок на результат анализа, выполняют несколько параллельных измерений. При увеличении их числа влияние случайных ошибок на результат анализа уменьшается.

2.1.2. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Для объективизации результатов анализа в плане оценки его случайных ошибок используются методы математической статистики. Как правило, в аналитической химии эта оценка проводится с заданием уровня надежности α , определяющего вероятность того или иного заключения (вероятность попадания отдельного результата в данный интервал его значений). Уровень надежности выбирают в зависимости от ответственности аналитического определения; чаще всего $\alpha = 0,95$.

При статистической обработке полученных экспериментальных данных — многократных измерений определенной величины в статистически достоверных условиях (выполненных одними руками на одном приборе в одно время и т. п.) — осуществляют их выбор, отбрасывая те значения, которые заметно отличаются от остальных (часто максимальное и минимальное). Оставшиеся величины составляют выборку (x_1, x_2, \dots, x_n). Для них рассчитывают среднее \bar{x} , сложив все значения выборки и разделив на их число n :

$$x = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n};$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

Среднее арифметическое из полученных результатов параллельных определений является наиболее вероятным значением измеряемой величины.

Каждое конкретное значение выборки, как правило, отличается (отклоняется) от полученного среднего. Для расчета этих отклонений d_n определяют абсолютные величины разности между каждым значением выборки и средним:

$$\begin{aligned}d_1 &= |x_1 - \bar{x}|; \\d_2 &= |x_2 - \bar{x}|; \\&\dots \\d_n &= |x_n - \bar{x}|.\end{aligned}$$

Воспроизводимость результатов — соответствие результатов повторных определений в одном и том же анализе. Характеристикой воспроизводимости полученных результатов, мерой их разброса является величина стандартного отклонения, истинное значение которой может быть найдено только при бесконечно большом числе значений n . Для ограниченного числа определений разброс результатов характеризуется величиной среднего квадратичного (стандартного) отклонения S , рассчитываемого как корень квадратный из суммы квадратов отклонений, деленной на их число минус единица:

$$S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}.$$

Выражение « $n - 1$ » представляет собой так называемое число степеней свободы — это число независимых переменных в выборке минус число связей между ними.

Относительное стандартное отклонение S_z — это стандартное отклонение, деленное на среднее значение выборки:

$$S_z = \frac{S}{\bar{x}}.$$

Относительное стандартное отклонение часто называют коэффициентом вариации, который может быть выражен в процентах. Чем меньше коэффициент вариации, тем

выше воспроизводимость результатов и качество выполненного анализа. Например, величина допустимого коэффициента вариации при проведении лабораторных исследований в медицине не должна превышать 9%.

Расчет стандартного отклонения среднего проводят по формуле

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Доверительный интервал ε_{α} характеризует ошибку определения среднего значения и вычисляется как произведение стандартного отклонения среднего на коэффициент Стьюдента t_{α} (или t -критерий):

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{S}{\sqrt{n}} t_{\alpha} \text{ или } \varepsilon_{\alpha} = S_{\bar{x}} t_{\alpha}.$$

Величина t_{α} зависит от числа определений n и допускаемой вероятности или надежности полученного результата α . В аналитических определениях обычно принимают уровень вероятности (надежности) $\alpha = 0,95$ (95%), иногда $\alpha = 0,99$. Значение t_{α} находят из таблицы 3.

Видно, что уменьшение коэффициента t_{α} при увеличении n после 5–6 измерений идет очень медленно, поэтому проводить более пяти параллельных аналитических определений нецелесообразно.

Таблица 3

**Коэффициент нормированных отклонений
(коэффициент Стьюдента)**

N — число степеней свободы	Значение t при вероятности α , равной		
	90%	95%	99%
1	2	3	4
2	2,920	4,303	9,925
3	2,353	3,182	5,841
4	2,132	2,776	4,604
5	2,015	2,571	4,032
6	1,943	2,447	3,707
7	1,895	2,365	3,499

Итоговый результат анализа представляют в виде среднего значения в границах ε_α , внутри которых может находиться определяемая величина:

$$A = \bar{x} \pm \varepsilon_\alpha.$$

Такая запись характеризует результат анализа и его воспроизводимость.

Если известно истинное значение определяемой величины μ , которое обычно дается в учебных задачах, то можно определить абсолютную ошибку измерения как разность между средним и истинным значениями, взятую по абсолютной величине:

$$|\bar{x} - \mu|$$

и относительную ошибку измерения делением абсолютной ошибки на истинное значение:

$$\delta = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \cdot 100\%.$$

В настоящее время представляется наиболее рациональным использовать для обработки полученных результатов программируемые калькуляторы или компьютерные программы, с помощью которых легко можно не только оценить результаты и случайные погрешности единичной серии химического анализа, но и сравнить данные, полученные одновременно разными методами.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Главной задачей является определение концентрации искомого вещества в анализируемом растворе, поэтому название данного метода происходит от названия одного из способов ее выражения, т. е. титра.

Титр — это содержание вещества в граммах в 1 мл раствора:

$$T = m/V \text{ (г/мл)}.$$

Обсуждаемый ниже вид анализа называют *объемным* (волюмометрией) в связи с тем, что наиболее распространенным на практике способом количественных определений является точное измерение объема раствора известной концентрации (реактива), израсходованного на реакцию с определяемым веществом, фактически с точным объемом раствора, где оно содержится.

На практике в титриметрическом анализе для выражения состава раствора используют чаще всего не титр, а молярную концентрацию эквивалента вещества.

Молярная концентрация эквивалента (или нормальность) равна количеству эквивалентов вещества, содержащихся в одном литре раствора (моль/л или н):

$$C\left(\frac{1}{z}\right) = \frac{m}{M\left(\frac{1}{z}\right) \cdot V_{\text{раствора}}}.$$

Титрантом (стандартным раствором) называется раствор, концентрация которого точно известна.

Титрование — процесс постепенного добавления титранта к анализируемому раствору (или наоборот).

Титрование проводят до наступления точки эквивалентности.

Точка эквивалентности — момент наступления равновесия в реакции между титрантом и определяемым веществом.

Как известно, все расчеты в химических реакциях основаны на их уравнениях, т. е. на строгом стехиометрическом отношении участников, соответствующем состоянию равновесия в данной реакции. Один из способов расчета в количественном анализе основан на законе эквивалентных отношений Рихтера, поэтому точка равновесия в реакции получила название точки эквивалентности.

Закон эквивалентных отношений Рихтера.

Массы веществ, вступивших в реакцию, относятся друг к другу (и к массам продуктов реакции) как молярные массы их эквивалентов.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\right)_1}{M\left(\frac{1}{z}\right)_2}.$$

После перенесения в левую часть всех показателей для первого, а в правую — для второго соединения получаем

$$\frac{m_1}{M\left(\frac{1}{z}\right)_1} = \frac{m_2}{M\left(\frac{1}{z}\right)_2}$$

или

$$\nu\left(\frac{1}{z}\right)_1 = \nu\left(\frac{1}{z}\right)_2.$$

Мы получили *следствие* из закона эквивалентных отношений: количества вещества-эквивалента всех участников данной реакции равны, т. е. количество вещества-эквивалента анализируемого вещества равно количеству вещества-эквивалента пошедшего на реакцию с ним реа-

гента (реактива), находящегося в стандартном растворе (титранте).

Выразив количество вещества-эквивалента каждого участника реакции между титрантом и титруемым (анализируемым) раствором через произведение концентрации эквивалента вещества в растворе на объем этого раствора, окончательно получаем

$$C\left(\frac{1}{z}\right)_1 \cdot V_1 = C\left(\frac{1}{z}\right)_2 \cdot V_2.$$

Исходя из этого уравнения легко определить концентрацию анализируемого раствора, если известен его объем, а также объем и концентрация раствора титранта:

$$C\left(\frac{1}{z}\right)_1 = \frac{C\left(\frac{1}{z}\right)_2 \cdot V_2}{V_1}.$$

3.2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для успешного проведения титриметрического анализа необходимо:

- 1) знать точную концентрацию титранта, т. е. в числовом ее выражении иметь четыре значащих цифры;
- 2) знать точные объемы растворов реагирующих веществ, т. е. титранта и анализируемого раствора;
- 3) правильно выбрать аналитическую реакцию и надежно фиксировать точку эквивалентности.

Рассмотрим последний пункт более подробно. Приготовление стандартного раствора (титранта) будет рассмотрено ниже.

В титриметрическом анализе используются далеко не все химические реакции, а только те, которые отвечают определенным требованиям. Основные из них:

- 1) реакция должна быть практически необратимой;
- 2) реакция должна протекать в строгом соответствии с уравнением без образования побочных продуктов;

3) реакция должна протекать достаточно быстро;

4) должен существовать надежный способ определения точки эквивалентности, фактически момента окончания реакции.

По поводу первого и третьего требований следует отметить, что, хотя расчеты и проводятся, исходя из точки эквивалентности (см. выше), однако она соответствует лишь состоянию равновесия в реакции, в котором не происходит полного изменения, например связывания анализируемого вещества, а значит, по ней нельзя абсолютно точно определить его концентрацию в растворе. Вместе с тем если равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов реакции (говорят: точка эквивалентности практически совпадает с моментом окончания реакции), то такая реакция подходит для количественного анализа.

В титриметрическом анализе используются только такие реакции, в которых точка эквивалентности легко обнаруживается, например по появлению или исчезновению окраски, растворению или выделению осадка и т. д. Проблема выбора способа определения точки эквивалентности всегда решается применительно к конкретной реакции.

В результате проведенного титрования и расчета получают либо концентрацию анализируемого раствора (см. выше), либо массу определяемого вещества. Для упрощения ее расчета в количественном анализе часто используют аналитический показатель $T_{x/y}$, который рассчитывается по формуле

$$T_{x/y} = \frac{C\left(\frac{1}{z}\right)_x \cdot M\left(\frac{1}{z}\right)_y}{1000}.$$

Он имеет ту же размерность, что и титр (г/мл). Этот показатель отражает массу анализируемого вещества, реагирующую с 1 мл раствора титранта. Зная его и объем титранта в мл, пошедший на титрование, легко рассчитать массу определяемого вещества:

$$m_y = T_{x/y} \cdot V_x.$$

3.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ТИТРАНТОВ

В титриметрических методах для определения концентрации или массы анализируемого вещества используют растворы точной концентрации — титранты (стандартные растворы). Их готовят двумя способами.

Первичный стандартный раствор готовят по точной навеске (объему) вещества. Такое вещество должно удовлетворять следующим требованиям:

- соответствовать формуле, приведенной на банке или пакете с веществом;
- быть химически чистым (примесей менее 0,01%);
- быть устойчивым в процессе хранения и приготовления раствора;
- иметь максимальную молярную массу (чем она больше, тем меньше ошибка при взвешивании).

Массу сухого вещества, необходимую для приготовления такого раствора с требуемой концентрацией эквивалента (нормальностью), рассчитывают по следующей формуле:

$$m = C\left(\frac{1}{z}\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}\right) \cdot V.$$

Лишь немногие соединения соответствуют этим требованиям, и поэтому число веществ, пригодных для приготовления первичных стандартных растворов, ограничено. Если хотя бы одно из первых трех требований не выполняется, то готовят вторичный стандартный раствор.

Вторичный стандартный раствор готовят приблизительно требуемой концентрации (по навеске или объему реактива), а далее определяют его точную концентрацию посредством титрования с использованием титранта (в виде стандартного раствора) для данного вещества. Формула расчета концентрации методом прямого титрования:

$$C\left(\frac{1}{z}\right)_1 = \frac{C\left(\frac{1}{z}\right)_2 \cdot V_2}{V_1}.$$

Значительно сокращает затраты времени на приготовление стандартных растворов применение специальных ампул (фиксаналов), выпускаемых промышленностью. Фиксаналы содержат точно известное количество требуемого реактива. Растворение или разбавление содержащего фиксанала в мерной колбе (обычно на 1 л) позволяет сразу получить стандартный раствор.

3.4. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ

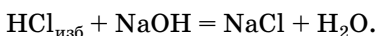
Способ титрования — технический прием, позволяющий использовать на практике ту или иную аналитическую реакцию. Если выбранная реакция отвечает всем требованиям (протекает быстро и количественно, в процессе титрования анализируемое вещество не меняется непредсказуемым образом и не удаляется из зоны реакции, имеется в наличии удобный индикатор и т. п.), то используется прямое титрование.

Прямое титрование — постепенное (по каплям) прибавление раствора титранта к анализируемому раствору (реже наоборот) до достижения точки эквивалентности.

Если же реакция, необходимая для определения, отвечает не всем требованиям, этот недостаток можно устранить применением особых способов титрования — обратного и косвенного.

Обратное титрование заключается в добавлении к анализируемому раствору точно известного избыточного объема раствора первого титранта с последующим определением этого избытка, т. е. остатка первого титранта, не вступившего в реакцию, с помощью второго титранта.

Это хорошо видно на примере определения аммиака в растворе с помощью стандартных растворов HCl (первый титрант объемом V_1) и NaOH (второй титрант):



Из формулы следствия из закона эквивалентных отношений

$$C\left(\frac{1}{z}\right)_1 V_1 = C\left(\frac{1}{z}\right)_2 V_2$$

вытекает формула расчета объема избытка первого титранта (HCl):

$$V_{\text{изб}} = \frac{C\left(\frac{1}{z}\right)_2 \cdot V_2}{C\left(\frac{1}{z}\right)_1}.$$

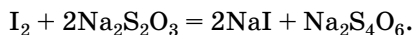
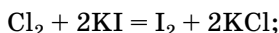
Зная его, легко рассчитать концентрацию анализируемого вещества (NH_3) по разности взятого объема первого титранта и его избытка:

$$C\left(\frac{1}{z}\right)_3 = \frac{C\left(\frac{1}{z}\right)_1 \cdot (V_1 - V_{\text{изб}})}{V_3}.$$

Этот способ применяется, например, в том случае, когда анализируемое вещество малоустойчиво или летуче.

Косвенное титрование заключается в добавлении к анализируемому раствору третьего вещества, вступающего с определяемым соединением в реакцию с выделением продукта, количество вещества-эквивалента которого определяют с помощью его титранта.

Примером является определение хлора в воде с помощью следующих реакций:



И к первой, и ко второй реакции применим закон эквивалентных отношений, поэтому количество вещества-эквивалента хлора строго равно количеству вещества-эквивалента иода. Определив последнее (или его концентрацию эквивалента) из второй реакции, сразу получаем количество вещества-эквивалента хлора, участвовавшего в первой реакции. Задача определения, например, массы хлора упрощается, если сразу рассчитать титр тиосульфата натрия по хлору, т. е.

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Cl}_2} \cdot$$

3.5. МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

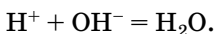
В титриметрическом анализе используют реакции различного типа (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования, осаждения и т. д.), удовлетворяющие тем требованиям, которые предъявляются к аналитическим реакциям. Важнейшие титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титровании, или по названию титранта. Например, в argentометрических методах титрантом является раствор AgNO_3 , в перманганатометрических — раствор KMnO_4 и т. д.

По способу фиксирования точки эквивалентности различаются

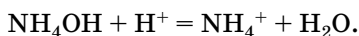
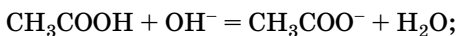
- методы титрования с индикаторами (образуют окрашенные или малорастворимые соединения);
- методы потенциометрического титрования (построение кривых титрования);
- кондуктометрия;
- фотометрия и т. д.

При классификации по типу основной реакции, протекающей при титровании, обычно выделяют следующие методы титриметрического анализа.

1. *Методы кислотно-основного титрования*, основанные на реакциях, связанных с передачей протона (реакции нейтрализации):

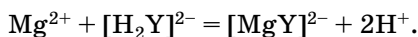


Примеры:



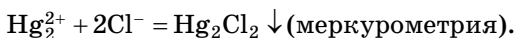
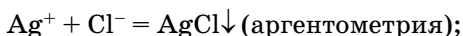
2. *Методы комплексометрического титрования*, использующие реакции образования координационных соединений (комплексометрия, где $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ — условное обозначение лиганда ЭДТА (см. гл. 6), являющегося комплексом).

Пример:



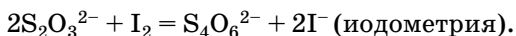
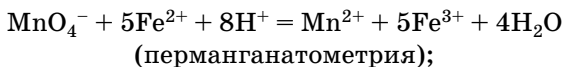
3. *Методы осаждения*, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений.

Примеры:



4. *Методы окислительно-восстановительного титрования*, основанные на окислительно-восстановительных реакциях (редоксиметрия).

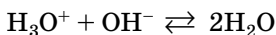
Примеры:



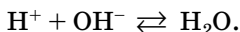
КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

4.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

Методы кислотно-основного титрования основаны на использовании реакции нейтрализации, протекающей между кислотой и основанием в водном растворе. Поскольку реакции в растворах сильных электролитов проходят с участием ионов, в их основе лежит следующее уравнение (в случае реакции сильной кислоты с сильным основанием):



или упрощенно



В зависимости от природы титранта различают методы ацидиметрического и алкалиметрического титрования.

Ацидиметрическое титрование (от лат. *acidum* — кислота) — способ титрования, где в качестве титранта используют растворы сильных кислот. Обычно это H_2SO_4 или HCl в концентрации 0,01–0,1 н в виде вторичных стандартных растворов.

Алкалиметрическое титрование (от лат. *alkalis* — щелочь) — способ титрования, где в качестве титранта служат растворы щелочей. Обычно это NaOH , KOH или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в концентрации 0,01–0,1 н в виде вторичных стандартных растворов.

Методы кислотно-основного титрования позволяют определять концентрации в растворе (или массу) неорганических и органических кислот и оснований, а также

некоторых солей, подвергающихся гидролизу или реагирующих с кислотами и основаниями. Например, ацидиметрическое титрование применяют для определения сильных и слабых оснований; некоторых солей, гидролизующихся по аниону, а также аминов, анилина и др. Здесь в качестве первичных стандартных растворов используют растворы органических кислот, солей сильных кислот и слабых оснований или растворы на основе фиксаналов указанных выше сильных неорганических кислот.

Алкалиметрическое титрование применяют для определения сильных и слабых кислот; а также некоторых солей, гидролизующихся по катиону. В качестве первичных стандартных растворов здесь можно использовать растворы солей сильных оснований и слабых кислот или растворы на основе фиксаналов щелочей.

4.2. КРИВЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Основной целью титрования является определение объема титранта, пошедшего на реакцию с анализируемым веществом (до точки эквивалентности). Это можно сделать разными методами, в том числе путем построения кривых титрования. Они показывают графическую зависимость концентрации анализируемого вещества, изменяющейся при титровании (логарифма концентрации или какого-то связанного с ней свойства, т. е. характеристики раствора), от объема добавленного титранта. Например, для реакций кислотно-основного титрования такой характеристикой является изменение рН раствора ($\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$).

Кривая кислотно-основного титрования — зависимость рН раствора от объема добавленного титранта, кислоты или щелочи.

Вид таких кривых для разных случаев приведен на рисунках 1 и 2. На них участок кривой слева от точки эквивалентности относится к анализируемому веществу (его избытку в растворе), а справа от этой точки — к титранту. В области точки эквивалентности наблюдается скачок рН,

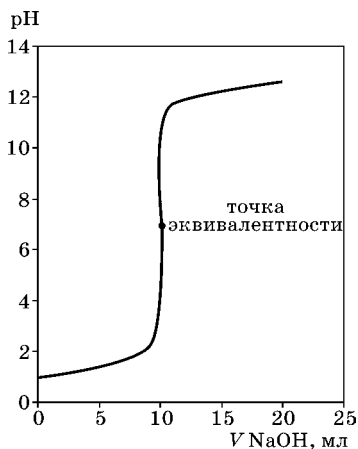


Рис. 1
Титрование сильной кислоты
сильным основанием

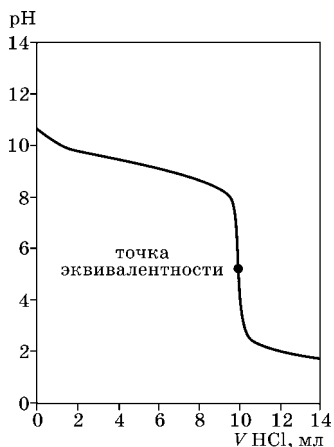
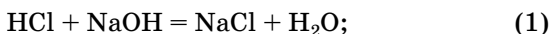


Рис. 2
Титрование слабого основания
сильной кислотой

величина которого (и количество таких скачков, т. е. точек эквивалентности для разных ионов) зависит от природы анализируемого соединения и титранта. Максимальной она является для реакции между сильными кислотой и основанием (7–8 единиц pH, рис. 1).

Значение pH в точке эквивалентности, лежащей в середине интервала скачка pH, также определяется природой реагирующих кислоты и основания. Например, титрование сильной кислоты сильным основанием завершается в нейтральной среде, т. е. точка эквивалентности находится при $\text{pH} = 7$ (рис. 1). При титровании слабой кислоты сильным основанием эта точка лежит в области щелочных ($\text{pH} > 7$), а слабого основания сильной кислотой — кислых pH ($\text{pH} < 7$, рис. 2).

Это объясняется тем, что в первом случае реакция сопровождается образованием негидролизующейся соли и воды (1), во втором — соли слабой кислоты и сильного основания, раствор которой в результате гидролиза этой соли имеет щелочное значение pH (2), а в третьем — соли сильной кислоты и слабого основания, раствор которой имеет кислое значение pH (3).



Экспериментально кривые титрования получают, измеряя какую-либо характеристику системы по ходу титрования (рН, оптическую плотность, силу тока и т. д. — см. физико-химические методы), изменяющуюся в зависимости от количества добавленного титранта. На оси абсцисс откладывают объем прибавленного раствора титранта, а на оси ординат — значения величины, линейно изменяющейся с изменением концентрации анализируемого вещества (рН, электропроводности, оптической плотности и др.). При построении логарифмических кривых на оси ординат откладывают логарифмы значений соответствующих величин, связанных с концентрацией анализируемого вещества, например рН. Его значение определяют с помощью иономеров (рН-метров).

Получив кривую титрования и определив на ней точку эквивалентности реакции (область скачка рН), опускают перпендикуляр из этой точки (скачка) на ось абсцисс и находят объем титранта, пошедший на титрование анализируемого раствора. Далее полученный объем используют в расчетах концентрации или массы анализируемого вещества.

Кривые титрования используют также для выбора индикаторов (см. ниже), подходящих для определения точки эквивалентности в данной реакции. Изменение окраски индикатора должно происходить внутри интервала скачка рН в узком диапазоне рН. Исходя из вида кривых титрования, для реакции сильного основания с сильной кислотой подходит большой спектр индикаторов, изменяющих окраску в области щелочных, нейтральных и кислых значений рН. Для титрования слабой кислоты сильным основанием следует выбирать индикаторы-кислоты, меняющие окраску в области щелочных значений рН, а для титрования слабого основания сильной кислотой — индикаторы-основания, меняющие окраску в области кислых значений рН.

4.3. ИНДИКАТОРЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

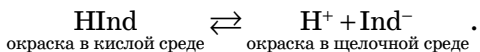
Индикаторы кислотно-основного титрования — это слабые органические кислоты или основания, которые способны изменять свою окраску в зависимости от рН раствора (Оствальд).

Известно около 200 кислотно-основных индикаторов, относящихся к различным классам органических соединений. Наиболее широкое распространение получили индикаторы группы трифенилметана (фенолфталеин, тимолфталеин, феноловый красный и др.) и группы азосоединений (метилоранж, метиловый красный и др.). Кроме индивидуальных, для титрования часто применяют смешанные индикаторы, представляющие собой смеси двух, трех или более индикаторов, которые дают более четкие переходы окраски при изменении рН раствора.

Механизм изменения окраски индикаторов при изменении кислотности среды обычно рассматривается с позиции ионной и хромофорной теорий индикаторов.

4.3.1. ИОННАЯ ТЕОРИЯ ИНДИКАТОРОВ (ОСТВАЛЬД)

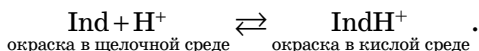
Согласно ионной (протолитической) теории кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты (условная формула HInd) или основания (Ind , IndOH), которые в растворах могут существовать в ионизованной (диссоциированной) и неионизованной формах. Эти формы окрашены в различный цвет и находятся в равновесии, зависящем от рН среды. Например, свойства кислотных индикаторов характеризуются следующим равновесием:



Изменение кислотности раствора приводит к смещению равновесия диссоциации либо вправо (увеличение рН), либо влево (уменьшение рН). Это сопровождается

изменением соотношения молекулярной и ионной форм индикатора и, следовательно, изменением окраски раствора.

Для индикатора, являющегося основанием, равновесие реакции протонирования следующее:



Изменение кислотности раствора приводит к смещению равновесия диссоциации либо вправо (уменьшение рН), либо влево (увеличение рН). Это сопровождается изменением соотношения молекулярной и ионной форм индикатора и изменением окраски его раствора.

4.3.2. ХРОМОФОРНАЯ ТЕОРИЯ ИНДИКАТОРОВ

Хромофорная теория кислотно-основных индикаторов связывает изменение их окраски с изменением строения молекул в результате диссоциации и/или внутримолекулярной перегруппировки. Свое название эта теория получила от того, что окраска органических соединений связана с наличием в них особых групп атомов (обычно содержащих кратные связи), называемых хромофорными (хромофорами).

Хромофоры — определенные внутримолекулярные группировки, обладающие способностью поглощать и излучать в видимой области спектра, т. е. придающие соединению окраску.

К ним относятся группы, имеющие подвижные электроны неопределенных связей, в первую очередь сопряженных, в том числе находящихся в составе карбоксильных и карбонильных групп.

Правило: Чем более развитой является система сопряжения, тем выше подвижность ее электронов, т. е. тем ниже энергия поглощаемого и излучаемого ими кванта света, тем ближе окраска соединения к красной области спектра.

К хромофорным относится нитрогруппа $\text{O}=\text{N}-$, способная в кислой среде превращаться в группу $\text{HO}-\text{N}=\text{}$; диазогруппа $-\text{N}=\text{N}-$, переходящая в группу $=\text{N}-\text{NH}-$.

Известным хромофором является хиноидная группа — производная бензола.

Вызванная хромофорами окраска усиливается присутствием в молекуле соединения групп, называемых ауксохромными (ауксохромами).

Ауксохромы — внутримолекулярные группировки, обычно атомов, содержащих неподеленную пару электронов, усиливающие окраску соединения.

Важнейшими ауксохромами являются группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$, а также их производные, содержащие различные радикалы, например группы $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и т. д. Пары валентных электронов атомов кислорода и азота в этих группах могут вступать в сопряжение с электронами двойных связей хромофоров.

Если в результате диссоциации, протонирования или внутримолекулярной перегруппировки в молекуле индикатора возникают или исчезают хромофорные (и ауксохромные) группы, то она изменяется. Процесс превращения изомерных форм у индикаторов обратим.

Правило. Переход от недиссоциированной (молекулярной) к диссоциированной (ионной, в том числе протонированной) форме индикатора сопровождается появлением или увеличением системы сопряженных связей и степени разделения зарядов в его молекуле или ионе, что сопровождается изменением его окраски.

Часто при этом наблюдается сдвиг окраски в красную область спектра или так называемый батохромный сдвиг за счет увеличения степени сопряжения неопределенных связей, в результате чего их электроны становятся более подвижными. Следовательно, их переход с основного на возбужденный уровень происходит в результате поглощения (или обратно — излучения) света с меньшей энергией кванта, обладающего большей длиной волны, т. е. ближе к красной области спектра (см. табл. 4).

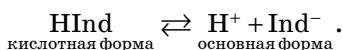
Таким образом, ионная и хромофорная теории индикаторов не исключают, а, наоборот, дополняют друг друга, так как ионизация молекулы индикатора обычно сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой в ней.

4.3.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

При изменении рН раствора все кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, т. е. в определенном интервале значений рН, называемом интервалом перехода окраски индикатора (ΔpH). Каждый индикатор имеет свой интервал перехода окраски, который зависит от особенностей строения его молекулы, ее способности к ионизации. Кроме интервала перехода окраски, индикаторы характеризуются показателем титрования рТ.

Показатель титрования (рТ) — это значение рН в пределах интервала перехода окраски индикатора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение его окраски.

Чтобы рассчитать ΔpH раствора, где происходит изменение окраски индикатора, надо обратиться к реакции его диссоциации (рассмотрим на примере индикатора-кислоты):



Константа диссоциации (ионизации) кислоты рассчитывается по формуле

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}.$$

Из этого соотношения следует, что концентрация протонов, т. е. рН раствора определяет количественное соотношение между кислотной и основной формами индикатора, следовательно, и окраску индикатора в растворе. Она рассчитывается по формуле рН кислотного буфера:

$$\text{pH} = \text{pT} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}.$$

Установлено, что отчетливое изменение окраски индикатора происходит тогда, когда концентрация одной формы индикатора превышает концентрацию другой примерно в 10 раз, т. е.

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{1}{10} \text{ или } \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{10}{1}.$$

Подставив эти значения в уравнение для расчета рН, получим выражение, определяющее интервал изменения окраски индикатора:

$$\Delta \text{pH} = \text{pT} \pm 1.$$

Таким образом, для большинства кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски составляет примерно 2 единицы рН. Показатель титрования рТ обычно равен рН раствора, при котором концентрации обеих окрашенных форм индикатора равны, т. е. $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$ (см. приведенное выше уравнение расчета рН).

В химических справочниках приведена окраска кислотной и основной форм индикатора, а также значения интервала перехода окраски (табл. 4).

Индикаторы применяют либо в виде растворов, несколько капель которых добавляют к анализируемому раствору, или в виде индикаторных бумажек. Различные индикаторы изменяют свой цвет при различных значениях рН,

Таблица 4

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Окраска форм индикатора		ΔpH	рТ
	кислотная форма	основная форма		
Тимоловый синий:				
переход I	красная	желтая	1,2–2,8	2,0
переход II	желтая	синяя	8,0–9,6	8,0
Метилоранж	красная	желтая	3,1–4,4	4,0
Метилловый красный	красная	желтая	4,2–6,2	5,0
Лакмус	красная	синяя	5,0–8,0	7,0
Феноловый красный	желтая	красная	6,4–8,0	7,0
Фенолфталеин	бесцветная	красная	8,2–10,0	9,0
Тимолфталеин	бесцветная	красная	9,4–10,6	10,0

что позволяет подбирать их для каждого конкретного случая. Часто применяют универсальные индикаторы — смеси индикаторов, что позволяет проводить определения в более широком диапазоне изменения рН.

4.4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА

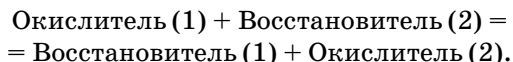
Область практического применения кислотно-основного титрования в биологических исследованиях весьма обширна. В клинических биохимических исследованиях этот метод титрования применяется для определения кислотности желудочного содержимого, резервной щелочности крови. В токсикологии этот метод используется для определения аммиака, уксусной, синильной и других кислот. В санитарно-гигиенической практике метод кислотно-основного титрования позволяет оценивать кислотность различных пищевых продуктов (молока, творога, хлеба и др.).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

Окислительно-восстановительное титрование — один из видов количественного объемного анализа — титриметрии, в основе которого лежит использование окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

Условно ОВР можно представить в следующем виде:



Окислитель — вещество (элемент в его составе), принимающее электроны. Само при этом восстанавливается.

Восстановитель — вещество (элемент), отдающее электроны. Само при этом окисляется.

В методе окислительно-восстановительного титрования определяемое вещество может быть или восстановителем, или реже окислителем, а стандартный раствор (титрант) является соответственно окислителем или восстановителем. Стандартные растворы окислителей применяют гораздо чаще, так как они более устойчивы, например, к действию света и кислорода воздуха.

Окислительно-восстановительное титрование основано на том, что анализируемое вещество может существовать в двух формах — восстановленной и окисленной, например Fe^{2+} и Fe^{3+} . Определенному соотношению этих форм соответствует определенный окислительно-восстановительный (редокс) потенциал системы.

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) — количественная характеристика окислительной и восстановительной активности соединения в растворе.

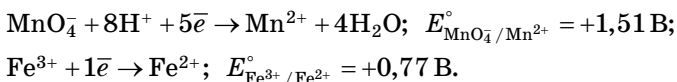
Правило: Чем выше ОВП, тем больше активность окислителя в данной паре и ниже восстановителя.

Стандартный электродный (или окислительно-восстановительный) потенциал E° — это величина электродного потенциала окислителя или восстановителя, измеренная при концентрации ионов в растворе 1 моль/л и стандартных условиях (298 К и 1 атм) по отношению к стандартному водородному электроду.

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (E° , В) окислительно-восстановительных систем в водных растворах приведены в справочниках.

По величине стандартного окислительно-восстановительного или электродного потенциала E° можно судить об окислительно-восстановительной активности веществ: с ростом алгебраической величины E° увеличивается окислительная способность вещества, его окисленной формы, и ослабевают восстановительные свойства его восстановленной формы.

Например, по величине ОВП перманганат-анион в стандартных условиях можно судить, что по отношению к иону железа Fe^{2+} , имеющему меньшее значение потенциала, он будет вести себя как окислитель, а катион железа (II) — как восстановитель:



Реальная величина окислительно-восстановительного потенциала данной пары зависит от многих факторов: концентраций (или активностей) ионов в растворе, pH среды, температуры и др.

Количественно ОВП в реальных условиях определяется по уравнению Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OX}]^x}{[\text{Red}]^y},$$

где E° — стандартный окислительно-восстановительный, или электродный потенциал редокс-пары; R — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К); T — абсолютная температура, К; n — число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю в элементарном акте; F — постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль — заряд, который переносит 1 моль электронов); $[OX]$, $[Red]$ — концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм.

Отметим, что чаще используют соотношения концентраций, а не активностей, так как влияние ионной силы на потенциал системы невелико; x , y — стехиометрические коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных полуреакций окислителя и восстановителя.

После подстановки в уравнение Нернста констант R , F и стандартной температуры 298 К, а также замены натурального логарифма на десятичный, оно примет следующий вид:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OX]^x}{[Red]^y}.$$

Направление окислительно-восстановительной реакции определяет величина электродвижущей силы (ЭДС) реакции, равная алгебраической разности между окислительно-восстановительным потенциалом окислителя и восстановителя, который должен быть положительным.

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст.}}$$

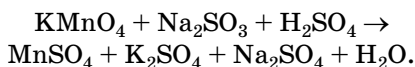
Разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя связана с изменением изобарно-изотермического потенциала системы (свободной энергией Гиббса) ΔG° уравнением

$$-\Delta G^\circ = nF\Delta E^\circ,$$

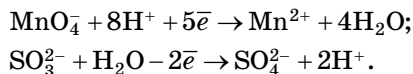
где ΔG° — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала или свободной энергии Гиббса; F — постоянная Фарадея; n — число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю в элементарном акте.

Из этого уравнения следует, что если ЭДС положительна, то реакция идет в прямом направлении, поскольку в этом случае изменение потенциала Гиббса отрицательно (процесс протекает самопроизвольно). Следует отметить, если величина ЭДС $\geq 0,36$ В, то реакция идет быстро и полно и ее можно использовать для количественных определений.

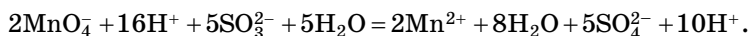
Приведем пример составления уравнения ОВР методом полуреакций и расчета ЭДС для реакции между окислителем KMnO_4 и восстановителем Na_2SO_3 в растворе серной кислоты. Сначала составим схему реакции:



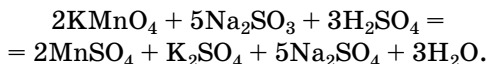
Затем запишем полуреакции процессов восстановления окислителя и окисления восстановителя:



Далее, используя принцип баланса электронов (количество электронов, отданное восстановителем в данной реакции, равно количеству принятых окислителем), найдем коэффициенты к первой и второй полуреакции, соответственно 2 и 5. Умножив все члены каждой полуреакции на соответствующий коэффициент и сложив их левые и правые части, получим уравнение окислительно-восстановительной реакции между ионами в растворе:



Окончательно в молекулярном виде получим



Взяв из таблицы стандартных ОВП соответствующие значения для окислителя $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = +1,51$ В и восстановителя $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^\circ = -0,93$ В, рассчитаем ЭДС реакции в стандартных условиях:

$$\text{ЭДС} = 1,51 - (-0,93) = 2,44 \text{ В}.$$

Высокое значение ЭДС свидетельствует о полном протекании реакции в прямом направлении и возможности ее использования в количественном анализе.

По величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно рассчитать значение константы равновесия K , которая характеризует глубину протекания ОВР, по формуле:

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок}}^{\circ} - E_{\text{восст}}^{\circ})n}{0,059},$$

где $E_{\text{ок}}^{\circ}$ и $E_{\text{восст}}^{\circ}$ — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя; n — число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю.

Правило: Чем больше величина K , тем полнее проходит реакция.

Названия методам окислительно-восстановительного титрования дают в большинстве случаев по применяемому титранту, например:

- *перманганатометрия* — титрант раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- *хроматометрия* — титрант раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- *броматометрия* — титрант раствор бромата калия KBrO_3 ;
- *иодо- и иодиметрия* — титранты соответственно растворы иода I_2 и иодида калия KI .

В методах окислительно-восстановительного титрования используются только реакции, удовлетворяющие следующим условиям:

- протекают быстро, стехиометрично и практически до конца;
- образуются продукты определенного химического состава;
- титрант должен реагировать только с определяемым компонентом раствора и не вступать в другие реакции;
- должен быть метод, позволяющий с высокой точностью фиксировать точку эквивалентности.

Хорошо известно, что окислительно-восстановительные реакции протекают во времени. Увеличить их скорость можно путем увеличения концентрации реагирующих веществ (очевидно, только титранта), температуры, изменения величины рН раствора, добавлением катализатора-активатора.

Иногда при протекании ОВР катализатор образуется в процессе самой реакции. Такие реакции называются автокаталитическими.

5.2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

В процессе окислительно-восстановительного титрования происходит изменение окислительно-восстановительного (редокс) потенциала системы, так как изменяется соотношение концентраций восстановленной и окисленной форм вещества (см. выше уравнение Нернста). Например, в процессе титрования раствором окислителя перманганата калия восстановленная форма анализируемого вещества Fe^{2+} переходит в окисленную его форму Fe^{3+} с увеличением окислительно-восстановительного или редокс-потенциала этой пары, а следовательно, и всей системы (перманганат-анион в растворе отсутствует). Поэтому кривые окислительно-восстановительного титрования строят в координатах: « $E_{\text{системы}}$ — объем титранта». Типичная кривая титрования восстановителя окислителем приведена на рисунке 3.

В области точки эквивалентности (наступлении равновесия в реакции) анализируемое вещество-восстановитель переходит в окисленную форму и происходит резкое изменение — скачок ОВП раствора. Середина скачка потенциала на такой кривой в некоторых случаях, но не всегда, в отличие от кислотно-основного титрования, соот-

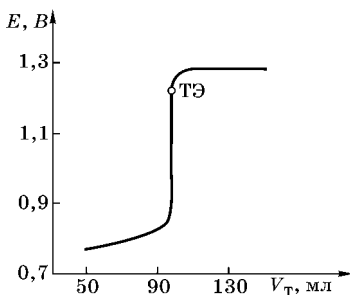


Рис. 3
Пример кривой титрования
восстановителя окислителем

ветствует точке эквивалентности. Начальная ветвь такой кривой (низкие значения ОВП) соответствует анализируемому веществу-восстановителю, а конечная — титранту-окислителю, его избытку.

Важно отметить, что начало кривой титрования на рисунке, в отличие от других титриметрических методов, не находится на оси ординат (ноль объема титранта) поскольку без добавления титранта-окислителя не появится окисленная форма титруемого восстановителя в растворе, а следовательно, отсутствует его концентрация (см. уравнение Нернста).

Для определения точки эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании используют либо метод визуальной индикации, либо инструментальные методы. Из инструментальных методов определения точки эквивалентности часто используют потенциметрическое (с построением кривой титрования) и амперметрическое титрование (см. физико-химические методы анализа).

Визуально достижение точки эквивалентности в реакции можно оценить следующим образом: по исчезновению или появлению окраски титранта или титруемого раствора, например, в перманганатометрии, т. е. при титровании восстановителя раствором KMnO_4 , весь раствор окрашивается в розовый цвет при добавлении одной избыточной капли раствора титранта-перманганата калия (концентрация не менее 0,02 моль/л в точке эквивалентности), по изменению окраски специально добавленного индикатора в области скачка потенциала в точке эквивалентности.

5.3. ИНДИКАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

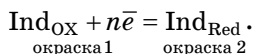
В окислительно-восстановительном титровании используют два вида индикаторов:

- окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы, изменяющие свою окраску в зависимости от вели-

чины окислительно-восстановительного потенциала системы;

- специфические индикаторы.

Редокс-индикаторы — это соединения, в основном слабые органические окислители и восстановители, способные к обратимому окислению и восстановлению. Их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску:



Здесь слева окисленная, а справа восстановленная форма индикатора.

К таким индикаторам относятся, например, дифениламин и его производные. В отличие от кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски редокс-индикаторов очень невелик. Теоретически он оценивается, исходя из уравнения Нернста, и равен:

$$E^{\circ} \pm 0,059/n.$$

Интервал перехода окраски индикатора в редоксиметрии, как в кислотно-основном титровании, должен лежать внутри скачка титрования в области точки эквивалентности.

Специфические индикаторы — это растворы веществ, которые изменяют свою окраску, реагируя с определенным окислителем или восстановителем.

Например, раствор крахмала является специфическим индикатором на свободный иод, так как он образует с иодом комплексное соединение синего цвета. При титровании ионов Fe^{3+} в качестве индикатора используют роданид аммония NH_4SCN . Роданид-ионы SCN^- образуют с ионами Fe^{3+} комплексы $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ и др., окрашенные в интенсивно-красный цвет. Точку эквивалентности определяют по исчезновению этой окраски. Специфические индикаторы применяют только в некоторых окислительно-восстановительных методах.

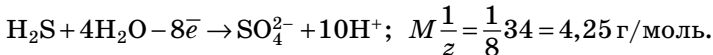
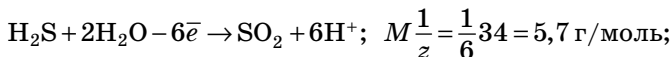
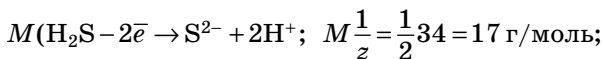
В окислительно-восстановительных методах анализа используют прямое, обратное и косвенное титрование. В расчетах концентраций используются величины молярных

масс эквивалентов $\left(M \left(\frac{1}{z} x \right) \right)$ окислителей и восстановителей.

Молярная масса эквивалента восстановителя или окислителя равна его молярной массе, умноженной на его фактор эквивалентности, т. е. деленной на число электронов (z), отданных восстановителем или принятых окислителем:

$$M \left(\frac{1}{z} \right) = Mf = M \cdot 1/z.$$

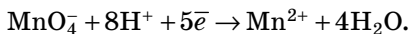
При этом для одного и того же вещества в разных реакциях эта величина может изменяться. Например, молярная масса эквивалента сероводорода как восстановителя в трех приведенных полуреакциях различна:



5.4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА

5.4.1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

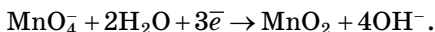
В перманганатометрии стандартным раствором является раствор перманганата калия KMnO_4 . Являясь сильным окислителем, он окисляет многие вещества. При этом окисление можно проводить в кислой, нейтральной и щелочной среде. Окисление перманганатом калия (его восстановление) в кислой среде можно представить следующей полуреакцией:



Молярная масса эквивалента перманганата калия в этом случае:

$$M \frac{1}{z} (\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} M (\text{KMnO}_4) = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

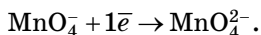
В нейтральной среде окисление перманганатом калия можно описать полуреакцией:



Молярная масса эквивалента перманганата калия в этом случае:

$$M \frac{1}{z}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{3}158 = 52,7 \text{ г/моль}.$$

В щелочной среде окисление перманганатом калия можно описать полуреакцией:



Молярная масса эквивалента перманганата калия в этом случае:

$$M \frac{1}{z}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{1}158 = 158 \text{ г/моль}.$$

Окисление перманганатом калия проводят преимущественно в кислой среде (рис. 4). В этом случае его окисли-

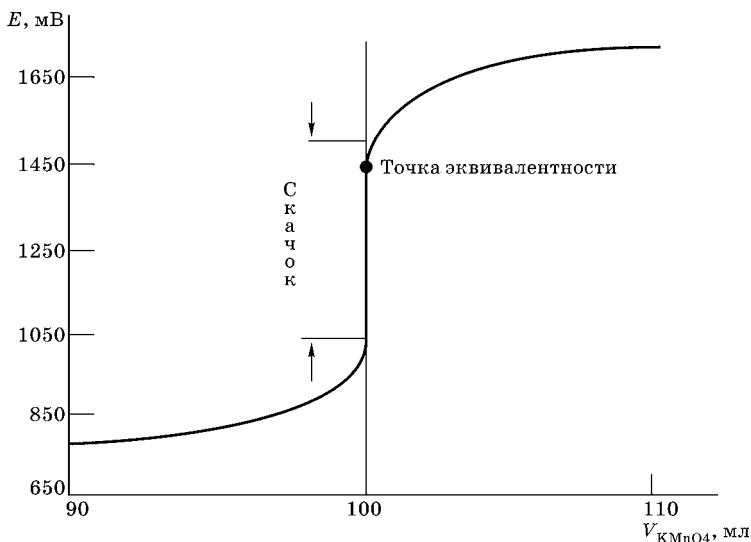


Рис. 4
Кривая титрования 0,1 н раствора Fe^{+2} 0,1 н раствором KMnO_4 в кислой среде

тельная способность значительно выше, чем в нейтральной и щелочной средах. Об этом свидетельствует наибольшее значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (последний образуется именно в кислой среде):

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = +1,51 \text{ В.}$$

В то время, как, например, в нейтральной среде:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^{\circ} = +0,59 \text{ В.}$$

В кислой среде ионы MnO_4^- окрашены в фиолетовый цвет и восстанавливаются до бесцветных катионов Mn^{2+} . Это позволяет устанавливать точку эквивалентности, не используя индикатор. В качестве вещества, обеспечивающего кислую среду, как правило, используется серная кислота.

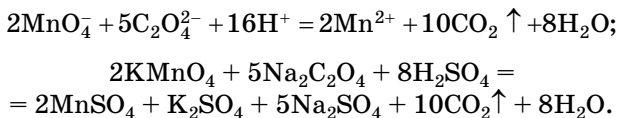
Работая с KMnO_4 в качестве титранта, следует помнить, что он неустойчив и восстанавливается при стоянии, и в процессе приготовления, и при хранении в виде разбавленных растворов (нормальность меньше 0,1 н) вследствие в том числе реакции с водой, катализируемой MnO_2 на свету:



Поэтому всегда готовят его вторичный стандартный раствор по навеске KMnO_4 заранее и выдерживают несколько недель для окончательного протекания всех побочных процессов. Полученный раствор отделяют от образующегося при стоянии осадка MnO_2 фильтрованием. Приготовленный раствор хранят в темной склянке и периодически проверяют его концентрацию. При соблюдении этих условий 0,1 н раствор KMnO_4 устойчив и его концентрация практически не меняется. Более разбавленные растворы KMnO_4 следует готовить из 0,1 н раствора непосредственно перед использованием.

Для стандартизации растворов KMnO_4 используют первичный стандартный раствор оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Реакция их взаимодействия описывается следующим

уравнением, записанным в молекулярно-ионном и молекулярном виде:



Метод перманганатометрии используют для определения восстановителей прямым титрованием их растворов стандартным раствором KMnO_4 в серной кислоте. Титрование проводят добавлением этого раствора к подкисленному раствору анализируемого вещества-восстановителя или наоборот (часто при небольшом нагревании). Пока в титруемом растворе имеется восстановитель, перманганат-анион обесцвечивается. Когда восстановитель полностью прореагирует, избыточная капля раствора KMnO_4 окрасит раствор в розовый цвет. Это свидетельствует о достижении точки эквивалентности.

При титровании раствором KMnO_4 окрашенных растворов появление розовой окраски заметить трудно, поэтому в этом случае для определения точки эквивалентности применяют индикатор — дифениламин. В его присутствии раствор при наличии незначительного избытка KMnO_4 окрашивается в синий цвет.

Прямое титрование раствором KMnO_4 используют для определения многих веществ. Например, различных металлов: Fe, V, Mo, W, Ti, Nb, Sn, Sb и др. в разных объектах (в виде катионов-восстановителей в биологических растворах, кормах, почве и т. п.).

Методом обратного титрования с помощью KMnO_4 можно определять окислители. В этом случае к анализируемому раствору добавляют точно отмеренный избыточный объем стандартного раствора восстановителя, а затем его избыток оттитровывают раствором перманганата калия.

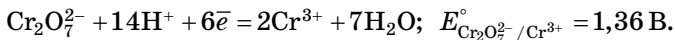
Можно проводить перманганатометрию методом обратного титрования и по-другому. К анализируемому раствору, содержащему восстановители (например, органические

вещества), добавляют в избытке в кислой среде точно измеренный объем KMnO_4 , а непрореагировавший избыток перманганата калия титруют стандартным раствором щавелевой кислоты в соответствии с приведенным выше уравнением реакции. Таким методом находят, например, общую окисляемость воды природного водоема, которая определяется содержанием в ней органических примесей-восстановителей.

В перманганатометрии используют также *косвенное* титрование (метод замещения). Этим методом пользуются при определении катионов, образующих малорастворимые оксалаты со щавелевой кислотой или ее солями, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , и др. Образовавшиеся плохо растворимые вещества отделяют от раствора фильтрованием, растворяют в сильной кислоте (например, H_2SO_4) и выделяющуюся щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровывают раствором KMnO_4 .

5.4.2. ХРОМАТОМЕТРИЯ

В основе метода лежит реакция окисления анализируемого вещества стандартным раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который восстанавливается в кислой среде до иона Cr^{3+} :

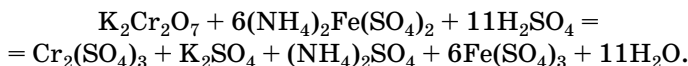


Обычно проводят прямое титрование в среде соляной или концентрированной фосфорной кислоты, используя в качестве индикатора дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при незначительном избытке дихромата калия.

Достоинством метода является то, что готовят первичный стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по точной навеске, поскольку это соединение очень устойчиво.

Механизм реакции с участием ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ очень сложен. Скорость ее зависит от многих факторов. Для некоторых реакций характерна низкая скорость, особенно вблизи точки эквивалентности, что является причиной

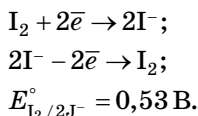
проведения дихроматометрии методом обратного титрования. В этом случае раствор определяемого вещества кипятят с избытком $K_2Cr_2O_7$, который оттитровывают раствором соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. При этом протекает реакция:



Метод дихроматометрии применяют для определения ионов Fe^{2+} в пробе, органических примесей в воде и почве и т. п.

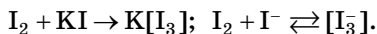
5.4.3. ИОДО- И ИОДИМЕТРИЯ

В основе метода лежит реакция восстановления иода до иодид-ионов (иодометрия) или окисление иодид-ионов до иода (иодиметрия):



Значение окислительно-восстановительного потенциала редокс-системы $I_2 - 2I^-$ занимает промежуточное положение между значениями потенциалов для сильных окислителей и сильных восстановителей. Это указывает на возможность использования метода для определения и тех, и других.

Основным рабочим (стандартным) раствором в иодометрии является раствор иода в 10–15% -ном растворе иодида калия (ввиду малой растворимости иода в воде). При этом образуются комплексные трииодид-ионы, легко диссоциирующие с образованием иода:

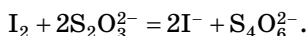
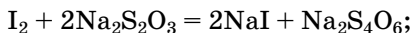


Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $I_3^- - 3I^-$ равен 0,5355 В, т. е. практически равен потенциалу пары $I_2 - 2I^-$.

Титрование иодом можно вести как в кислой, так в щелочной и нейтральной средах в зависимости от природы и свойств восстановителя.

Для определения веществ, легко окисляемых иодом, в иодиметрии используют прямое титрование. В этом случае анализируемый раствор непосредственно титруют стандартным раствором иода в иодиде калия.

Для определения веществ, трудно окисляемых иодом, или если реакция протекает с малой скоростью, применяют метод обратного титрования. Тогда к анализируемому раствору добавляют избыток раствора иода, выдерживают раствор некоторое время в темном месте для завершения реакции, а затем избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, реагирующего с иодом по уравнению реакции с образованием тетраионата натрия:



При титровании иода раствором тиосульфата натрия используют специфический индикатор на иод — крахмал, который прибавляют в самом конце титрования, когда раствор приобретает соломенно-желтую окраску, т. е. иода в растворе остается очень мало. Эта методика объясняется тем, что крахмал может частично восстанавливать некоторые окислители, а его комплекс плохо отдает иод. Крахмал в качестве индикатора применяют только при титровании не нагретых растворов, так как чувствительность реакции образования его комплекса с иодом значительно понижается с увеличением температуры. Важно работать с растворами иода при низкой (комнатной) температуре еще и потому, что иод летуч.

При определении окислителей, имеющих значение окислительно-восстановительного потенциала больше, чем у пары — $\text{I}_3^- - 3\text{I}^-$, применяют косвенное титрование. Для этого в анализируемый раствор добавляют избыток раствора иодида калия. Раствор выдерживают в темном

месте для полного протекания реакции. Выделившийся в результате взаимодействия иодид-ионов I^- с окислителем иод I_2 оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Количество выделившегося в растворе иода эквивалентно количеству анализируемого окислителя. В качестве индикатора используют крахмал, который добавляют в конце титрования.

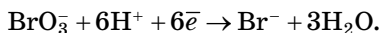
Реакции иода с различными восстановителями обладают высокой чувствительностью, поэтому обычно применяют его 0,02; 0,05 и 0,1 н растворы.

Так как кристаллический иод очень плохо растворим в воде, для приготовления рабочего раствора иода, как отмечалось, используют концентрированный раствор KI (иодида калия обычно берут в три раза больше, чем иода). Иод быстро растворяется в растворе иодида калия и летучесть его в таком растворе значительно меньше, чем в твердом виде. Затем полученный концентрированный раствор разбавляется водой. Точная концентрация (нормальность) приготовленного раствора иода устанавливается по первичному стандартному раствору тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

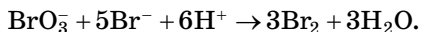
Иодо- и иодиметрическим титрованием определяют содержание железа в цементе, активного хлора в хлорной извести, монохлорамине, а также непредельных кислот в растительных маслах (иодное число).

5.4.4. БРОМАТМЕТРИЯ

В качестве титранта (первичного стандартного раствора) в этих методах используют раствор сильного окислителя бромата калия $KBrO_3$. Реакция титрования бромата калия восстановителей протекает с образованием бромид-ионов (до точки эквивалентности):

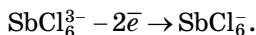


При добавлении лишней капли бромата калия протекает следующая реакция:



Образующийся бром может бромировать органические соединения, например красители: метиловый оранжевый и нейтральный красный (используются в качестве необратимых редокс-индикаторов) или хинолиновый желтый (бромируется обратимо). По исчезновению окраски редокс-индикаторов судят о конце титрования, которое проводят в кислой среде при $\text{pH} = 1$. Достоинством метода является устойчивость и высокая степень чистоты бромата калия.

Методом броматометрии определяют, например, олово или сурьму в растворе. В последнем случае протекает следующая полуреакция:



Метод броматометрии применяют также для определения мышьяка, железа и органических соединений. Причем скорость реакции увеличивается в присутствии солей ртути (II).

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ)

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

Комплексометрическое титрование входит в группу методов титриметрического количественного анализа.

Комплексометрия — титриметрический метод анализа, основанный на реакциях образования растворимых комплексов.

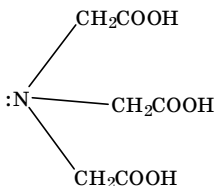
Комплексы — сложные составные соединения, образованные за счет донорно-акцепторных связей.

Комплексообразователь — атом или ион (обычно металла), расположенный в центре комплекса.

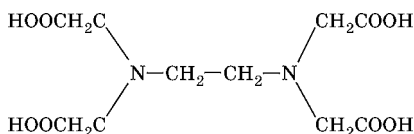
Лиганды — молекулы или ионы, координированные вокруг комплексообразователя (связанные с ним одной связью — монодентатные, или несколькими связями — полидентатные).

Особенностью комплексонометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней используются специфические соединения — комплексоны, образующие с определяемыми катионами металлов так называемые хелаты (5- и 6-членные циклы), как правило, являющиеся внутримолекулярными соединениями. Комплексоны относятся к группе аминокислотных кислот. Примерами таких соединений являются:

Комплексон I
(нитрилотриуксусная кислота)



Комплексон II
(этилендиаминтетрауксусная кислота — ЭДТУ)

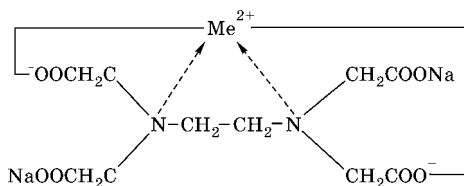


ЭДТУ плохо растворим в воде, поэтому обычно в аналитической практике используют ее динатриевую соль, которую называют комплексоном III.

Комплексон III

(этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль — ЭДТА, техническое название Трилон Б).

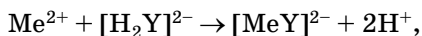
Его комплекс с катионом двухвалентного металла приведен на рисунке.



ЭДТА образует с катионами многих металлов прочные растворимые в воде комплексные соединения, где металл, его катион связывается двумя координационными — донорно-акцепторными связями с атомами азота комплек-

сона (пунктирные линии со стрелками на рисунке) и двумя ионными связями (сплошные линии) с его карбоксильными группами, замещая два катиона водорода. В результате фактор эквивалентности ЭДТА равен 1/2.

ЭДТА используется для определения таких катионов металлов, как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др. При их титровании протекает следующая реакция:



где $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ — условное обозначение аниона ЭДТА в растворе. Его молекула условно записывается как $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$.

Как следует из уравнения, в результате протекания реакции катиона металла с ЭДТА происходит выделение катионов водорода, т. е. подкисление среды, что смещает ее равновесие влево. Поэтому, чтобы довести реакцию до конца (сдвинуть равновесие вправо), необходимо создавать щелочную среду.

6.2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

В процессе комплексометрического титрования происходит связывание свободного катиона металла в комплекс. В результате его концентрация в растворе снижается. Исследуя зависимость от количества (конкретно от объема) добавленного титранта этой концентрации, точнее рМ:

$$\text{pM} = -\lg[\text{Me}^{n+}],$$

можно построить кривую титрования (рис. 5).

Вид этой кривой существенно зависит от кислотности среды. Только в щелочной среде наблюдается отчетливый скачок рМ в точке эквивалентности — ТЭ, т. е. равновесие приведенной выше реакции прак-

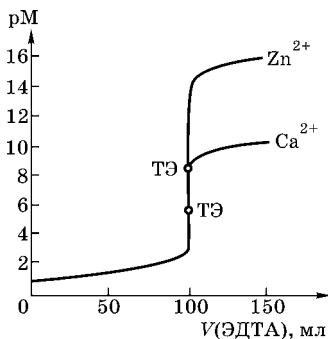


Рис. 5
Кривые комплексометрического титрования

тически полностью сдвигается вправо. Определив из графика (опустив перпендикуляр из точки эквивалентности ТЭ на ось абсцисс) объем титранта в этой точке, можно осуществлять количественные расчеты, а по диапазону скачка рМ подбирать индикаторы.

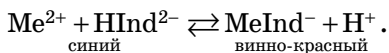
6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Точку эквивалентности в комплексометрии можно определять различными способами. В частности, ее можно определять физико-химическими методами (спектрофотометрическим, амперометрическим, потенциометрическим). В этих случаях строят кривую титрования и определяют по ней объем титранта, пошедший на титрование.

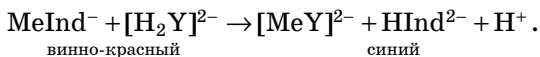
Так как при взаимодействии определяемого катиона с комплексомом происходит выделение ионов H^+ в количестве, эквивалентном катионам металла (реакцию см. выше), то, определив концентрацию ионов H^+ в растворе алкалиметрически, получают аналогичную величину для определяемого катиона. В этом случае используют кислотно-основные индикаторы.

Если катионы металлов являются окислителями или восстановителями, активность которых изменяется после связывания в комплекс, то их можно определять с помощью окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрии) с использованием редокс-индикаторов.

Основная регистрация точки эквивалентности в методе комплексометрии осуществляется с помощью так называемых металл-индикаторов. Это органические красители, образующие с катионами металлов окрашенные комплексные соединения, приводящие к изменению окраски раствора, например:



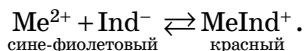
Образующиеся комплексы менее устойчивы, чем комплексы тех же катионов с ЭДТА. Поэтому в конце титрования раствором ЭДТА происходит их разрушение (связывание ионов металла комплексоном) с выделением свободного индикатора, имеющего иную окраску, чем комплекс металла с индикатором:



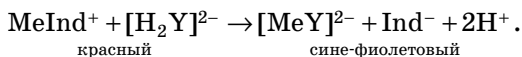
Например, в приведенной реакции в качестве индикатора использован Хромоген черный (Эриохром черный Т). Анион этого красителя HInd^{2-} в щелочной среде имеет синюю окраску. С катионами металлов он образует комплексные соединения винно-красного цвета. При титровании ЭДТА этот комплекс разрушается, так как ионы металла связываются с ЭДТА в более прочный комплекс, а анионы индикатора (HInd^{2-}) накапливаются в растворе, придавая ему синюю окраску.

Для нейтрализации выделяющихся ионов водорода в этом случае используется слабощелочная среда. Она создается аммонийной буферной системой, состоящей из NH_4OH и NH_4Cl ($\text{pH} = 8-10$).

Еще одним часто используемым металлохромным индикатором является мурексид — аммонийная соль пурпуровой кислоты. Его анион Ind^- вступает в реакцию с катионами металлов с образованием ярко окрашенных красных комплексов:



Эти комплексы менее устойчивы, чем комплексы с ЭДТА, поэтому при титровании в точке эквивалентности катионы Me^{2+} связываются с ЭДТА, а анионы индикатора появляются в растворе, сообщая ему сине-фиолетовую окраску:



Мурексид используется для определения ионов кальция, никеля и меди. В частности, определение кальция (на фоне магния, образующего в этих условиях осадок) проводят при $pH = 12$, т. е. в сильно щелочной среде (например, с использованием $NaOH$). Отметим, что комплексы мурексида с ионами бария и магния неустойчивы.

В комплексометрии используют и другие индикаторы: пирокатехиновый фиолетовый, ксиленовый оранжевый, кислотный хром синий и др.

6.4. МЕТОДЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В комплексометрии используют прямое, обратное и косвенное титрование, называемое заместительным титрованием (титрование заместителя).

Наиболее часто используют прямое титрование, особенно в тех случаях, когда известен индикатор с четким переходом окраски в конечной точке. Так, например, катионы магния, бария, стронция, кальция и цинка и другие могут быть определены с помощью ЭДТА в присутствии индикатора мурексида. Титрование проводят в слабощелочной среде, создаваемой аммонийной буферной смесью.

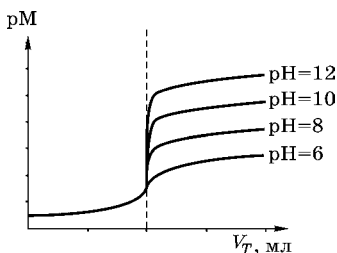


Рис. 6
Кривая титрования Ca^{2+}
раствором ЭДТА при
различных значениях pH

Прямое титрование проводится при определенном значении pH . В кислой среде можно титровать ограниченное число катионов, например катионы алюминия и железа (III). Здесь они образуют с комплексоном более прочные комплексы.

Однако большинство катионов в кислой среде образуют неустойчивые комплексы.

ные соединения. Поэтому титрование их растворов проводят в щелочной среде ($\text{pH} = 8\text{--}12$, рис. 6). Для ее создания используют растворы щелочей или основные буферы, например аммонийную буферную систему.

Обратное титрование, основанное на добавлении избыточного количества ЭДТА и последующего титрования этого избытка, применяется в тех случаях, когда образование комплекса катиона металла с ЭДТА происходит медленно или нет подходящего индикатора для определения конечной точки титрования. В частности, его проводят в том случае, когда для определяемого катиона металла неизвестен индикатор с четким переходом окраски в точке эквивалентности. В этом случае добавленный избыток комплексона титруют стандартным раствором какой-либо соли, например магния.

Метод заместительного (косвенного) титрования применяют для определения ионов, образующих более устойчивые комплексы с ЭДТА, чем катионы других металлов, например магния. Поэтому, если в раствор комплекса магния с ЭДТА добавить катион определяемого металла (например, кальция), произойдет распад первого и образование второго комплекса, т. е. в следующей реакции будет наблюдаться смещение равновесия вправо:



Выделившиеся ионы Mg^{2+} титруют раствором ЭДТА в присутствии хромогена черного.

6.5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА

Комплексометрия широко используется в практике медико-биологического, зоотехнического и санитарно-гигиенического анализа. Она применима для определения содержания многих элементов в биологических тканях, биологических жидкостях, кормах и воде. Этот метод (в сочетании с другими методами аналитической химии) позволяет судить о степени экологической загрязненности

окружающей среды металлами и их соединениями в виде отходов промышленного производства (анализ почвы, сточных вод).

Он используется также для санитарно-гигиенической оценки воды, в частности для определения ее жесткости. Формула расчета жесткости воды методом прямого титрования следующая:

$$\text{Ж} = \frac{C\left(\frac{1}{z}\right)_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л.}$$

Заметим, что некоторые комплексоны используются в качестве антикоагулянтов крови, а также как antidotes при отравлении тяжелыми металлами.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

7.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

Гравиметрия основана на определении веществ путем взвешивания.

Гравиметрические (весовые) методы анализа заключаются в точном измерении массы определяемого компонента, как правило получаемого (выделяемого) из исходного вещества в виде соединения известного химического состава. В основе гравиметрического анализа лежат законы постоянства состава вещества и сохранения его массы.

Закон постоянства состава (Пруст):

Соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, есть величина постоянная, не зависящая от способа его получения.

Закон сохранения массы вещества (Ломоносов):

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе продуктов реакции.

В гравиметрическом анализе применяют три группы методов выделения компонента: извлечения, отгонки и осаждения.

Метод извлечения основан на извлечении из исследуемого вещества или смеси веществ определяемого компонента в свободном виде, который затем точно взвешивают. Так, при определении золы в твердом топливе сжигают его определенное количество, конкретно органический компонент. В результате получают и взвешивают минеральный компонент — золу, а далее вычисляют ее массовую долю во взятом образце топлива.

Метод отгонки основан на полном удалении определяемого компонента в виде летучего соединения и взве-

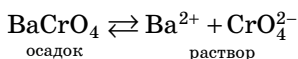
шивании остатка. Вычитание из исходной массы остатка и дает искомый компонент. Этим методом определяют, например, кристаллизационную воду в кристаллогидратах, влажность материалов, потери при прокаливании и др.

Метод осаждения основан на количественном осаждении искомого иона из раствора в виде малорастворимого соединения определенного химического состава. Его произведение растворимости не должно превышать 10^{-8} .

Произведение растворимости (ПР) — это произведение концентраций (активностей) ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции образования осадка.

Величина ПР конкретного соединения постоянна для данного растворителя, температуры, давления, и ее можно найти в справочных таблицах.

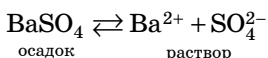
Например, для равновесной системы



ПР будет равно

$$\text{BaCrO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-10}.$$

Для равновесной системы



ПР равно

$$\text{BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-10}.$$

Рассмотрим метод осаждения подробно, как наиболее распространенный и значимый.

7.2.

ОПЕРАЦИИ МЕТОДА ОСАЖДЕНИЯ

Гравиметрическое определение методом осаждения состоит из нескольких операций:

- 1) отбор пробы, ее подготовка к анализу;
- 2) взятие навески пробы и ее растворение;
- 3) осаждение требуемого вещества в виде малорастворимого соединения (осаждаемой формы);

- 4) отделение осадка, обычно фильтрованием, и промывание;
- 5) высушивание и прокаливание, в частности превращение осадка в гравиметрическую форму;
- 6) взвешивание и расчет.

7.2.1. ОТБОР ПРОБЫ И ЕЕ ПОДГОТОВКА

Принцип отбора: средняя проба должна быть составлена из максимального числа мелких проб, взятых в разных частях объекта. Правила отбора проб регламентируются ГОСТами. Важно знать, что хороший анализ плохо отобранных проб дает неправильный результат.

Подготовка заключается в измельчении пробы, перемешивании и уменьшении методом квартования. Суть его в равномерном размещении пробы на квадратной площадке, разделенной на 4 равных квадрата и объединении двух противоположных (остальные отбрасываются). Так ее последовательно доводят до разумной массы (обычно порядка 100–300 г). Стадией подготовки пробы к анализу часто является очистка, обычно методом перекристаллизации (растворение, фильтрация, осаждение с отделением осадка, его промывка и сушка).

7.2.2. ВЗЯТИЕ НАВЕСКИ И ЕЕ РАСТВОРЕНИЕ

Очевидно, что чем больше взятая навеска, тем выше точность взвешивания. Но есть разумные пределы, связанные с трудностями в работе с очень большими пробами. Поэтому установлены оптимальные количества: 0,5–0,6 г для кристаллических веществ и 0,1–0,3 г для аморфных (1–2 г для метода отгонки).

Для перевода пробы в раствор требуется определить растворитель. Это делается либо методом подбора, либо по таблицам растворимости (анализ литературы). При подготовке водного раствора вещество обычно растворяют в 100–150 мл дистиллированной воды, если необходимо, то при нагревании (не допускать кипения и испарения воды!).

Если для растворения нужна кислота, то требуемое ее количество рассчитывают по уравнению реакции с анализируемым веществом.

Принцип: для растворения выбирают кислоты, не дающие побочных реакций (осадки, газы) и легко удаляемые (летучие).

После растворения необходима подготовка раствора к осаждению, заключающаяся в нейтрализации избытка кислоты, упаривании, если требуется — удалении мешающих ионов.

В практике химического анализа часто требуется разрушение пробы органического вещества или минерализация.

Минерализация — разрушение органического вещества окислением (часто сжиганием) для выделения неорганического компонента.

Минерализацию проводят *сухими* или *мокрыми* способами.

Сухие способы:

- 1) прокалывание на воздухе (муфельная печь 500–550°C);
- 2) сжигание в токе кислорода;
- 3) окисление в закрытом сосуде (автоклавная бомба) в присутствии кислорода под давлением;
- 4) сплавление со щелочами;
- 5) окисление пероксидами.

Мокрые способы:

- 1) обработка концентрированной серной кислотой при нагревании (по Кьельдалю);
- 2) обработка в запаянной пробирке дымящей азотной кислотой при нагревании (по Кариусу);
- 3) окисление сильными окислителями (KMnO_4 и др.).

7.2.3.

ОСАЖДЕНИЕ

Для образования требуемого малорастворимого осадка (минимальное ПР) необходимо правильно выбрать осадитель. При этом руководствуются следующими принципами.

1. Осадок должен легко отделяться на фильтре и хорошо отмываться от примесей, т. е. быть крупнокристаллическим.

2. При прокаливании он должен полностью превращаться в весовую или гравиметрическую форму. При этом желательно, чтобы весовая форма имела максимально большую молекулярную массу.

3. Он не должен изменяться на воздухе.

4. Осадитель должен легко удаляться, т. е. по возможности быть летучим.

5. Он должен являться селективным (осаждать только требуемый компонент).

После образования осадка проводят пробу на полноту осаждения (к порции маточного раствора добавляют несколько капель осадителя).

Для реализации первого принципа при осаждении кристаллических веществ их осаждают из относительно разбавленных растворов при нагревании, медленно при перемешивании добавляя осадитель и оставляя осадок на некоторое время «созревать» (мелкие кристаллы растворяются, переходя в крупные). В случае аморфных осадков, чтобы избежать их перехода в раствор (пептизации), как правило, действуют наоборот. Осаждают из концентрированных нагретых растворов, быстро добавляя концентрированный горячий осадитель, содержащий коагулянт (электролит), и сразу проводят отделение осадка (фильтрование).

Для расчета необходимого количества осадителя пользуются уравнением реакции. При этом берут некоторый (обычно полуторный) его избыток, если он не дает побочных реакций.

Второй принцип реализуется с учетом следующих понятий.

Гравиметрическая форма — соединение, в виде которого происходит взвешивание определяемого компонента.

Осаждаемая форма — соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора.

Например, при гравиметрическом определении иона железа Fe^{3+} его осаждают из раствора в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — это осаждаемая форма, а при прокаливании этого осадка образуется оксид железа (III) Fe_2O_3 — это гравиметрическая форма.

Если осадок при прокаливании не изменяет свой состав, то осаждаемая и гравиметрическая формы совпадают.

В гравиметрии к осаждаемой форме предъявляют ряд довольно жестких требований.

1. Осадок должен быть практически нерастворим, т. е. его произведение растворимости не должно быть больше 10^{-8} . Определяемый компонент должен выделяться в осадок практически полностью, т. е. его концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-16} моль/л. Осаждение считается количественным, когда остаточное содержание определяемого вещества ниже точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г).

2. Как уже отмечалось, осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания, и по возможности быть крупнокристаллическим (если он кристаллический) или хорошо скоагулированным («створоженным», если он аморфный). Важно, чтобы он был однородным по размеру частиц (дисперсности).

3. Осадок не должен содержать посторонних примесей.

К гравиметрической форме также предъявляют определенные требования.

1. Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава, т. е. иметь определенную химическую формулу.

2. Она должна быть химически устойчива.

3. Для снижения относительной погрешности при определении нужного компонента желательно, чтобы значение гравиметрического фактора было как можно меньше, т. е., как отмечалось выше, молекулярная масса гравиметрической формы должна быть больше.

Гравиметрический фактор (F), или аналитический множитель, — это отношение молярной массы определя-

емого компонента к молярной массе его гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции ее образования (a и b).

$$F = \frac{aM_{\text{определяемого вещества}}}{bM_{\text{гравиметрической формы}}}.$$

Рассчитаем значение гравиметрического фактора для иона Fe^{3+} , получаемого в виде оксида железа (III).

$$F_{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{111,694}{159,692} = 0,6994.$$

Часто величину гравиметрического фактора берут из справочных таблиц.

7.2.4.

ФИЛЬТРОВАНИЕ И ПРОМЫВКА

Для отделения осадка от маточного раствора используют декантацию этого раствора, если осадок плотный (для этого можно применять центрифугирование), но чаще проводят фильтрование (филтрацию). Для этой операции используют либо стеклянные, либо бумажные фильтры с требуемым размером пор. При этом бумажный фильтр должен быть беззольным, т. е. не давать остатка после сжигания (см. выше минерализацию), а осаждаемая форма не должна реагировать с углеродом, CO , CO_2 и т. п. (если этого не требуется).

Для ускорения филтрации, особенно в случае аморфных осадков, ее часто проводят под вакуумом.

Многие вещества при осаждении часто захватывают из раствора примеси. Это может происходить следующими способами.

Окклюзия — захват примесей внутрь кристаллов (обычно это взвешенные в растворе вещества, на поверхности которых происходит кристаллизация). Отделение примесей возможно только путем перекристаллизации осадка.

Изоморфное осаждение — образование смешанных кристаллов из основного и примесного ионов. Обычно это наблюдается у близких по размеру ионов. Очистка возможна только перекристаллизацией с последующим отделением примесей.

Образование химических соединений (очистка перекристаллизацией с отделением примеси).

Адсорбция — осаждение на поверхности осадка. Очистка промывкой (с осадителем).

Промывание осадка может сопровождаться его частичным растворением. Поэтому ее проводят с добавлением осадителя к промывочной жидкости. При этом промывание осуществляют либо сразу после осаждения (аморфные осадки), либо после созревания (кристаллические осадки) многократно (4–5 раз) малыми порциями. После промывки в промывной жидкости проводят пробу на полноту осаждения (см. выше). Иногда в осадке требуется провести пробу на полноту удаления примесей.

7.2.5.

ВЫСУШИВАНИЕ И ПРОКАЛИВАНИЕ

Высушивание осадка осуществляют при низкой температуре (с фильтром или без него) или при небольшом нагревании для удаления воды (или другого растворителя). Обычно сушат 20–30 мин при 90–105°C (в зависимости от природы осадка) в сушильном шкафу, а до комнатной температуры его охлаждают в специальном сосуде (эксикаторе) над осушителем (MgSO_4 , CaCl_2 и др.).

Прокаливание можно осуществлять с фильтром (бумажным после озоления, если нет побочных реакций) или осадка после отделения (как правило, со стеклянного фильтра). Его проводят 20–30 мин до постоянной массы (охлаждая в эксикаторе, см. выше) в муфельной печи при высокой температуре (как правило, при 600–500° в зависимости от природы вещества). При этом часто происходит превращение осадка в гравиметрическую форму.

7.2.6. ВЗВЕШИВАНИЕ И РАСЧЕТ

По массе прокаленного остатка определяют содержание искомого компонента в исследуемом образце.

Массу определяемого вещества m (г) при анализе методом осаждения рассчитывают по формуле

$$m = m_{\text{гф}} \cdot F,$$

где $m_{\text{гф}}$ — масса гравиметрической формы; F — гравиметрический фактор.

Массовую долю определяемого вещества в образце (ω , %) определяют по формуле

$$\omega = \frac{m}{m_{\text{навески}}} \cdot 100\%,$$

где m — масса определяемого вещества, г; $m_{\text{навески}}$ — масса взвешенного исходного образца анализируемого вещества, г.

Следует отметить, что точность гравиметрического анализа не велика. Обычно она не превышает 1%. Ошибка набегает на каждой операции анализа, а устраняется только повторным его проведением.

7.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА

Гравиметрическим методом можно определять большинство простых и сложных веществ, а также неорганических катионов, анионов. Для их осаждения применяют неорганические и органические реагенты. Так, водный раствор аммиака применяют в качестве осадителя (для образования нерастворимых гидроксидов) при определении целого ряда соединений Al (III), Fe (III), Sc (III), Sn (IV) и др.

8-Оксихинолин используют для определения Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Mn, Pd, Al и др. Органические реагенты, как правило, более селективны. Осадки соединений с органическими лигандами легко фильтруются и очищаются при промывании. Гравиметрические факторы обычно малы,

поскольку органические молекулы имеют большую молекулярную массу. Эти осадки обычно негигроскопичны. Наиболее эффективны хелатообразующие реагенты. Подбирая условия анализа, можно добиться высокой селективности методов осаждения с применением органических осадителей.

7.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

В этом случае нужно предварительно высушить вещества (на воздухе или в эксикаторе) до постоянной массы. Далее важно провести отгонку воды без разложения веществ при нагревании. Температура зависит от их устойчивости. В частности, для следующих веществ она равна:

- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 110–112°C;
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 120–125°C;
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 300°C.

7.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВЕЩЕСТВ

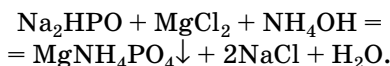
В этом случае берут определенную массу вещества (2–5 г) и сушат до постоянной массы. Температура сушки зависит от его природы:

- суперфосфат — 100–102°C;
- известняк — 100–105°C;
- натриевая или калийная селитра — 105–120°C;
- аммонийная селитра — менее 100°C;
- мочеви́на — 65–70°C;
- сено и солома — 100–105°C.

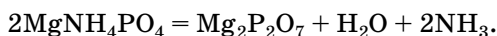
7.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Рассмотрим пример определения и расчета массовой доли фосфора в виде оксида фосфора (V) в фосфорном удобрении по результатам гравиметрического анализа методом осаждения. Если в составе фосфорного удобрения на-

ходится гидрофосфат натрия, то реакция осаждения фосфат-аниона в виде магниевой соли следующая:



При прокаливании осадка из осаждаемой формы образуется гравиметрическая форма по реакции



Пусть для анализа взято 0,5075 г фосфорсодержащего удобрения. Фосфат осаждаем из водного раствора, добавляя по каплям водный раствор хлорида магния. Осадок отделяем на фильтре, промываем (водой с осадителем), сушим и прокаливаем. Гравиметрическую форму получаем в виде пиррофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Пусть ее масса равна 0,1914 г. Найдем массовую долю P_2O_5 в удобрении.

Сначала рассчитаем гравиметрический фактор:

$$F_{\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 141,94 / 222,57 = 0,6377.$$

Далее определим массу оксида фосфора (V):

$$m_{\text{P}_2\text{O}_5} = m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot F_{\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,1914 \cdot 0,6377 = 0,1221 \text{ г}.$$

И, наконец, рассчитаем массовую долю оксида фосфора (V) в фосфорном удобрении:

$$\omega_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{m_{\text{P}_2\text{O}_5}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100\% = \frac{0,1221}{0,5075} \cdot 100\% = 24,05\%.$$

ЭКСТРАКЦИЯ

8.1.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

Экстракция — физико-химический метод перевода вещества из одной фазы в другую, используемый для его выделения, разделения и концентрирования.

Обычно эти две фазы представляют собой несмешивающиеся жидкости, например воду и органический растворитель. В этом случае экстракцией называется перевод вещества из воды в органику, а реэкстракцией — наоборот.

Часто для экстрагирования используют дополнительные вещества, образующие с требуемым химические соединения (комплексы, соли) или молекулярные ассоциаты.

Экстрагент — вещество, образующее с данным экстрагируемым соединением.

Экстрагенты бывают:

- кислотными (катионообменными: карбоновые, фосфорные или сульфокислоты), в том числе комплексообразующими;
- основными (анионообменными — пр. органические амины);
- нейтральными (пр. эфиры, кетоны, сульфиды, фосфаты).

Разбавитель — вещество, применяемое для улучшения свойств экстрагента. Обычно это инертный органический растворитель. Он должен заметно отличаться по плотности от воды, плохо в ней растворяться и, естественно, являться относительно дешевым и нетоксичным. Час-

то в качестве разбавителей используют хлороформ, четыреххлористый углерод, реже толуол, бензол, гексан и др.

Экстракт — органическая фаза, отделенная от водной, содержащая экстрагируемое соединение.

При проведении экстракции пользуются следующими принципами.

1. Экстракция возможна только тогда, когда растворимость вещества в органике выше, чем в воде.

Правила:

1) чем ниже полярность (гидрофильность) и выше неполярность (гидрофобность) вещества, тем больше его извлечение;

2) чем больше размер экстрагируемого соединения, тем выше его извлечение.

2. Для перевода ионов в органическую среду необходимо нейтрализовать их заряд.

Правила:

1) чем меньше заряд иона и больше его размер, тем выше извлечение;

2) чем больше устойчивость экстрагируемого соединения, тем выше извлечение.

Константа распределения — это отношение активности вещества в органическом растворителе к его активности в воде:

$$K_D = \frac{a_{\text{орг}}}{a_{\text{вод}}}$$

В частном случае, если обе фазы — насыщенные растворы, содержащие одну и ту же форму экстрагируемого вещества, эта константа равна отношению его растворимостей в органической и водной фазах.

$$K_D = s_{\text{орг}}/s_{\text{вод}}$$

Но если вещество присутствует в этих фазах в разных формах, то используют *коэффициент распределения* — отношение концентрации в органике к концентрации в воде.

$$D = C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}}$$

Значение этого коэффициента зависит от природы растворителей (но не от их объемов!), условий экстракции (температура, рН и др.) и от формы, в которой экстрагируют вещество.

Часто в расчетах используют степень извлечения вещества.

Степень извлечения — отношение количества вещества в экстрагируемой фазе к общему его количеству. В наиболее распространенном случае (вода — органика) это:

$$R = v_{\text{орг}} / (v_{\text{орг}} + v_{\text{вод}}).$$

Следует отметить, что степень извлечения вещества, в отличие от коэффициента его распределения, зависит от объемов взятых растворителей, т. е. чем больше объем органической фазы, тем выше извлечение.

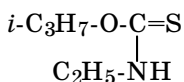
Экстракцию можно проводить однократно; периодическим способом, т. е. многократно небольшими порциями экстрагента; и непрерывно, когда одна из фаз, обычно органическая, проточная (иногда используют противоток).

Экстракция, как правило, протекает с высокой скоростью (время в пределах минуты) и, тем не менее, ее скорость зависит от скорости самого медленного процесса — образования экстрагируемой формы вещества или ее массопереноса (перехода из одной фазы в другую).

8.2. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА

Такие элементы, как Cu, Ni, Co, Hg, Pb и др., можно извлекать из воды с использованием в качестве комплексообразующих экстрагентов серосодержащие вещества: дитизон, дитиокарбаматы и др. Эти металлы легко отделять от Mg, Al, редкоземельных элементов, которые не образуют с производными серы комплексов. При этом можно использовать как индивидуальные, так и групповые реагенты.

В частности, индивидуальным экстрагентом для серебра является О-изопропил-N-этилтиокарбаминат:

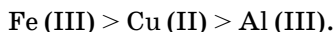


Его раствор в хлороформе за одну экстракцию извлекает до 99,9% серебра на фоне других металлов, которые остаются в воде (Al, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Fe, Pb и т. д.).

Часто для извлечения металлов используют 8-оксихинолин, дикетоны, ацетилацетон и другие органические доноры электронов.

Для увеличения полноты разделения элементов удобно изменять их степень окисления. Например, железо (III) хорошо экстрагируется в виде комплексов из кислых водных растворов, в отличие от железа (II), которое образует либо неэкстрагируемые комплексы, либо экстрагируемые в щелочной области pH.

Еще раз следует обратить внимание на то, что чем выше прочность комплекса (при прочих равных), тем выше степень его отделения. Например, при использовании в качестве экстрагента купферона устойчивость комплексов с катионами металлов и, следовательно, степень их извлечения изменяется следующим образом:



ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

9.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Хроматография — это физико-химический метод разделения, а также качественного и количественного анализа сложных смесей, основанный на процессах сорбции и десорбции, в результате которых компоненты смеси различаются скоростью движения в двухфазной системе. Этот метод создал в XIX в. русский ученый М. С. Цвет.

Носителем в хроматографии называется растворитель анализируемых веществ.

Он осуществляет их перенос в хроматографической системе — колонке или тонком слое. Кроме способности растворять компоненты смеси, его важнейшим свойством является инертность, т. е. отсутствие химического взаимодействия с анализируемыми веществами и сорбентом. В анализе газов носители — это азот, инертные или другие газы.

В случае жидкостей или твердых веществ носители для полярных соединений — это полярные растворители (менее полярные по сравнению с сорбентом), а для неполярных — неполярные (более полярные по сравнению с сорбентом). Наиболее распространенные носители: спирты, эфиры, кетоны, хлороформ, вода или их смеси.

Сорбентом называется вещество, обладающее способностью связывать анализируемые соединения.

Как правило, оно имеет развитую поверхность, т. е. является пористым.

Адсорбция — связывание веществ на поверхности сорбента.

Абсорбция — связывание веществ в объеме сорбента.

Коэффициент распределения вещества — это отношение концентрации этого вещества на сорбенте ($C_{\text{неподв}}$) к его концентрации в составе носителя ($C_{\text{подв}}$):

$$K_{\text{распр}} = C_{\text{неподв}}/C_{\text{подв}}$$

Он характеризует степень связывания анализируемого вещества с сорбентом.

Связывание анализируемых веществ с сорбентом может осуществляться следующим образом:

- посредством чисто механических явлений (пр. проникновение частиц в поры сорбента);
- за счет физико-химических процессов (пр. растворение в поверхностном слое сорбента, снижение его поверхностной энергии);
- путем образования химических связей (ионных, ковалентных, в том числе донорно-акцепторных).

Известно несколько способов классификации хроматографических методов.

В зависимости от агрегатного состояния носителя (газ или жидкость) и сорбента (твердый или жидкость) существует газожидкостная, газоадсорбционная, жидкостно-жидкостная и жидкостно-адсорбционная хроматография.

В зависимости от механизма, лежащего в основе разделения смесей, различают адсорбционную, ионообменную, распределительную, комплексобразовательную, осадительную, окислительно-восстановительную, гельпроницающую и аффинную хроматографию.

По способу проведения хроматография делится на колоночную и плоскостную. К последней относятся бумажная и тонкослойная хроматография.

По варианту выполнения существует проявительная, фронтальная и вытеснительная хроматография.

По цели анализа отличают препаративную (разделение веществ) и аналитическую хроматографию (качественный и количественный анализ).

9.2. ПРИНЦИПЫ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

9.2.1. КОЛОНОЧНЫЙ ВАРИАНТ ХРОМАТОГРАФИИ

Через слой сорбента, помещенный в колонку, пропускают носитель, содержащий в своем составе компоненты анализируемой смеси (табл. 5). Компонент А, который связывается с сорбентом сильнее (больше $K_{\text{распр}}$), удерживается в начале колонки, в ее первой части, а компонент В, который связывается слабее (меньше $K_{\text{распр}}$), проходит дальше. В результате происходит их разделение.

В том случае, когда носитель продолжает поступать в хроматографическую колонку, оба компонента смеси осуществляют движение по ней (в результате чередующихся процессов сорбции и десорбции) с разными скоростями: А — медленнее, В — быстрее. Он первым выходит из колонки и попадает в анализатор (спектрофотометр или др.), который посылает сигнал на самописец. Следующим выходит компонент А, давая свой сигнал. В результате на ленте самописца появляется запись, называемая хроматограммой (рис. 7).

По хроматограмме можно осуществлять качественный и количественный анализ смеси. Качественное различие двух компонентов связано с различным временем их нахождения на колонке, т. е. временем (соответствующим расстоянию на хроматограмме — см. рис. 7) от момента впуска смеси (τ_0) до момента выхода пика данного компонента (τ_A, τ_B). Если для данной хроматографической ко-

Таблица 5

**Разделение смеси двух веществ
на хроматографической колонке**

	I зона	II зона	III зона
А, В→	А, А, А, А, А, А, В	А, А, В, А, В, В, А, В	А, В, В, В, В, В, В
впуск	$K(A) > K(B)$	$K(A) \approx K(B)$	$K(A) < K(B)$

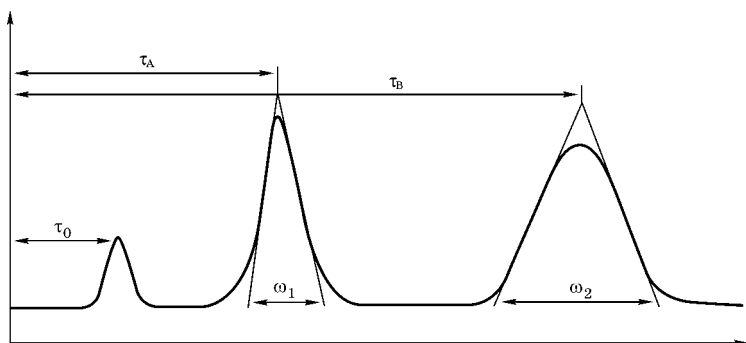


Рис. 7
Хроматограмма, записанная на ленточном
самописце хроматографа

лонки существует (подготовлена заранее) таблица таких времен для разных соединений, то по ней и осуществляют качественное определение компонентов анализируемой смеси.

Количественный анализ проводят путем сравнения площади пиков компонентов смеси со стандартом (пиком определенного количества стандартного вещества, пропущенного через колонку).

Если таких данных нет, то анализ осуществляют следующим методом.

МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Сначала через хроматографическую колонку пропускают анализируемую смесь и записывают ее хроматограмму. Далее в отдельную порцию этой смеси добавляют предполагаемое соединение (обычно различные соединения по очереди) и вновь пропускают ее через колонку. Сравнивая первую и вторую хроматограммы можно установить следующее:

1) пик нового соединения вышел в отдельном месте, следовательно, его не было в составе нашей смеси;

2) новый пик не появился, но увеличился (по высоте и площади) один из ранее полученных пиков, следовательно,

этот пик на хроматограмме нашей смеси и соответствует добавленному соединению.

Этим методом можно осуществлять не только качественный, но и количественный анализ смесей. Для этого надо вводить третий компонент в строго определенном количестве. Тогда, зная это количество (пр. массу в граммах) и площадь пика этого соединения, можно по площадям пиков всех остальных компонентов рассчитать их количества в анализируемой смеси, ее введенной в колонку порции. Более строго такой способ расчета при использовании для регистрации спектрофотометрии описан в главе «Оптические методы анализа».

9.2.2. ПЛОСКОСТНОЙ ВАРИАНТ ХРОМАТОГРАФИИ

В этом варианте сорбент (оксид алюминия, силикагель, стеклянный или керамический порошок и др.) либо наносится в виде тонкого слоя на инертную поверхность (пр. стекло, алюминиевую фольгу), либо сорбентом является бумага (пр. специальная для хроматографии) и влага в ее составе.

Предварительно на пластинку с сорбентом (или бумагу) на ее нижнюю часть наносят линию старта, на которую помещают каплю раствора анализируемой смеси (А и В), а рядом — предполагаемые компоненты (А, В, рис. 8а). На верхнюю часть пластинки (бумаги) наносится линия финиша.

Далее (восходящий вариант) нижнюю часть пластинки или бумаги помещают в растворитель (носитель), чтобы его поверхность была ниже линии старта, и ждут когда его фронт (влажный слой) достигнет линии финиша. Потом пластинку (бумагу) сушат и проявляют. В качестве проявителя используют окрашивающие реагенты. Для неорганических ионов это лиганды в комплексах или противоионы (соли можно проявить, обугливая бумагу на огне), для органических соединений это, как правило, окислители: иод (пары), перманганат калия и др.

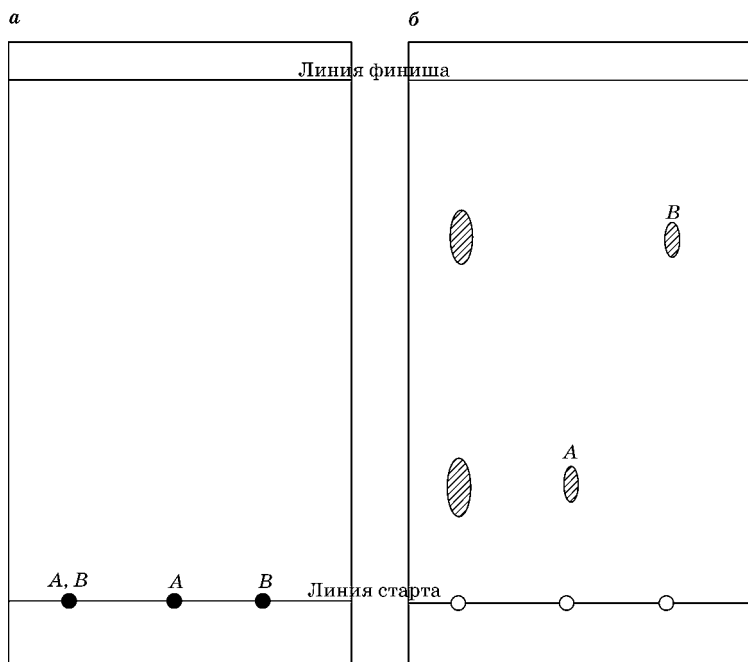


Рис. 8
Пластинка до (а) и после (б) проведения
хроматографии и проявления

Но есть и специфические реагенты, например для аминокислот — нингидрин.

После проявления на хроматограмме появляются пятна, которые и анализируют (рис. 8б). Качественный анализ осуществляют следующим образом. Если пятна анализируемой смеси по пройденному расстоянию на хроматограмме от линии старта (рис. 8б) совпадают с чистыми соединениями (стандартами), то эти соединения присутствуют в смеси.

В случае, если расстояния, пройденные чистыми веществами, были определены заранее, то можно эти вещества не наносить на линию старта. Достаточно сравнить значения хроматографических факторов полученных на хроматограмме пятен с факторами известных соединений.

Хроматографический фактор рассчитывается по формуле:

$$R_f = L_{\text{в-ва}} / L_{\text{р-рителя}},$$

где $L_{\text{в-ва}}$ и $L_{\text{р-рителя}}$ — расстояние на хроматограмме, пройденное веществом и растворителем от линии старта до соответственно центра пятна или финиша (рис. 8б).

Чем больше $K_{\text{распр}}$ вещества, тем меньше его R_f .

Количественный анализ по плоской хроматограмме можно осуществлять путем сравнения площади пятен анализируемых веществ с площадью пятна стандарта (известного вещества, взятого в известном количестве).

9.3.

ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ И ПРИНЦИПЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ИХ ОСНОВЕ

9.3.1.

АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В этом виде хроматографии, как правило, используют твердые порошкообразные сорбенты. Он основан на том, что граница любых двух фаз, в данном случае твердое — газ, твердое — жидкость, обладает избыточной энергией. Частицы вещества могут садиться (адсорбироваться) на такую поверхность, если способны понизить эту энергию (так называемое поверхностное натяжение или силу, приходящуюся на единицу длины границы фаз — подробно разбирается в курсе коллоидной химии), т. е. проявляют поверхностную активность. Как правило, высокой поверхностной активностью обладают многие дифильные соединения, молекулы которых состоят из полярной и неполярной части (см. ниже пример спиртов). Они называются поверхностно-активными веществами или сокращенно ПАВ.

Правило: Чем выше поверхностная активность вещества, тем больше его адсорбция, тем прочнее оно связывается с сорбентом (больше $K_{\text{распр}}$).

Главной причиной адсорбции вещества на поверхности сорбента являются силы Ван-дер-Ваальса, определяющие их сродство по принципу «подобное с подобным», а именно

способность к взаимодействию полярного вещества с полярным сорбентом, неполярного — с неполярным. Поэтому для разделения и анализа неполярных соединений в качестве сорбентов выбираются такие неполярные вещества с развитой поверхностью, как активированный уголь, а для полярных — пористые полярные вещества, такие как силикагель, стекло, оксид алюминия, бумага и пр.

Основной принцип, лежащий в основе разделения веществ в методе адсорбционной хроматографии:

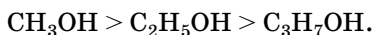
Чем больше различается поверхностная активность двух соединений, тем выше степень их разделения.

Основные требования к носителю, как и в других видах хроматографии, чтобы он был инертным (жидкостно-адсорбционная хроматография) и растворял анализируемую смесь. При этом пользуются следующими правилами.

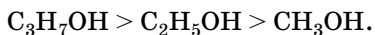
1. Полярные вещества делят на полярных сорбентах с менее полярными носителями, неполярные — на неполярных сорбентах с более полярными носителями.

2. Чем больше разность полярностей сорбента и носителя, тем эффективнее разделение.

Например, на полярном сорбенте эффективность связывания органических спиртов, изменяется следующим образом (уменьшается их полярность или гидрофильность спирта):



Однако этот ряд изменяется на противоположный при переходе к гидрофобному сорбенту (уменьшается неполярность или гидрофобность спирта):



Эти ряды могут изменяться при изменении природы растворителя или размера пор сорбента.

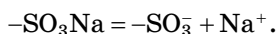
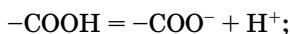
Для очистки сорбента при повторном использовании от связанного с ним вещества можно использовать растворители либо выжигание (для органики — сродни минерализации, см. метод гравиметрии).

9.3.2. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот вид хроматографического анализа основан на обмене анализируемых ионов в растворе (в составе носителя) на ионы, находящиеся (связанные) на поверхности или в объеме сорбента.

Иониты — сорбенты, способные к обмену ионов.

Катиониты — сорбенты, обменивающие катионы. Их поверхность, как правило, имеет отрицательный заряд за счет связанных, например кислотных, групп. Такие группы диссоциируют в воде с образованием свободных протонов, а их соли — с образованием свободных катионов (обычно щелочных металлов) и связанных кислотных остатков:



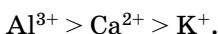
Аниониты — сорбенты, обменивающие анионы. Их поверхность, как правило, несет положительный заряд за счет связанных катионов металлов, например, в их оксидах, или катионов аммония (протонированных аминов): $-\text{NH}_3^+$.

Основные принципы, лежащие в основе разделения ионов:

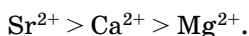
1. Чем выше заряд иона, тем прочнее его связывание с сорбентом (больше $K_{\text{распр}}$).

2. Чем больше размер иона (при одинаковом заряде), тем выше степень его связывания с сорбентом (больше $K_{\text{распр}}$).

Суть их в том, что сила электростатического взаимодействия двух зарядов пропорциональна их величине (первый принцип).



При этом чем больше размер заряженной частицы (иона), тем больше степень ее поляризации плюс с тем большим числом противоионов (заряженных групп на поверхности) она может взаимодействовать (второй принцип).



Однако на практике эти закономерности могут изменяться, например при изменении условий или размера пор сорбента.

Важно отметить, что реагентами, способными восстанавливать иониты (элюентами), для катионитов являются растворы кислот, а для анионитов — щелочей.

9.3.3. ОСАДИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот вид анализа основан на взаимодействии разделяемых веществ с осадителем, находящимся в составе сорбента, реже — в составе носителя. При разделении ионов в растворе осадителями, как правило, являются противоионы, образующие нерастворимые (малорастворимые) соединения.

Основной принцип, лежащий в основе определения:

Чем меньше растворимость образующегося осадка, тем больше степень связывания вещества с сорбентом (степень его выделения из раствора в носителе).

В случае образования солей (или осадков других электролитов) — чем ниже ПР (произведение растворимости) соли, тем больше степень связывания образующего ее иона.

Например, для сульфата кальция:



оно рассчитывается как:

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}].$$

Основной принцип, лежащий в основе разделения:

Чем больше разница в растворимости осадков, образуемых анализируемыми соединениями (разница в ПР электролитов), тем выше степень их разделения.

Например, в ряду катионов ртути (II), серебра и свинца (II) произведение растворимости их иодидов составляет соответственно 10^{-30} , 10^{-16} и 10^{-9} . Следовательно, их осаждение на колонке (либо на двумерной хроматограмме) будет происходить в следующем порядке: сначала Hg^{2+} , потом Ag^+ и наконец Pb^{2+} . В обратном порядке будет осуществляться их выход из колонки при растворении

осадков. Надо заметить, что в данном примере при проведении хроматографии на бумаге либо в тонком слое нет необходимости в использовании методов качественной идентификации осадков, так как они отчетливо различаются по цвету: HgI_2 — красный, AgI — светло-желтый, PbI_2 — темно-желтый.

В качестве сорбентов в этом виде хроматографии очень важно использовать вещества, инертные по отношению к компонентам анализируемой смеси. Здесь часто используются силикагель, оксид алюминия, сульфат бария, кварц, асбест, специальное стекло (шарики или порошок), а также бумага.

Носителем, очевидно, является растворитель для анализируемых веществ (для солей металлов — вода), инертный как в отношении сорбента, так и осадителя (как правило, способный растворять его). При этом следует добиваться минимального значения ПР осадка, образующегося в данном растворе.

9.3.4.

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот вид анализа, исторически один из первых, основан на различной растворимости веществ в двух несмешивающихся растворителях. Один из них — это носитель, другой — пленка, нанесенная на поверхность твердой инертной фазы (пр. сорбента, металлической колонки).

Принцип. Чем меньше вещество растворимо в носителе и больше в сорбенте (в растворителе в его составе), тем прочнее его степень связывания с последним.

Этой «пленкой» является либо нерастворимое в воде масло (смола) в колоночной хроматографии, либо вода в бумажной хроматографии. В соответствии с этим в первом случае разделяют маслорастворимые (неполярные и малополярные) соединения, а во втором — водорастворимые (полярные).

В качестве носителя в первом случае используют более полярный растворитель по сравнению с нанесенным на поверхность твердой фазы, а во втором — менее полярный, чем вода.

При выборе носителя (заметим, и подборе сорбента) для данной смеси, во-первых, используют основной принцип растворения: подобное растворяется в подобном, а во-вторых, используют элюотропный ряд растворителей.

Элюотропный ряд (Трапп) — растворители, расположенные в порядке убывания диэлектрической проницаемости (полярности).

Например (в скобках указана диэлектрическая проницаемость):

формаид (109,5) > вода (81) > этанол (25,2) >
> ацетон (21,5) > фенол (10) > диэтиловый эфир (4,22) >
> толуол, бензол (2,3).

В связи с этим используется следующее правило.

Правило: Неполярные вещества делят на неполярных неподвижных фазах с более полярным носителем, а полярные — на полярных фазах (сорбентах) с менее полярным носителем.

Этот подход аналогичен используемому в адсорбционной хроматографии. Здесь также чем больше разность полярностей сорбента и носителя, тем выше эффективность связывания вещества.

Основной принцип, лежащий в основе разделения:

Чем больше различие в растворимости анализируемых веществ в неподвижной фазе (в слое на поверхности сорбента или в его объеме), тем выше степень их разделения.

Данные по растворимости разных соединений в различных растворителях (коэффициенты растворимости в г/100 г растворителя) приведены в специальных справочниках (физических, физико-химических и химических).

9.3.5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот вид хроматографии основан на различной скорости реакций окисления или восстановления анализируемых веществ с соединениями в составе сорбента (или носителя), которая определяется в первую очередь их

окислительно-восстановительными (редокс) потенциалами.

Правило: Чем выше окислительно-восстановительный потенциал элемента, тем больше активность окислителя (или окисленной формы элемента) и меньше — восстановителя (или восстановленной формы).

Напомним, что ЭДС окислительно-восстановительной реакции определяется разностью окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\varepsilon = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст.}}$$

Сам потенциал данной пары, т. е. окисленной и восстановленной формы элемента (в составе его соединения), в реальных условиях рассчитывается по уравнению Ненста:

$$E = (RT/nF)\lg(a_{\text{ок}}/a_{\text{восст}}),$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея; n — число электронов, участвующее в реакции (отдаваемое восстановителем или приобретаемое окислителем); $a_{\text{ок}}$, $a_{\text{восст}}$ — активности соответственно окисленной и восстановленной форм элемента.

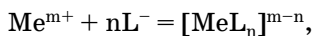
Основной принцип, лежащий в основе разделения:

Чем больше различие в скоростях реакций анализируемых веществ с окислителем или восстановителем в составе сорбента, тем выше степень их разделения.

Фактически речь идет о различии их окислительно-восстановительных потенциалов.

9.3.6. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот метод основан на реакциях образования нерастворимых комплексов между ионами (катионами металлов) в составе анализируемой смеси и лигандами в составе (на поверхности) сорбента, реже — наоборот. Известно, что прочность комплекса определяется его константой устойчивости. Если протекает следующая реакция:



то константа устойчивости образующего комплекса равна:

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{MeL}_n]^{m-n}}{[\text{Me}^{m+}] [\text{L}^{-}]^n}.$$

Правило: Чем выше константа устойчивости образующегося комплекса, тем выше степень связывания иона.

Поэтому данный вид хроматографического разделения (и определения веществ) основан на следующем принципе.

Основной принцип, лежащий в основе разделения:

Чем больше различие в константах устойчивости комплексов, образуемых анализируемыми веществами, тем выше степень их разделения.

9.3.7. ГЕЛЬПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот вид хроматографии основан на различном размере частиц разделяемых соединений, который сравнивается с размером пор сорбента или ячеек в решетке его геля (сшитый полимер, набухший в растворителе). Очевидно, что более значительные по диаметру частицы не будут проникать в поры сорбента. Они будут двигаться вместе с потоком носителя и окажутся первыми на выходе из колонки.

Частицы меньшего диаметра, чем поры сорбента, способны проникать в них, но быстро выходят наружу. Таким образом, они будут проходить по колонке с некоторой задержкой по сравнению с первыми и вторыми выйдут из нее. И, наконец, частицы, сравнимые по размеру с порами сорбента (или ячейками его геля), будут проникать и некоторое время удерживаться им. В результате они последними окажутся на выходе из колонки.

Правило: Чем ближе размер пор сорбента и размер частиц, тем дольше они удерживаются.

Этот метод является универсальным, т. е. он применим к разделению веществ (молекул, ионов) и в газовой и в жидкой фазе.

Основной принцип, лежащий в основе разделения:

Чем больше различие в размерах анализируемых частиц (их соответствия порам, каналам, ячейкам сорбента), тем выше степень их разделения.

9.3.8.

АФФИННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В основе этого вида хроматографии лежит биохимическая реакция антигена с антителом. Антигеном может быть любое, очевидно инородное для организма соединение. В первую очередь речь идет об органических биологически активных веществах, а также клетках, простейших и пр. Антителами являются белки (иммуноглобулины), синтезируемые определенными органами в организме (пр. вилочковой железой) и способные избирательно связывать те или иные антигены путем взаимодействия с различными группами на их поверхности.

Если антитела находятся (присоединены) на поверхности сорбента, то в таких системах разделяют (и анализируют) различные антигены. Если связаны с сорбентом антигены, то эти системы используются для разделения антител.

Основной принцип, лежащий в основе разделения:

Чем более специфичной является реакция данного антитела с конкретным антигеном, тем прочнее его (антитела, антигена) связывание с сорбентом, тем больше степень разделения соответствующей смеси.

9.4.

ВАРИАНТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

9.4.1.

ФРОНТАЛЬНЫЙ ВАРИАНТ

Хроматографический анализ в зависимости от цели может выполняться в разных вариантах: фронтальном, вытеснительном, элюэнтном. Фронтальный вариант заключается в непрерывном пропускании раствора, содержащего смесь различных соединений, через колонку с сор-

бентом. Если один из компонентов способен к прочному связыванию с сорбентом (выше $K_{\text{распр}}$), то он остается на колонке. Остальные, связывающиеся непрочно, постепенно выходят из нее.

По мере пропускания смеси на колонке все больше связывается первого вещества (оно движется фронтом, отсюда название варианта) и, наконец, оно заполняет ее полностью, т. е. хроматографическая колонка становится неактивной.

Следует отметить, что полного разделения компонентов в данном варианте не достигается, так как связывающееся с сорбентом соединение в небольшом количестве постоянно десорбируется проходящим носителем (за счет известного равновесия между веществом на сорбенте и в растворе) и выходит вместе с остальными.

Этот вариант, достаточно простой и доступный, используют для очистки растворов (реже газов) от примесей, как на производстве, так и в быту (различного рода фильтры, главным образом для воды), поэтому его можно назвать бытовым.

9.4.2. ВЫТЕСНИТЕЛЬНЫЙ ВАРИАНТ

Через колонку однократно пропускается раствор, содержащий смесь, допустим, двух различных соединений. Эти соединения располагаются в различных зонах хроматографической колонки в соответствии с величиной константы распределения ($K_{\text{распр}}$): с большим значением — в начале, с меньшим — в конце. Далее через эту колонку пропускается раствор третьего вещества, у которого константа распределения по величине меньше, чем у первого, но больше, чем у второго вещества. В результате это второе вытесняется добавленным соединением с колонки и выходит из нее.

Далее при необходимости его можно получить в чистом виде. Таким же способом (или элюэнтным, т. е. пропусканием растворителя — см. ниже) можно вытеснить и соответственно выделить первое соединение. Следует

заметить, что разделение будет тем лучше, чем больше разница $K_{\text{распр}}$ трех указанных веществ.

Этот вариант разделения смесей и выделения индивидуальных соединений является достаточно трудоемким и малодоступным. Он, как правило, используется только в лабораторной практике и поэтому может быть назван лабораторным.

9.4.3. ЭЛЮЭНТНЫЙ ВАРИАНТ

В этом случае через колонку непрерывно пропускается носитель (растворитель смеси). В него однократно вводится (впрыскивается) анализируемая смесь. Далее ее компоненты (в результате процессов сорбции и десорбции) движутся по колонке со скоростями, обратными их коэффициентам распределения, т. е. чем больше коэффициент, тем ниже скорость движения вещества. Через определенное время компоненты смеси разделяются и далее последовательно выходят из колонки. Чем выше скорость движения, тем раньше выйдет вещество, так как тем меньше время его нахождения на колонке.

Их выход сопровождается соответствующими сигналами анализатора (например, оптического — см. ниже), поступающими на самописец, и таким образом записывается хроматограмма смеси (рис. 7). На ней чем ближе пик вещества к моменту впуска смеси, тем меньше время его прохождения через колонку (ниже $K_{\text{распр}}$). Этот вариант используется в хроматографах, которые в большом ассортименте выпускаются мировой промышленностью. Он используется и в лабораторной практике, и в самой промышленности, где позволяет осуществлять экспресс-анализ продукции (в химической, пищевой, фармацевтической и пр. отраслях), поэтому может быть назван промышленным.

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

10.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

К оптическим относятся методы, основанные на измерении электромагнитного излучения (света), поглощенного, испущенного, рассеянного, преломленного или отраженного веществом. В частности, в основе спектрофотометрии лежит изучение поглощенного света, например, окрашенными веществами (колориметрия — Севергин).

Известно, что электромагнитное излучение имеет двойственную природу, т. е. фотон света — это и волна и частица одновременно. Волновая природа света позволяет объяснить такие явления, как отражение, рассеяние, преломление, а корпускулярная — поглощение и испускание излучения атомами и молекулами.

Хорошо известно, что при поглощении световой (или другой — см. ниже) энергии в атомах и молекулах происходят переходы частиц (ядер, электронов) с основных на возбужденные уровни. Энергия такого перехода строго соответствует энергии кванта поглощенного света в соответствии с уравнением Планка:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$

где ΔE — разность энергий основного и возбужденного уровней, h — постоянная Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), ν — частота света, c — скорость света, λ — длина световой волны.

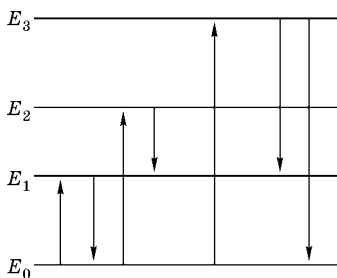


Рис. 9
Энергетические уровни
двухатомной молекулы

Частота света (ν) — число колебаний электромагнитной световой волны в секунду (обратная ей величина — волновое число). Она измеряется в герцах ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$).

Длина волны света (λ) — расстояние, проходимое этой волной за время одного колебания. Она измеряется в метрах, но чаще в нанометрах ($\text{нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

Как видно на рисунке 9, разным по энергии переходам соответствуют различные энергетические уровни атома или молекулы. Возрастание энергии перехода наблюдается в ряду: спиновые, вращательные, колебательные, электронные уровни. Набор энергетических уровней специфичен для данной частицы — атома, молекулы, иона, следовательно, их анализ позволяет осуществлять ее идентификацию, т. е. качественный анализ. Количественный анализ проводят по интенсивности спектральных линий (по площади пика в фотометрии). Такой анализ можно осуществлять в разных областях энергий, используя оптический спектр вещества.

Спектр — зависимость между энергией кванта и числом таких квантов.

На рисунках 10 и 11 представлены линейчатые спектры излучения и поглощения вещества, электронные уровни и соответствующие переходы для которого приведены на рисунке 9.

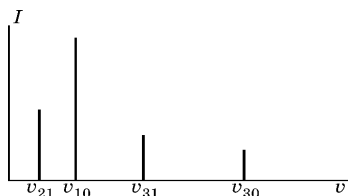


Рис. 10
Спектр излучения вещества
(см. рис. 9)

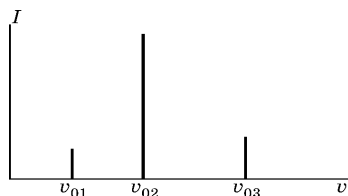


Рис. 11
Спектр поглощения вещества
(см. рис. 9)

В зависимости от энергии (или длины волны — см. формулу) в спектре вещества выделяются различные диапазоны. Они приведены в следующей таблице.

Таблица 6

Виды электромагнитного излучения

Вид излучения	Причина появления свечения	Диапазон длин волн, нм	Диапазон частот, Гц	Энергия фотонов, Дж/моль
γ -излучение	Ядерные реакции	0,0001–0,01	10^{19} – 10^{21}	10–1000
Рентгеновское	Изменение состояния внутренних невалентных электронов	0,01–10	10^{16} – 10^{19}	0,01–10
Ультрафиолет	Изменение состояния валентных электронов	10–400	10^{14} – 10^{16}	$0,01$ – 10^{-4}
Видимый свет	Изменение состояния валентных электронов	400–760	10^{14}	10^{-4}
Инфракрасное	Изменение колебательных состояний	760– 10^6	10^{11} – 10^{14}	10^{-4} – 10^{-7}
Микроволновое	Изменение вращательных состояний (и спинов электронов)	0,001–1 м	10^8 – 10^{11}	10^{-7} – 10^{-10}
Радиоволновое	Изменение спинов ядер	более 1м	менее 10^8	менее 10^{-10}

Ниже приведена классификация спектроскопических методов.

1. Ядерные:

- активационный анализ;
- спектроскопия ЯГР.

2. Электронная спектроскопия:

- фотоэлектронная спектроскопия с УФ-возбуждением;
- рентгеноэлектронная;
- оже-спектроскопия;
- эмиссионная.

3. Рентгеновская спектроскопия:

- флуоресцентная;
- рентгеновский электронно-зондовый анализ;
- спектроскопия ЯМР.

4. Радиоспектроскопия:

- спектроскопия ЯКР;

- спектроскопия ЭПР;
 - микроволновая.
5. Оптическая спектроскопия:
- атомная спектроскопия (эмиссионная, абсорбционная, флуоресцентная);
 - молекулярная спектроскопия (ИК-спектроскопия, спектроскопия в видимой и УФ-области, фотометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света).

10.2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

К основным явлениям, связанным с электромагнитным излучением, относятся излучение и поглощение света веществом (см. рис. 10 и 11). На рисунках видно, что в зависимости от энергий исходного и конечного энергетических уровней (рис. 9) могут наблюдаться различные спектры излучения (рис. 10) и поглощения света частицей (рис. 11) в разных диапазонах энергий. Эти диапазоны и соответствующие им оптические явления связаны с конкретными оптическими методами.

Методы эмиссионной спектроскопии заключаются в измерении света, излучаемого веществами (атомами или ионами, возбужденными пламенем, искрой, электрической дугой) в газообразном состоянии.

Молекулярная и атомная абсорбционная спектроскопия основана на поглощении веществом света той или иной области спектра — видимой и ультрафиолетовой (спектрофотометрия), инфракрасной, микроволновой, рентгеновской.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР — радиодиапазон) заключается в измерении резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона **ядрами** вещества, находящегося в постоянном магнитном поле. Поскольку у атомных ядер существуют магнитные моменты (спины), различные для разных атомов, постольку они отличаются своими ЯМР спектрами.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР — микроволновой диапазон) основан на поглощении **электронами** атомов, молекул, свободных радикалов, находящихся в постоянном магнитном поле, энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона, поскольку у электронов также существуют магнитные моменты (спины).

Люминесцентный анализ — это изучение свечения атомов, молекул и др. частиц, возникающего при возвращении электронов из возбужденного (внешним или внутренним фактором) в основное состояние. Если эмиссионные спектры снимаются в процессе возбуждения частиц, то люминесценция (а также фосфоресценция) — после предварительного возбуждения.

Турбидиметрия, нефелометрия — анализ поглощения и рассеяния света взвешенными частицами.

Радиометрические методы основаны на измерении излучения радиоактивных изотопов.

В заключение данного раздела заметим, что к оптическим не относятся масс-спектрометрические методы, основанные на определении масс заряженных частиц, т. е. ионов.

10.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В основе количественного анализа с использованием таких методов, как абсорбционная ИК-спектроскопия, видимая и УФ-спектроскопия, фотометрия и др. лежит измерение поглощения света в данной области спектра, связанного с числом поглощающих частиц (молекул, атомов, ионов) в единице объема, т. е. с концентрацией. Однако напрямую измерение количества поглощенного света не всегда представляется возможным. Вместе с тем есть косвенный способ определения его величины.

Дело в том, что падающий на вещество световой поток на выходе можно условно разделить на несколько составляющих: поглощенный, прошедший, рассеянный,

преломленный и отраженный свет. Если исключены три последних, то при известности величин падающего на вещество и прошедшего светового потока, рассчитать поглощенный не представляет труда.

На практике указанные три потока исключают, пропуская один и тот же свет через анализируемый раствор и растворитель (или раствор, но в отсутствие определяемого вещества), для которых они считаются одинаковыми. Далее оптический показатель (оптическую плотность — см. ниже) первого раствора отсчитывают относительно второго (для которого она принимается равной нулю). Это не сложно выполнить и для однолучевой, и в случае двухлучевой схемы фотоэлектроколориметра (см. ниже). Соответствующие приемы описаны в лабораторных практикумах по фотометрии.

Количественный анализ растворов путем измерения поглощенного ими света основан на следующем законе.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ЗАКОН БУГЕРА — ЛАМБЕРТА — БЭРА

Он звучит следующим образом. Растворы одного и того же вещества в равных условиях при одинаковых концентрации и толщине слоя поглощают одну и ту же долю падающего света. Этот закон справедлив для сравнительно разбавленных растворов с постоянным показателем преломления.

На практике, как отмечалось выше, измеряют не поглощенный, а падающий и прошедший свет, интенсивности которых связаны уравнением объединенного закона светопоглощения (Бугера — Ламберта — Бэра):

$$I_{\text{прош}} = I_0 10^{-knl},$$

где $I_{\text{прош}}$, I_0 — интенсивность соответственно прошедшего и падающего света; k — коэффициент светопоглощения, зависящий от природы поглощающего вещества, растворителя и внешних условий; n — число поглощающих свет частиц в кубическом сантиметре слоя; l — толщина слоя (см).

Если в этом уравнении содержание поглощающих свет частиц в растворе выразить в виде молярной концентрации (C), то мы получим следующую его форму:

$$I_{\text{прош}} = I_0 10^{-\varepsilon_\lambda Cl},$$

где ε_λ — молярный коэффициент светопоглощения (изменяется от 10^3 до 10^5).

Отношение

$$T = I_{\text{прош}} / I_0 = 10^{-\varepsilon_\lambda Cl}$$

называется *светопропусканием*.

Десятичный логарифм светопропускания, взятый с обратным знаком:

$$D = -\lg T = \lg(I_0 / I_{\text{прош}}) = \varepsilon_\lambda Cl,$$

носит название *оптической плотности*, которая характеризует поглощение света веществом. Линейный характер зависимости оптической плотности раствора от его молярной концентрации (в определенных пределах) является основой для проведения количественного анализа. При этом, как следует из приведенного уравнения, чем больше молярный коэффициент светопоглощения вещества в растворе, тем ниже его концентрация, которая может быть определена данным методом, т. е. тем выше чувствительность метода.

Линейная зависимость оптической плотности (окрашенного) раствора от его концентрации наблюдается не всегда. Причинами ее отклонения от линейности являются либо химические реакции, либо физико-химические процессы. К первым относятся, например, реакции с примесями, а также реакции диссоциации и гидролиза, проявляющиеся при достаточно низких концентрациях растворов, в первую очередь электролитов. Здесь же играют роль и процессы сольватации (взаимодействия растворенного вещества с растворителем). Ко вторым относятся процессы ассоциации молекул светопоглощающих соединений, наблюдающиеся в их растворах с высокой концентрацией.

Кроме того, на окраску вещества влияют температура, рН раствора и другие факторы. В связи с этим необходимо соблюдать ряд условий проведения анализа (см. ниже). Одним из важнейших условий, обеспечивающих высокую чувствительность и воспроизводимость метода,

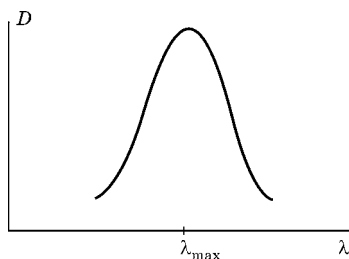


Рис. 12
Зависимость оптической плотности раствора окрашенного вещества от длины волны падающего света

является использование облучения монохроматическим светом с данной длиной волны, соответствующей максимуму поглощения его веществом (рис. 12).

Важным дополнением к закону Бугера — Ламберта — Бэра является следующий закон.

Закон аддитивности оптических плотностей. Оптическая плотность смеси веществ,

подчиняющихся основному закону светопоглощения и не вступающих друг с другом в реакции, равна сумме оптических плотностей, отвечающих поглощению каждого вещества в отдельности.

Причины поглощения веществом света в определенном диапазоне длин волн рассматриваются в специальной физической литературе в разделе «Оптика».

10.4. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Прежде всего отметим ряд условий, выполнение которых необходимо при проведении анализа оптическими методами.

1. Фотометрические измерения проводят в разбавленных растворах, имеющих средние значения степени поглощения (оптической плотности) и постоянный показатель преломления.

2. Все растворы должны быть приготовлены одинаковым способом в одинаковых условиях.

3. Концентрации определяемого и стандартного растворов не должны сильно отличаться (не более чем в 10 раз).

4. Если в определяемом растворе имеются примеси, то их либо удаляют, либо добавляют те же соединения в тех же количествах к стандартным растворам.

5. При проведении фотометрической реакции (реакцию определяемого соединения с окрашивающим реагентом — см. ниже) до начала окрашивания растворы должны быть бесцветными.

6. Окраска раствора должна быть устойчивой 10–15 мин. Однако в любом случае измерения проводят сразу после получения окрашенного соединения (для ионов в растворе — комплекса или соли).

Если соблюдается указанная выше линейная зависимость оптической плотности раствора окрашенного вещества от его концентрации, то не представляет труда определить последнюю (при условии устранения трех мешающих световых потоков — см. выше). Для этого существует несколько способов.

Зная оптическую плотность (D_1) раствора того же вещества известной концентрации (C_1), можно, измерив оптическую плотность неизвестного раствора, определить его концентрацию с помощью уравнения

$$C_x = D_x C_1 / D_1.$$

Этот способ называется *методом сравнения*.

Если выполняется указанное выше условие линейности зависимости « D — C », то качественный анализ можно осуществить *методом добавок*. Для этого необходимо определить оптическую плотность раствора неизвестной концентрации D_x , оптическую плотность того же раствора с добавкой этого же вещества D_{x+d} . Зная концентрацию добавки в этом растворе C_d , концентрацию неизвестного раствора можно рассчитать по формуле

$$C_x = D_x C_d / (D_{x+d} - D_x).$$

Одним из наиболее простых методов количественного анализа, не требующим соблюдения условия линейности вышеуказанной зависимости, является использование *градуировочного графика*. В этом случае предварительно путем измерения оптической плотности серии растворов известной концентрации строят зависимость « D — C » и далее, определив оптическую плотность неизвестного раствора,

по графику находят его концентрацию. Однако и тут лучший результат получается, если эта зависимость линейна.

Приборами, которые используются для измерения светопропускания и оптической плотности в видимой и УФ-областях спектра, являются фотоэлектроколориметры (ФЭК). Они основаны на способности света возбуждать электрический ток в фотоэлементе, конкретно в фоточувствительном слое полупроводника (Se, Ag₂S и др.), нанесенного на металлическую пластину. Сила этого тока прямо пропорциональна интенсивности падающего света в результате на измерительной панели прибора сразу нанесены шкала светопропускания и шкала оптической плотности образца.

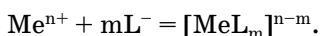
В однолучевых приборах используется прямое измерение указанных характеристик, в двухлучевых — определение их относительного значения по сравнению со стандартным раствором или растворителем. Для получения монохроматического излучения (реально — полихроматического в узком диапазоне частот) используется набор стандартных светофильтров. Как правило, в анализе используется полоса поглощения вещества, свободная от наложения (пересечения) других полос.

10.5. ФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

В процессе фотометрического анализа в видимой и УФ-области спектра определяют либо само вещество, если оно окрашено, либо продукт его реакции с окрашивающим реагентом.

Фотохимической реакцией называется реакция взаимодействия вещества с реагентом, приводящая к появлению окрашенного соединения.

Как известно из курса неорганической химии, большинство окрашенных неорганических соединений относятся к классу комплексов. Условная реакция образования комплекса между катионом металла (Meⁿ⁺) и комплексообразователем (L⁻ — лигандом) может быть записана следующим образом:



Такие комплексы характеризуются высокими константами устойчивости, что является необходимым требованием для проведения анализа.

$$K_{уст} = \frac{[MeL_m]^{n-m}}{[Me^{n+}][L^-]^m}.$$

Следует отметить, что чем выше константа устойчивости, тем, с одной стороны, прочнее комплекс, а с другой — больше степень связывания катиона металла, т. е. выше точность его определения. Для проведения фотометрического анализа необходимо, чтобы константа устойчивости комплекса была больше 10^8 . В этом случае возможно определение в растворе содержания катионов металлов 10^{-3} – 10^{-5} мг/мл.

10.6. ВИЗУАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В ряде случаев бывает удобно оценивать содержание окрашенного соединения в растворе достаточно приблизительно, не используя специальные приборы. Для этого применяется ряд методов, в которых не требуется соблюдения линейности зависимости оптической плотности от концентрации.

10.6.1. МЕТОД РАЗБАВЛЕНИЯ (УРАВНИВАНИЯ)

Если имеется стандартный раствор (с известной концентрацией) того же соединения, то, сравнив интенсивность его окраски с анализируемым далее, разбавляют один из них, более интенсивно окрашенный, до совпадения окраски со вторым. Очевидно, что при совпадении окраски совпадают и концентрации двух растворов (см. закон Бугера — Ламберта — Бэра).

Предварительно, т. е. до начала разбавления, необходимо измерить объем первого раствора (V_0), а в процессе разбавления — объем добавленного растворителя ($V_{р-ля}$). Далее нужно определить, во сколько раз был разбавлен наш раствор, т. е. найти степень разбавления:

$$\varphi = V_0 / (V_0 + V_{р-ля}).$$

Если это был анализируемый раствор, то, зная степень разбавления, можно рассчитать искомое значение его концентрации (до разбавления), а если разбавлялся стандартный раствор, то его конечную концентрацию, равную концентрации анализируемого раствора.

10.6.2. МЕТОД СТАНДАРТНОЙ СЕРИИ (ШКАЛЫ ОКРАСКИ)

Предварительно (обычно разбавлением наиболее концентрированного) готовится серия стандартных растворов в требуемом диапазоне концентраций. Далее анализируемый раствор сравнивается со стандартными и в случае совпадения окраски сразу находится и его концентрация. Если окраска оказывается промежуточной между известными, то концентрация считается средней (полусумма их концентраций).

Если этим методом определения концентрации данного вещества в растворе пользуются длительно, то бывает удобно просто нарисовать шкалу окраски стандартных растворов на бумаге. Такой шкалой пользуются, например, при определении рН водных растворов методом стандартных индикаторов (смесей индикаторов).

10.6.3. МЕТОД КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ (ДУБЛИРОВАНИЯ)

В основе этого метода лежит фотометрическая реакция. Предварительно к порции анализируемого раствора добавляют окрашивающий реагент в избытке (до прекращения изменения окраски). Далее к растворителю, взятому в том же объеме, что и неизвестный раствор, добавляют ту же порцию окрашивающего реагента. Этот раствор титруют, добавляя из бюретки по каплям стандартный раствор того же вещества, до появления той же окраски, что и у анализируемого раствора.

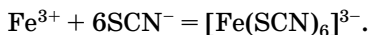
Зная объем растворителя с окрашивающим реагентом до начала титрования и определив объем добавленного

стандартного раствора, можно рассчитать степень его разбавления и концентрацию анализируемого вещества в образовавшемся растворе. Она равна концентрации неизвестного раствора.

10.7. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА

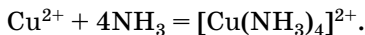
В качестве примера приведем реакции образования комплексов для катионов двух металлов, часто определяемых на практике, в том числе в учебной лаборатории.

Первым примером является определение катиона Fe^{3+} . В основе его количественного определения лежит реакция с роданидами щелочных металлов, приводящая к образованию кроваво-красных комплексов. При этом более насыщенный комплекс обладает и наиболее интенсивной окраской. В растворе эта реакция протекает следующим образом:



Чтобы подавить гидролиз солей железа, в раствор добавляют азотную кислоту (серная и соляная ослабляют окраску комплекса). Важно отметить, что окраска этого комплекса достаточно быстро изменяется, поэтому анализ требуется проводить сразу после его получения (не применим метод стандартной серии — см. выше).

Второй пример — катионы Cu^{2+} . Их определение основано на образовании синего комплекса с аммиаком, имеющего интенсивную окраску. При добавлении избытка аммиака реакция в растворе записывается следующим образом:



Этот комплекс достаточно устойчив, поэтому можно использовать большой арсенал аналитических оптических методов, в том числе визуальных.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа делятся на несколько групп, основанных на:

- измерении электродного потенциала системы (потенциометрия);
- использовании законов Фарадея (кулонометрия, электролиз);
- измерении тока системы (вольт-амперометрия);
- измерении электрической проводимости растворов (кондуктометрия).

11.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциометрическое титрование — физико-химический метод титриметрического анализа, основанный на измерении изменения окислительно-восстановительного потенциала системы в процессе титрования (в методах кислотно-основного титрования, редоксиметрии, комплексометрии). Фактически измеряется ЭДС обратимого гальванического элемента.

В отличие от обычного титриметрического метода анализа, при потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют не по изменению окраски индикатора, а по скачку потенциала вблизи точки эквивалентности (см. кривые титрования). В анализируемый

(титруемый) раствор помещают два разнородных электрода. При прохождении в растворе химической реакции (кислотно-основной, окислительно-восстановительной, комплексообразования) на индикаторном электроде возникает электродный (окислительно-восстановительный) потенциал, величина которого зависит от концентрации анализируемых ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C,$$

где E — потенциал электрода, В; E° — стандартный электродный потенциал, В; $R = 8,314$ Дж/моль · К — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К; n — число принимаемых или отдаваемых электронов; F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль; C — концентрация или активность анализируемых ионов в растворе, моль/л.

Для измерения электродного потенциала необходимо составить гальванический элемент, состоящий из индикаторного электрода и стандартного электрода (или электрода сравнения), опущенных в анализируемый раствор, и измерить ЭДС этого элемента.

Индикаторный электрод — электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в растворе.

В титриметрическом анализе он заменяет собой кислотно-основной или редокс-индикатор, поэтому тип индикаторного электрода зависит от типа титриметрического анализа. Например, при кислотно-основном титровании используют стеклянный, водородный и хингидронный электроды, чувствительные к изменению рН среды, т. е. к изменению концентрации катионов водорода в растворе.

Для измерения редокс-потенциала в редоксиметрии в качестве индикаторного электрода применяют платиновый, золотой и графитовый электроды.

Вторым компонентом гальванического элемента является электрод сравнения.

Электрод сравнения — электрод, потенциал которого не зависит от природы и концентрации ионов, присутствующих в анализируемом растворе.

Самыми распространенными электродами сравнения являются хлорсеребряный и каломельный электроды. Например, при потенциометрическом определении рН чаще всего пользуются в качестве индикаторного стеклянным электродом, а в качестве электрода сравнения — насыщенным хлорсеребряным или каломельным электродами.

В процессе добавления раствора-титранта к анализируемому раствору изменяется концентрация определенных ионов, что сопровождается изменением потенциала на индикаторном электроде, которое регистрируется на шкале потенциометра. При этом вблизи точки эквивалентности наблюдается скачок потенциала. Процесс титрования отражается в виде кривых титрования, представляющих собой график зависимости величины рН раствора или ЭДС гальванического элемента от объема прибавленного титранта (V_T). Кривые титрования соответствующих титрометрических методов приведены выше. На рисунке 13 в качестве примера представлена обобщенная кривая титрования (кислотно-основного или редоксиметрии).

По скачку (в области точки эквивалентности) на кривой титрования определяют объем титранта, пошедший на титрование ($V_{TЭ}$). Более точно точку эквивалентности

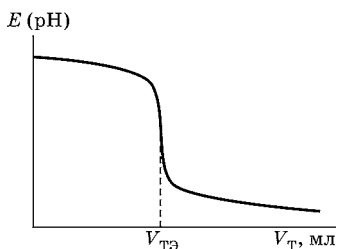


Рис. 13
Кривая потенциометрического титрования

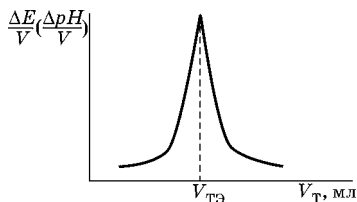


Рис. 14
Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

можно определить по точке пересечения ветвей дифференциальной кривой титрования, построенной в координатах $\frac{\Delta E}{V} \left(\frac{\Delta pH}{V} \right) - V_T$ (рис. 14).

В прямой потенциометрии на соответствующем приборе-иономере величина электродного потенциала раствора сразу переводится (пересчитывается) в концентрацию анализируемого иона, представляя ее в виде pH или pM. Это характерно для pH-метрии и ионометрии.

Методы потенциометрического титрования (кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексонометрическое и осадительное титрование) зависят от лежащей в их основе химической реакции (см. выше в соотв. разделах).

Достоинствами потенциометрического метода анализа являются высокая точность и воспроизводимость определений, особенно при титровании разбавленных растворов. Потенциометрическое титрование можно проводить в окрашенных растворах, а также возможно анализировать смеси близких по свойствам кислот и оснований, окислителей и восстановителей без предварительного их разделения.

Недостатком потенциометрического метода является необходимость использования сравнительно сложной аппаратуры. Кроме того, потенциометрическое титрование требует больших затрат времени, чем обычное титрование с использованием индикаторов. Поэтому этот метод применяют лишь при невозможности использования обычного титриметрического анализа (например, при отсутствии или невозможности использования подходящего индикатора).

11.2. КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрические методы основаны на законах электролиза Фарадея.

Законы Фарадея:

1. Количество превращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо

пропорционально количеству прошедшего через его раствор (расплав) электричества.

2. Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

Электрохимический эквивалент — это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося электрода) в процессе электролиза при протекании через раствор единицы количества электричества, т. е. 1 Кл.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения 1 моль любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея (F):

$$F = \frac{QM}{tn},$$

где Q — количество электричества ($I \cdot t$), необходимое для выделения на электроде t граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M/n (M — молярная масса определяемого вещества, n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной, т. е. электродной, реакции).

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия), либо при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия). По методике выполнения кулонометрических определений различают прямую и косвенную кулонометрию и кулонометрическое титрование.

Кулонометрическое титрование проводят, поддерживая постоянной силу тока. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с особым титрантом.

Электрогенерированный кулонометрический титрант — титрант, образующийся в результате электрохимической реакции на электроде.

Такой электрод называют *генераторным*.

Электрогенерированный титрант можно получать непосредственно в ячейке для кулонометрического титрования (внутренняя генерация) или в отдельном устройстве (внешняя генерация), а затем вводить его в кулонометрическую ячейку. К последнему способу прибегают в том случае, когда по каким-либо причинам внутренняя генерация невозможна.

Для определения конца кулонометрического титрования пригодны практически все способы установления конечной точки в титриметрии. Используют и визуальные индикаторы (например, крахмал — при титровании иодом или фенолфталеин — при кислотно-основном титровании) и различные инструментальные методы (рН-метрия, амперометрия, спектрофотометрия).

Кулонометрическое титрование применяют для определения как электроактивных, так и электронеактивных веществ. К числу его преимуществ перед другими методами титрования в первую очередь следует отнести то, что нет никаких проблем с приготовлением, стандартизацией и хранением титранта, так как его получают в процессе титрования и тут же расходуют.

При электрогенерации можно получать такие титранты, которые обычным способом получить либо достаточно сложно (например, стандартный раствор Fe (II)) или практически невозможно (стандартный раствор Cl₂ или CuCl₃²⁻). В методе кулонометрического титрования все эти титранты получают довольно просто, с помощью одного и того же источника постоянного тока. Важно также, что, контролируя силу тока при генерации титранта, можно «прибавлять» титрант сколь угодно малыми порциями, причем сделать это намного проще, чем с помощью обычной бюретки.

При проведении кулонометрического титрования необходимо измерять силу тока при генерации титранта и время достижения конца титрования. Качество современных приборов для измерения силы тока и времени позволяет достигать высокой точности определения.

11.3. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Вольтамперометрические методы анализа — методы, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего приложенного напряжения.

Вольтамперограмма — графическое изображение этой зависимости.

Для регистрации вольтамперограмм используют индикаторный электрод и электрод сравнения. В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию.

В вольтамперометрии в качестве электрода можно использовать любой электрод, кроме капающего ртутного, который применяют в полярографии.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Амперометрическое титрование — разновидность классического титриметрического анализа, в котором точка эквивалентности определяется по изменению тока в процессе титрования.

Этот метод применим к тем реакциям, в которых одно из реагирующих веществ способно окисляться или восстанавливаться на индикаторном электроде.

При амперометрическом титровании могут быть использованы реакции осаждения, окисления-восстановления и комплексообразования. В процессе амперометрического титрования раствора изменяется величина предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при постоянной разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения. Предельным диффузионным током является сила тока, при которой достигается полный разряд всех ионов, поступающих вследствие диффузии в приэлектродное пространство. Его величина пропорциональна исходной концентрации определяемого вещества в растворе.

Для осуществления амперометрического титрования необходимо задать на индикаторном электроде потенциал, отвечающий области диффузионного тока того вещества, которое участвует в электродном процессе и концентрация которого изменяется в процессе титрования. В качестве индикаторных электродов используются твердые электроды (платиновый, золотой, графитовый). Электродами сравнения могут служить хлорсеребряный и каломельный электроды.

Амперометрическое титрование можно проводить с двумя индикаторными электродами. Такой вид титрования называют титрованием с биметаллической парой. При этом оба электрода погружены непосредственно в анализируемый раствор и между ними создается разность потенциалов. Чаще всего употребляются два одинаковых по размеру платиновых электрода.

Большим преимуществом метода титрования с биметаллической парой в сравнении с обычным амперометрическим титрованием является настолько резкое изменение тока в точке эквивалентности, что не требуется вычерчивать кривую титрования. Это значительно упрощает и ускоряет выполнение анализа.

Для определения концентрации анализируемого вещества в обычном варианте метода строятся кривые титрования, представляющие собой график зависимости силы тока (I), от добавленного объема титранта (V). Разные типы амперометрических кривых представлены на рисунке 15.

Точка эквивалентности определяется по перегибу на кривой титрования.

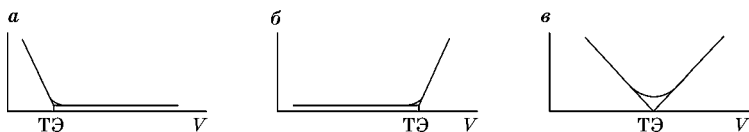


Рис. 15

Типы кривых амперометрического титрования:

a — титруемый ион восстанавливается, титрующий ион не восстанавливается;
b — титрующий ион восстанавливается, титруемый ион не восстанавливается; *v* — титруемый и титрующий ионы не восстанавливаются.

Преимущество амперометрического титрования перед другими электрохимическими методами состоит в том, что:

1) для построения кривой титрования достаточно снять несколько точек, причем эти точки можно снимать, когда в растворе имеется избыток одного из реагирующих веществ;

2) можно производить анализ катионов и анионов в достаточно разбавленных растворах (до 10^{-6} моль/л);

3) в качестве титрантов могут применяться многие органические реактивы;

4) на результаты определений не влияет природа индифферентного электролита, характеристика капилляра и другие факторы;

5) селективность определения можно повысить, подобрав соответствующие условия для протекания химической реакции.

Для амперометрического титрования характерна экспрессность. Этим методом можно анализировать мутные и окрашенные растворы.

11.4. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кондуктометрический анализ основан на измерении электрической проводимости растворов кислот, оснований, солей.

Электрическая проводимость растворов электролитов является результатом диссоциации веществ и движения ионов под действием внешнего источника напряжения. Она зависит от природы электролита, его концентрации, температуры, от размеров и расположения электродов.

Чтобы можно было сравнивать между собой результаты измерений, проведенных с разными электродами, вводят понятие удельной электрической проводимости.

Удельная электрическая проводимость (χ , Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) равна электрической проводимости 1 см 3 раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности 1 см 2 , удаленными друг от друга на расстояние 1 см.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ , см²/Ом · моль) — это проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см.

Удельная и эквивалентная проводимости взаимосвязаны соотношением

$$\lambda = 1000 \chi / C,$$

где C — нормальная концентрация раствора, моль/л.

Различают прямую кондуктометрию и косвенную (или кондуктометрическое титрование).

При использовании метода прямой кондуктометрии готовят серию растворов с известным содержанием анализируемого электролита и определяют их электрическую проводимость. По полученным данным строят калибровочную кривую — график зависимости удельной электрической проводимости раствора от его концентрации. Затем определяют удельную электрическую проводимость раствора неизвестной концентрации и с помощью калибровочной кривой вычисляют содержание в нем электролита.

Чаще применяют кондуктометрическое титрование. Этот метод позволяет проводить измерение концентрации электролита с высокой точностью даже в очень разбавленных растворах.

Кондуктометрическое титрование основано на использовании химических реакций, в результате которых происходит заметное изменение электрической проводимости раствора вследствие образования малодиссоциирующих и малорастворимых соединений.

В результате находят точку эквивалентности (ТЭ), строя график зависимости электрической проводимости от объема израсходованного титранта.

В качестве примера на рисунке 16 приведена кривая кондуктометрического титрования соляной кислоты раствором NaOH. Точка пересечения нисходящей и восходящей ветвей на кривой кондуктометрического титрования соответствует точке эквивалентности.

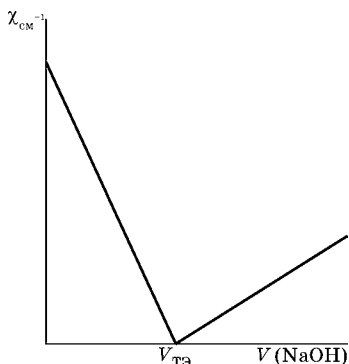


Рис. 16
Кондуктометрическое
титрование сильной кислоты
щелочью

В прямой кондуктометрии используют ячейки с жестко закрепленными электродами. В методах кондуктометрического титрования используются вышеназванные ячейки или ячейки с погружными электродами.

При проведении анализа методом прямой кондуктометрии необходимо определять значение *постоянной электролитической ячейки* (k) путем измерения в данной электролитической ячейке сопротивления стандартного раствора KCl (R_{KCl}) с определенной концентрацией, определяющей его удельную электропроводность (табл. 7):

$$k = R_{\text{KCl}} \cdot \chi_{\text{KCl}}$$

Пример. Электролитическую ячейку заполняют раствором хлорида калия известной концентрации, например 0,1 н., измеряют его сопротивление и определяют электрическую проводимость (табл. 7). Подставляя в формулу найденные значения, находят значение постоянной электролитической ячейки.

При проведении кондуктометрического титрования константу ячейки определять не надо.

Прямую кондуктометрию используют в том случае, если необходимо определить суммарное содержание ионов в растворе, так как электрическая проводимость являет-

Электрическую проводимость определяют, используя мостик Уитстона, питаемый генератором. Для питания моста используется ток частотой порядка 1000 Гц. В качестве эталонного сопротивления R_m включают магазины сопротивлений типа Р-58. Можно использовать комплекты приборы для определения электрической проводимости растворов — мосты переменного тока и кондуктометры. В прямой кондук-

Таблица 7

Значения удельной электропроводности $\chi_{КС}$ растворов хлорида калия различной концентрации в зависимости от температуры

Концентрация	Температура, °С		
	15	20	25
1 н.	0,09252	0,10207	0,11180
0,1 н.	0,01048	0,01167	0,01288
0,001 н.	0,001147	0,001278	0,001413

ся величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов. Прямые кондуктометрические измерения проводят для контроля качества воды, для анализа водных вытяжек из почв. Прямое кондуктометрическое определение удобно также и для серийных анализов растворов, содержащих только один электролит, особенно мутных или окрашенных.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Введение.

Основные положения химии

1. Предложите методы увеличения скорости химической реакции на примере реакции: $A + B = AB$.
2. Предложите методы сдвига равновесия приведенной условной химической реакции в сторону ее продуктов.
3. В каких случаях энтропия препятствует прямому протеканию реакции? Приведите примеры.
4. Приведите примеры кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций, где реализуется принцип: сильное вытесняет слабое.
5. Можно ли этот принцип использовать в реакциях комплексобразования?

Качественный анализ

1. Что такое аналитическая реакция и какие требования к ней предъявляют?
2. Назовите каждую из трех характеристик, посредством которых можно определять порог чувствительности аналитической реакции. Дайте определение каждой из них.
3. Чем отличаются дробный и систематический качественный анализ?
4. Что такое групповой, избирательный и специфический реагенты? Приведите примеры групповых реагентов.
5. Как классифицируют качественные методы анализа в зависимости от количества анализируемого вещества?
6. В какие цвета окрашивают пламя катионы натрия, калия, кальция, бария, меди?
7. Назовите групповые реагенты на катионы II и III аналитических групп. Приведите примеры реакций в молекулярном и ионном виде.

8. С помощью каких реакций можно различить находящиеся одновременно в растворе катионы II аналитической группы Ca^{2+} и Ba^{2+} ?
9. С помощью каких реакций можно различить находящиеся одновременно в растворе катионы Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} ?
10. Охарактеризуйте физические и физико-химические методы качественного анализа.

Метрология химического анализа

1. Что называется ошибкой химического анализа?
2. Как классифицируются ошибки в химическом анализе? Перечислите основные признаки и источники систематических ошибок.
3. Что такое достоверность результата? Какими величинами она определяется?
4. Что такое доверительный интервал? Как рассчитывают доверительный интервал для конечной выборки результатов анализа?
5. Что такое отклонение единичного результата определения?

Количественный анализ.

Титриметрические методы анализа

1. Сущность и классификация методов титриметрического анализа.
2. Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрическом анализе.
3. Чем отличаются способы прямого, обратного и косвенного (заместительного) титрования?
4. Какие приемы используются в титриметрии для приготовления растворов с точной концентрацией?
5. Дать определение понятиям: эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента.
6. Дать определение понятиям: титрование, титр, титрант, стандартный и стандартизированный раствор, точка эквивалентности.
7. Какова точность титриметрических методов и как ее можно повысить?
8. Как выбирают подходящий для титрования индикатор?
9. В чем заключается процесс стандартизации раствора? Каким требованиям должен удовлетворять первичный стандарт?
10. Перечислите все факторы, от которых зависит погрешность титриметрического анализа, и способы ее минимизации.

Кислотно-основное титрование

1. Сущность метода кислотно-основного титрования.
2. Приведите примеры веществ, используемых в качестве первичных стандартов для определения концентрации растворов кислот и щелочей.
3. Принцип выбора индикатора при кислотно-основном титровании и связь значений pT индикатора и pH в области точки его эквивалентности.
4. Выберите индикатор для стандартизации раствора соляной кислоты по буре $Na_2B_4O_7$.
5. Что такое кривая титрования? В каких координатах строится кривая титрования в методе кислотно-основного титрования? Обоснуйте необходимость построения кривых титрования.
6. Что такое скачок титрования? Какие факторы влияют на его величину? Чем определяется число скачков титрования?
7. Как меняется вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении констант диссоциации кислоты и основания?
8. Сколько скачков титрования будет на кривой при титровании кислот:
 - а) уксусной;
 - б) серной;
 - в) фосфорной?
9. Схематично изобразите на одном графике кривые титрования $0,1 M$ растворов кислот $0,1 M$ раствором щелочи, укажите на них координаты точек эквивалентности:
 - а) соляной кислоты;
 - б) муравьиной кислоты.
10. Приведите примеры использования разных способов титрования в методе кислотно-основного титрования.
11. Какая масса $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ необходима для приготовления 250 мл раствора с $C(1/z) = 0,1$ моль/л.
12. Концентрированный раствор азотной кислоты массой $9,777$ г разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25 мл полученного раствора израсходовано $23,4$ мл раствора $NaOH$ с $C(1/z) = 0,1040$ моль/л. Рассчитайте массовую долю азотной кислоты в концентрированном растворе.
13. На титрование 5 мл раствора серной кислоты израсходовано $4,12$ мл раствора $NaOH$ с $C(1/z)$, равной $0,1020$ моль/л. Вычислите $C(1/z)$ и pH раствора кислоты.
14. Как рассчитать C кислоты в примере 13 и оценить степень ее диссоциации по первой и второй стадии?

Окислительно-восстановительное титрование

1. На чем основано перманганатометрическое титрование? Как определить концентрацию эквивалента титранта в этом методе окислительно-восстановительного титрования?
2. В чем заключается специфика приготовления стандартного раствора перманганата калия? Какой раствор обычно используют для стандартизации раствора перманганата калия?
3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе определения ионов Fe^{2+} (в FeSO_4) перманганатометрией в растворе серной кислоты. Рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.
4. На чем основано дихроматометрическое титрование восстановителя?
5. Что такое редокс-индикатор? Приведите примеры.
6. В чем сущность иодо- и иодиметрического титрования?
7. Рассчитайте молярную массу эквивалента тиосульфата натрия в реакции взаимодействия его с иодом.
8. В каких методах окислительно-восстановительного титрования применяют прямое, обратное и косвенное титрование?
9. Какие реакции лежат в основе определения содержания активного хлора в хлорной извести?
10. Перечислите условия, соблюдение которых обязательно при иодометрическом титровании.
11. Определенный объем сероводорода растворили в мерной колбе на 1 л. К 25 мл этого раствора прибавили 50 мл 0,1942 н раствора иода. На титрование избытка непрореагировавшего иода пошло 12,04 мл 0,2184 н раствора тиосульфата натрия. Определить массу растворенного сероводорода.
12. Рассчитать массу пероксида водорода в колбе объемом 500 мл, если на титрование 10 мл этого раствора в присутствии серной кислоты израсходовано 14 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1015 моль/л. Составьте уравнение реакции.
13. Титр раствора перманганата калия равен 0,015800 г/мл. Рассчитайте титр перманганата калия по пероксиду водорода в реакции их взаимодействия в сернокислом растворе.
14. На титрование иода, выделенного 25 мл хлорной воды из иодида калия в кислой среде, пошло 20,55 моль раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Сколько грамм хлора содержится в 500 мл хлорной воды?
15. Молярная концентрация эквивалента перманганата калия равна 0,0919 моль/л. Определить его титр по иону Fe^{2+} и H_2O_2 .

Комплексометрическое титрование

1. Сущность метода комплексометрического титрования. Неорганические и органические реагенты в комплексометрии.
2. Требования к реакциям, используемым в методе.
3. Важнейшие комплексные соединения, используемые в комплексометрическом анализе.
4. По каким веществам стандартизируют раствор ЭДТА? Укажите характеристики ЭДТА как важнейшего аналитического реагента.
5. Факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений.
6. Как влияет рН раствора на устойчивость комплексов ЭДТА с ионами металлов и почему?
7. Как определяют ионы кальция и магния при их совместном присутствии?
8. Какие индикаторы используются в комплексометрическом титровании? Объясните принцип действия и подбора металлохромных индикаторов.
9. Примеры практического применения комплексометрического титрования.
10. Какую навеску ЭДТА (трилона Б) необходимо взять для приготовления 200 мл 0,01 н раствора?
11. Титр раствора трилона Б по оксиду кальция равен 0,00056 г/мл. Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.
12. Навеска хлорида магния, равная 0,2911 г, растворена в мерной колбе объемом 200 мл. На титрование 10 мл этого раствора израсходовано 7,6 мл 0,02 н раствора трилона Б. Рассчитайте массовую долю соли в навеске.

Гравиметрический метод анализа

1. В чем сущность гравиметрического анализа?
2. Объясните сущность методов осаждения, выделения и отгонки, применяемых в гравиметрии.
3. Приведите примеры различных методов отбора средней пробы анализируемого материала.
4. В чем сущность перекристаллизации и зачем ее проводят?
5. Какие требования предъявляют к осадкам в гравиметрическом анализе?
6. Какими свойствами осадков руководствуются при выборе промывной жидкости?
7. Охарактеризуйте условия осаждения кристаллических и аморфных осадков. Что такое осажденная гравиметрическая форма?

8. При гравиметрическом определении ионов Ba^{2+} , в виде какого вещества их следует осаждать и почему: BaCrO_4 , BaCO_3 , BaC_2O_4 или BaSO_4 ?
9. Объясните сущность понятия соосаждения и перечислите его основные виды.
10. В чем сущность операции прокаливания тигеля до постоянной массы? Чему предшествует эта операция?
11. Какой объем 0,5 н раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ потребуется для осаждения иона Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении 0,7 г его хлорида?
12. Какой объем 2 н раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения ионов Ba^{2+} из навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,4526 г?
13. Вычислить массу химически чистого железа, чтобы масса прокаленного осадка Fe_2O_3 составила 0,4136 г.
14. Какую массу технического сульфата натрия с массовой долей соли 90% нужно взять для гравиметрического анализа, чтобы масса осадка сульфата бария составила 0,5 г?
15. Из навески соединения бария получен осадок BaSO_4 массой 0,5864 г. Какой массе:
 - а) Ba ;
 - б) BaO ;
 - в) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ он соответствует?

Экстракция

1. Дать определение понятиям: экстракция, экстрагент, экстракт, разбавитель.
2. Каковы природа и свойства экстрагентов?
3. Зная принципы и правила экстракции, сформулируйте их для реэкстракции.
4. Дать определения и написать уравнения для константы распределения, коэффициента распределения и степени извлечения. Какая величина зависит от объемов взятых растворителей?
5. Способы проведения экстракции.
6. Факторы, определяющие скорость экстракции.
7. Как свойства экстрагентов-лигандов в комплексах связаны со степенью извлечения металла?
8. Предложите способы отделения железа (II) от железа (III).
9. Когда в формуле расчета константы распределения пользуются концентрацией, а когда активностью?
10. Предложите классы соединений, которые можно использовать для перевода катионов металлов из воды в органику.

Хроматографический анализ

1. Дать определение понятиям: хроматография, сорбент, носитель, адсорбция, абсорбция. Приведите примеры сорбентов и носителей.
2. Перечислите способы связывания вещества с сорбентом.
3. Коэффициент распределения вещества и формула его расчета. Распределение веществ на колонке в соответствии с их коэффициентами распределения.
4. Классификация хроматографических методов. Принципы и правила, лежащие в их основе.
5. Хроматограмма в колоночной хроматографии, качественный и количественный анализ. Метод внутреннего стандарта.
6. Хроматограмма в плоскостной хроматографии, качественный и количественный анализ. Хроматографический фактор R_f . Метод внутреннего стандарта.
7. Как соотносится фактор R_f с коэффициентом распределения вещества и временем нахождения его на колонке?
8. Варианты проведения хроматографии.
9. Предложите сорбенты и носители для разделения ряда:
 - а) полярных;
 - б) неполярных соединений.
10. Элюотропный ряд растворителей Траппа. Чем в физике характеризуется полярность растворителя?

Оптические методы анализа

1. На чем основаны оптические методы анализа и конкретно спектрофотометрия?
2. Формула Планка, частота света, длина световой волны.
3. Спектры поглощения и излучения вещества, их связь с энергетическими уровнями молекулы.
4. Виды электромагнитного излучения, их причины.
5. Классификация спектроскопических методов.
6. Сущность эмиссионной и абсорбционной спектроскопии, ядерно-магнитного и электронного парамагнитного резонанса.
7. Закон Бугера — Ламберта — Бэра и уравнение объединенного закона светопоглощения.
8. Светопропускание и оптическая плотность, их использование в количественном анализе. Методы сравнения, добавок, градуировочного графика.
9. Условия проведения количественного анализа спектрофотометрическими методами. Выбор длины волны света.
10. Причины отклонения от линейной зависимости оптической плотности раствора от его концентрации. Как его избежать?

11. Фотометрическая реакция, условия ее проведения. Примеры использования в анализе.
12. Визуальные методы количественного анализа. Необходима ли линейная зависимость оптической плотности раствора от его концентрации в этих методах?

Электрохимические методы анализа

1. Охарактеризуйте сущность электрохимических методов анализа и приведите примеры таких методов.
2. В чем заключается потенциометрическое титрование? Какой закон лежит в основе?
3. На чем основаны методы кондуктометрии?
4. Какие законы лежат в основе кулонометрических методов анализа? Сформулируйте их.
5. На чем основаны вольт-амперометрические методы анализа? Что такое вольтамперограмма?
6. Как определяется точка эквивалентности в амперометрическом титровании?
7. Из каких электродов состоит гальванический элемент при потенциометрическом титровании?
8. Охарактеризуйте индикаторный электрод и электрод сравнения.
9. В каких координатах строится кривая потенциометрического титрования?
10. Назовите достоинства и недостатки потенциометрического титрования.

ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА И ПРИБОРЫ

Химическую посуду, предназначенную для работы в аналитической лаборатории, можно условно подразделить на две группы: посуда общего назначения и посуда специального назначения. К посуде общего назначения относят ту, которая обязательно присутствует в лаборатории и без которой невозможно проводить аналитические исследования. Это — пробирки, стаканы, колбы, воронки простые и делительные, колбы Бунзена и Эрленмейера (конические) и др.

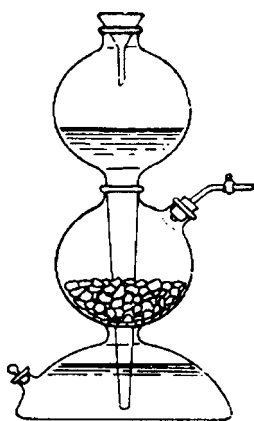


Рис. 17
Аппарат Киппа

К посуде специального назначения относят аппарат Кипа, склянки Тищенко, дефлегматоры, пикнометры, ареометры и др. К мерной (измерительной) посуде относят мерные цилиндры и мерные колбы, пипетки и бюретки.

Аппарат Киппа — прибор для получения газов (рис. 17).

Ареометры — приборы для определения плотности жидкости. Различают ареометры для жидкости легче и тяжелее воды. У ареометров первого типа диапазон шкалы от 1,000 до 0,700 г/мл, а у ареометров второго типа — от 1,000 г/мл и выше. Из-

мерение плотности жидкости проводится при комнатной температуре (20°C).

Бюретки служат для измерения объема выливаемой (дозированной) из них жидкости. Бюретки могут быть со стеклянным краном и без него (с каучуковой трубкой и зажимом или специальным шариковым запором). Наиболее часто применяются бюретки на 25 и 50 мл. Деления бюретки соответствуют, как правило, большие — миллилитрам, малые (шкала) — их десятым долям. В лабораторной практике бюретки в основном используются для титрования.

Бюксы — стеклянные баночки с притертыми крышками служат для взвешивания твердых и жидких веществ, а также для их хранения.

Воронки стеклянные простые с длинным отводом-трубкой используются для переливания жидкостей и фильтрования, а воронки с коротким широким отводом — для пересыпания порошкообразных веществ. При необходимости разделения несмешивающихся жидкостей используют делительные воронки, которые представляют собой толстостенные цилиндры, на коротком отводе которых расположен кран. Верхняя часть воронки закрывается притертой пробкой (рис. 18).

Дефлегматоры применяют для фракционной перегонки жидкостей. В верхнее отверстие дефлегматора

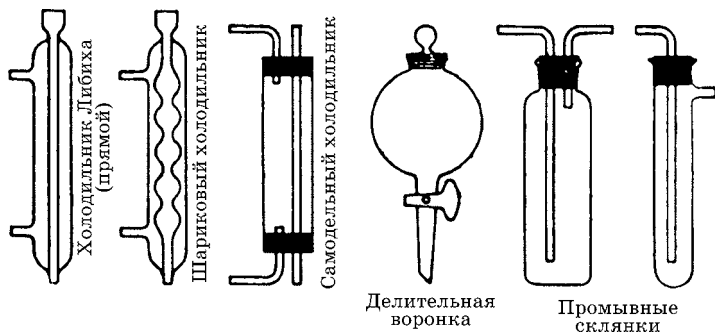


Рис. 18
Стеклянная лабораторная посуда

вставляют насадку Клайзена, в нее термометр, а в отводную трубку — холодильник.

Капельницы используют в основном для хранения индикаторов, а также для отмеривания жидкостей по каплям.

Колбы конические (Эрленмейера) применяют при титровании и для хранения растворов (рис. 20). Они бывают различной емкости.

Колбы круглодонные чаще всего применяют для химических синтезов, нагревания растворов и как приемники при фракционной перегонке.

Колбы мерные используют для получения определенного объема при приготовлении растворов разной концентрации. Они имеют удлиненное узкое горло, на котором нанесена кольцевая черта, показывающая уровень наполнения для получения данного объема (написан на колбе). В отличие от бюреток и пипеток, мерные колбы рассчитаны на вливание определенного объема жидкости. Для количественного анализа наиболее часто используют мерные колбы вместимостью 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл.

Колбы для отсасывания (Бунзена) и воронки для фильтрования (Бюхнера) Колба Бунзена — толстостенная колба конической формы с отростком в верхней части (для соединения с вакуумным насосом), служит для фильтрования при пониженном давлении (вакууме). Фарфоровые воронки Бюхнера, вставляемые в эти колбы, имеют решетку на дне, на которую помещается бумажный фильтр (рис. 19).

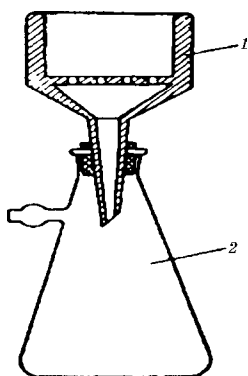


Рис. 19
Колба Бунзена (2) с
воронкой Бюхнера (1)

Пробирки. Обычно применяют стеклянные цилиндрические и конические пробирки вместимостью 2–10 мл. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций, а конические (в том числе пробирки Эппендорфа) — для реакций осаждения и отделения

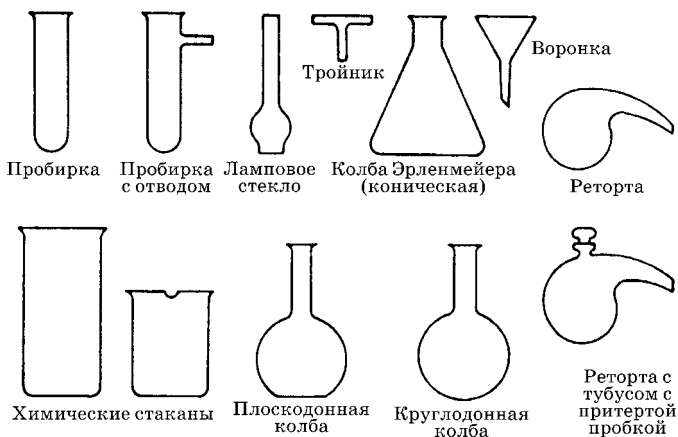


Рис. 20
Стеклоянная химическая посуда

осадка центрифугированием. Для хранения пробирок служат специальные штативы-пробиркодержатели.

Пипетки мерные (градуированные пипетки и пипетки Мора) — длинные узкие стеклянные трубки часто с расширением в середине. На узкой верхней части имеется специальная отметка. Мерные пипетки служат для отбора точного объема раствора. В лабораторной практике чаще всего используют пипетки Мора вместимостью 5, 10, 20 и 50 мл. Особая точность достигается с помощью микропипеток.

Стаканы химические обычно изготавливаются из термостойкого стекла (см. рис. 20). Они отличаются различной вместимостью (от 50 до 1000 мл).

Термометры химические позволяют измерять температуру от -30 до 360°C . Чаще всего используются ртутные термометры.

Холодильники служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении жидкости (рис. 18).

Цилиндры мерные используют для измерения объемов жидких реактивов.

Эксикаторы — емкости из толстостенного стекла, предназначенные для высушивания твердых гигроскопичных веществ.

ТРЕБОВАНИЯ К ЧИСТОТЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

Требования к чистоте посуды, используемой в лаборатории, особенно для химического анализа, должны быть очень высокими. Ее подготовка — это стартовая площадка для любого аналитика, не важно химик он или биолог. Начинают, как правило, с промывки моющими средствами (порошки и др.), далее используют агрессивные растворы, такие как хромпик — раствор бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в концентрированной серной кислоте. После этого посуду многократно промывают обычной водой, в конце — дистиллированной и сушат в сушильном шкафу или на воздухе.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Цитович, И. К.* Курс аналитической химии. — СПб. : Лань, 2009. — 496 с.
2. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2001. — 463 с.
3. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия. — М. : Дрофа, 2007.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Основные положения химии	5
<i>Глава первая</i>	
Качественный анализ	10
1.1. Основные понятия и принципы	10
1.2. Химические методы анализа	10
1.2.1. Макро- и микроанализ	12
1.2.2. Качественные химические реакции	14
1.3. Физические и физико-химические методы анализа	18
<i>Глава вторая</i>	
Количественный анализ	20
2.1. Метрология химического анализа	20
2.1.1. Основные понятия	20
2.1.2. Обработка результатов анализа методом математической статистики	21
<i>Глава третья</i>	
Титриметрический анализ	25
3.1. Основные понятия и принципы	25
3.2. Условия проведения титриметрического анализа	27
3.3. Приготовление растворов титрантов	29
3.4. Способы титрования	30
3.5. Методы титриметрического анализа	32
<i>Глава четвертая</i>	
Кислотно-основное титрование	34
4.1. Основные понятия и принципы	34
4.2. Кривые кислотно-основного титрования	35
4.3. Индикаторы кислотно-основного титрования	38
4.3.1. Ионная теория индикаторов (Оствальд)	38
4.3.2. Хромофорная теория индикаторов	39
4.3.3. Физико-химические характеристики кислотно-основных индикаторов.	41
4.4. Практическое использование метода	43

Глава пятая

Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)	44
5.1. Основные понятия и принципы	44
5.2. Кривые титрования	49
5.3. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования	50
5.4. Практическое использование метода	52
5.4.1. Перманганатометрия	52
5.4.2. Хроматометрия	56
5.4.3. Иодо- и иодиметрия	57
5.4.4. Броматометрия	59

Глава шестая

Комплексометрия (комплексометрия)	61
6.1. Основные понятия и принципы	61
6.2. Кривые титрования	63
6.3. Определение точки эквивалентности	64
6.4. Методы комплексометрического титрования	66
6.5. Практическое использование метода	67

Глава седьмая

Гравиметрический метод анализа	69
7.1. Основные понятия и принципы	69
7.2. Операции метода осаждения	70
7.2.1. Отбор пробы и ее подготовка	71
7.2.2. Взятие навески и ее растворение	71
7.2.3. Осаждение	72
7.2.4. Фильтрование и промывка	75
7.2.5. Высушивание и прокаливание	76
7.2.6. Взвешивание и расчет	77
7.3. Практическое использование метода	77
7.3.1. Определение кристаллизационной воды в кристаллогидратах	78
7.3.2. Определение влажности веществ	78
7.3.3. Определение содержания фосфора в фосфорных удобрениях	78

Глава восьмая

Экстракция	80
8.1. Основные понятия и принципы	80
8.2. Практическое использование метода	82

Глава девятая

Хроматографический анализ	84
9.1. Основные понятия и классификация методов анализа	84
9.2. Принципы качественного и количественного хроматографического анализа	86

9.2.1. Колоночный вариант хроматографии	86
9.2.2. Плоскостной вариант хроматографии	88
9.3. Виды хроматографии и принципы, лежащие в их основе	90
9.3.1. Адсорбционная хроматография	90
9.3.2. Ионообменная хроматография	92
9.3.3. Осадительная хроматография	93
9.3.4. Распределительная хроматография	94
9.3.5. Окислительно-восстановительная хроматография	95
9.3.6. Комплексообразовательная хроматография	96
9.3.7. Гельпроникающая хроматография	97
9.3.8. Аффинная хроматография	98
9.4. Варианты проведения хроматографического анализа	98
9.4.1. Фронтальный вариант	98
9.4.2. Вытеснительный вариант	99
9.4.3. Элюэнтный вариант	100
 <i>Глава десятая</i>	
Оптические методы анализа	101
10.1. Основные понятия и принципы	101
10.2. Краткая характеристика некоторых оптических методов анализа	104
10.3. Теоретические основы количественного анализа оптическими методами	105
10.4. Способы определения концентрации раствора	108
10.5. Фотометрическая реакция	110
10.6. Визуальные методы количественного анализа	111
10.6.1. Метод разбавления (уравнивания)	111
10.6.2. Метод стандартной серии (шкалы окраски)	112
10.6.3. Метод колориметрического титрования (дублирования)	112
10.7. Практическое использование метода	113
 <i>Глава одиннадцатая</i>	
Электрохимические методы анализа	114
11.1. Потенциометрическое титрование	114
11.2. Кулонометрия	117
11.3. Амперометрическое титрование	120
11.4. Кондуктометрическое титрование	122
Контрольные вопросы	126
Лабораторная посуда и приборы	134
Требования к чистоте химической посуды	138
Литература	139

*Владислав Викторович ЕГОРОВ
Наталья Ивановна ВОРОБЬЕВА
Ирина Генриховна СИЛЬВЕСТРОВА*

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Аналитическая химия

У ч е б н и к

Зав. редакцией химической литературы *М. В. Гончаренко*
Технический редактор *С. В. Макаров*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Подготовка иллюстраций *А. П. Маркова*
Верстка *М. И. Хетерели*
Выпускающие *Е. П. Королькова, Н. В. Черезова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 18.02.14.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 7,56. Тираж 700 экз.

Заказ №

Отпечатано в ОАО «Первая образцовая типография»,
филиал «Чеховский Печатный Двор»
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета.
142300, Московская обл., г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1.
Тел.: (495) 988-63-76, факс: 8 (496) 726-54-10.