

# ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ПРАКТИЧЕСКОЕ  
РУКОВОДСТВО



---

ВЫСШАЯ ШКОЛА

УДК 543  
ББК 24.4  
075

Ю. А. Барбалат, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш,  
И. Ф. Долманова, А. А. Железнова, В. М. Иванов,  
Н. А. Пасскова, Г. В. Прохорова, В. И. Фадеева,  
Е. Н. Шаповалова, Н. В. Шведене, Т. Н. Шеховцова, О. А. Шигун

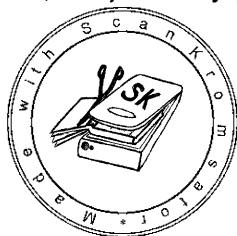
Рецензенты: З. А. Темердашев (зав. кафедрой аналитической химии химического факультета Кубанского государственного университета); проф. В. В. Кузнецов (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева)

**Основы аналитической химии. Практическое руководство:** Учеб. пособие для вузов/ В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, В. М. Иванов и др.; Под ред. Ю. А. Золотова.— М.: Высш. шк., 2001. — 463 с.: ил.

ISBN 5-06-003833-5

Книга служит дополнением к учебнику «Основы аналитической химии» под ред. Ю. А. Золотова (1999 г.); приводятся практические работы по общему курсу аналитической химии. Описанию работ предшествует небольшая теоретическая часть.

*Для студентов университетов, химико-технологических, педагогических, сельскохозяйственных, медицинских и фармацевтических вузов.*



УДК 543  
ББК 24.4

ISBN 5-06-003833-5

© ГУП «Издательство «Высшая школа», 2001

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа», и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия — наука экспериментальная, глубоко ее постичь невозможно без практических работ в лаборатории. Штудирование учебников, лекции, семинары, коллоквиумы, конечно, совершенно необходимы, но почувствовать химию «живьем» можно только в ходе опытов, которые выполняются своими руками. При подготовке любого химика важно видеть вещество, наблюдать его превращения, получать новые соединения, самому исследовать их свойства. При изучении аналитической химии, кроме того, нужно надежно определять количественные характеристики реакций, научиться точно измерять, определять состав, очень существенно — воспитать в себе уважение к точности во всем, что касается эксперимента, к тщательности, даже к простой аккуратности. Все это дает практикум по аналитической химии.

Еще более важно, что этот практикум позволяет ознакомиться с аналитическими приборами и оборудованием, которые в практике работы используются едва ли не всеми химиками. В самом деле, трудно найти химическую лабораторию научно-исследовательского института или предприятия, где не было бы рН-метров, фотометров или хроматографов. Практические работы в химико-аналитической учебной лаборатории обеспечивают возможность познакомиться и со многими другими приборами — все зависит от уровня оснащения практикума в данном вузе. Например, практикум в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова включает спектрофотометры, атомно-абсорбционные спектрометры, атомно-эмиссионные спектрографы, приборы для рентгенофлуоресцентного анализа, полярографы, потенциометры, хроматографы, современные электронные весы и другую аналитическую технику.

Практическое руководство подготовлено коллективом кафедры аналитической химии этого университета; оно обобщает многолетний опыт данного коллектива, скорректированный на базе новых достижений в методике преподавания, успехов аналитического приборостроения, с учетом возможностей наших вузов. Руководство служит дополнением к двухтомному учебнику «Ос-

новы аналитической химии» (второе, переработанное и дополненное издание, 1999 г.); желательно использовать руководство именно в сочетании с указанным учебником.

Материал руководства заведомо избыточен. Вероятно, ни один учебный план не позволит реализовать в практикуме все задачи, все эксперименты, которые собраны в книге. Но эта избыточность позволяет любой кафедре выбрать те работы, которые в наибольшей степени отвечают возможностям, традициям, интересам и пристрастиям кафедры.

Как уже сказано, над руководством работал коллектив, более того, в основе книги — ранее издававшиеся пособия. Это: «Методы обнаружения и разделения» (практическое руководство) под ред. И. П. Алимарина. М.: МГУ, 1984 г.; «Практическое руководство по физико-химическим методам анализа» под ред. И. П. Алимарина и В. М. Иванова. М.: МГУ, 1987 г.; Белявская Т. А. «Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии». М.: Изд-во НЬЮДИАМЕД, 1996 г.

Раздел I гл. 1 написала Т. Н. Шеховцова; гл. 2 § 2.1; 2.2 — В. И. Фадеева; § 2.3 — В. И. Фадеева, В. М. Иванов; гл. 3 § 3.1 — Н. А. Пасекова; § 3.2; 3.3 — Г. Д. Брыкина, гл. 4 — Г. В. Прохорова.

Раздел II гл. 1 — И. Ф. Долманова; гл. 2, 3 — В. И. Фадеева, В. М. Иванов; гл. 4 — И. Ф. Долманова, Т. Н. Шеховцова; гл. 5 — Е. Н. Шаповалова, О. А. Шпигун; гл. 6 — Г. В. Прохорова, Н. В. Шведене; гл. 7 § 7.1; 7.4; 7.5 — Ю. А. Барбалат; гл. 7 § 7.2 — Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш; § 7.3 — А. В. Гармаш, А. А. Железнова, Т. Н. Шеховцова, В. И. Фадеева.

Авторы благодарят к.х.н. Б. Н. Колоколова (НИОПИК) за помощь при подготовке § 2.3 раздела I.

*Авторы*



## Раздел I

---

# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Аналитическая химия — наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений, а также методы установления химического строения веществ.

Идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ являются предметом качественного анализа. Определение содержания (количества или концентрации) составных частей веществ — задача количественного анализа.

Деление на качественный и количественный анализ в какой-то степени условно и традиционно. Чисто качественное обнаружение веществ или элементов («обнаружен» или «не обнаружен») имеет смысл только для общей характеристики объекта анализа, например, для решения вопроса о том, есть ли уран в данной руде, серебро или ртуть в фармацевтических препаратах. Подразумевается, что имеется некий порог концентраций или количеств, выше которого компонент может быть обнаружен (если он есть в объекте). Ответ «не обнаружен» вовсе не означает, что этого компонента вообще нет в анализируемом объекте, просто выбранным методом он не обнаруживается. Как правило, наряду с обнаружением требуется и количественная оценка содержания: «много», «мало», «следы». При обнаружении микроколичеств вещества качественная характеристика вообще может потерять смысл. Например, такие распространенные элементы, как железо, алюминий, кальций, магний всегда присутствуют в минералах на уровне  $n \cdot 10^{-8}\%$ . В этом случае необходимо установить, чему равна величина  $n$ .

# Глава 1

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При обнаружении какого-либо компонента обычно фиксируют появление *аналитического сигнала* — образование осадка, изменение окраски, появление линии в спектре и т. д. Например, при добавлении к раствору хлорида железа (III) раствора гексацианоферрата калия появляется интенсивная синяя окраска. Появление окраски — аналитический сигнал. Другой пример: при внесении солей натрия в пламя оно окрашивается в желтый цвет. В данном случае аналитическим сигналом является окрашивание пламени.

Для получения сигнала в аналитической химии используют химические реакции разных типов (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования), разные процессы, например, осаждение, а также разнообразные химические, физические и даже биологические свойства самих веществ или продуктов их реакций. Поэтому аналитическая химия располагает различными методами для решения своих задач: химическими, физическими и биологическими.

В химических методах обнаружения сигнал, возникающий в результате химической реакции, наблюдают, главным образом, визуально. В физических методах аналитический сигнал, как правило, получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры. Из физических методов широкое распространение для обнаружения веществ получил атомно-эмиссионный спектральный метод анализа.

Между химическими и физическими методами не всегда можно провести строгую границу. И в химических методах сигнал обычно регистрируют, используя физические свойства продуктов реакции. Например, аквакомплексы циркония не люминесцируют под действием ультрафиолетового света, а комплекс циркония с морином способен люминесцировать, поэтому сначала проводят химическую реакцию комплексообразования, а затем используют физическое свойство комплекса светиться под действием ультрафиолетового излучения. Сигнал, основанный на физическом свойстве вещества, можно наблюдать визуально, например, желтую окраску пламени, возникающую при испускании квантов света возбужденными атомами натрия.

По количеству вещества или смеси веществ (пробы), используемой для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ. В табл. 1 приведены диапазоны массы и объема растворов пробы, рекомендуемые отделением аналитической химии Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

Таблица 1.1. Масштабы аналитического эксперимента

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	$> 0,1$	$10 - 10^3$
Полумикроанализ	$0,01 - 0,1$	$10^{-1} - 10$
Микроанализ	$< 0,01$	$10^{-2} - 1$
Субмикроанализ	$10^{-4} - 10^{-3}$	$< 10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$< 10^{-4}$	$< 10^{-3}$

Размер пробы определяет характер операций и технику проведения анализа. При этом содержание компонентов может быть самым разным. В настоящем руководстве для проведения анализа рекомендуется полумикрометод: объем растворов не должен превышать 1 — 2 мл, масса проб — 0,1 г.

Существенными характеристиками реакций, используемых для обнаружения веществ, и методов анализа являются предел обнаружения, чувствительность и избирательность.

Предел обнаружения — минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое может быть обнаружено данным методом с какой-то допустимой погрешностью. Его обозначают  $c_{\min, P}$ , где  $P$  — доверительная вероятность. Чувствительность характеризует изменение сигнала при изменении концентрации или количества и выражается коэффициентом чувствительности (угол наклона градуировочного графика при линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества). Для уверенного обнаружения доверительная вероятность должна быть близка к единице. Поэтому на практике в основном пользуются пределом обнаружения при  $P=0,95$ . Это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что его можно считать надежным.

Предел обнаружения особенно удобен при оценке результатов анализа твердых образцов. При анализе растворов нужно указывать предел обнаружения в определенном объеме  $V$ . Объем анализируемой пробы определяется способом проведения анализа. В данном руководстве предел обнаружения для реакций, выполняемых в пробирках, указан для объема 1 мл, а для микрокристаллоскопических и капельных реакций — для объема 0,05 мл.

Предел обнаружения не является постоянной характеристикой химической реакции, используемой для анализа, и в значительной степени зависит от условий протекания реакции: кислотности среды, концентрации реагентов, присутствия посторонних веществ, температуры, времени наблюдения и др.

Современный качественный анализ располагает большим числом реакций с низким пределом обнаружения. Обычно для об-

нарушения ионов применяют реакции с пределом обнаружения  $10^{-7}$  г (0,1 мкг) в 1 мл раствора. Широкие возможности понижения предела обнаружения в химических методах качественного анализа связаны с применением органических реагентов и смешанолигандных комплексных соединений. Например, предел обнаружения ионов серебра в растворе с *n*-диметиламинобензилиденроданином составляет 0,02 мкг. Реакция с  $K_2CrO_4$  позволяет обнаружить только 2 мкг серебра. При образовании смешанолигандных комплексов изменяется электронная структура центрального атома, заряд и симметрия молекулы комплекса. Например, дитизонат никеля может координировать различные органические основания. Включение в координационную сферу никеля 1,10-фенантролина приводит к образованию смешанолигандного комплекса с более интенсивной окраской, чем у дитизоната никеля.

Физические методы позволяют обнаружить элементы в твердых образцах с еще более низким пределом обнаружения (менее  $10^{-15}$  г). Методом лазерной спектроскопии возможно селективное обнаружение десятков отдельных атомов, а с помощью электронного микроскопа можно обнаружить отдельные атомы.

Для обеспечения низкого предела обнаружения используют ряд приемов. Рассмотрим некоторые из них на примере отдельных реакций.

1. *Микрорентгенофлуоресцентный анализ*. Для обнаружения ионов магния применяют реакцию осаждения его в виде  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , предел обнаружения — 10 мкг магния. При проведении этой реакции микрорентгенофлуоресцентным методом предел обнаружения понижается до 0,6 мкг.

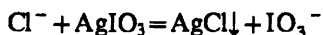
2. *Капельный анализ*. Диметилглиоксим образует с ионами никеля в нейтральных, уксуснокислых и аммиачных растворах ярко-красный осадок. При выполнении реакции на фильтровальной бумаге или капельной пластинке предел обнаружения никеля — 0,16 мкг; в пробирке можно обнаружить 1,4 мкг никеля в 1 мл. Предел обнаружения можно снизить до 0,015 мкг, если каплю анализируемого раствора нанести на фильтровальную бумагу, пропитанную диметилглиоксимом.

3. *Флотация*. Осадок диметилглиоксимата никеля флотируется на границе раздела фаз вода — изоамиловый спирт или вода — диэтиловый эфир. При этом предел обнаружения никеля понижается до 0,002 мкг.

4. *Экстракция*. Диэтилдитиокарбаминаты образуют с ионами меди (II) внутрикомплексное соединение красного цвета, хорошо растворимое в хлороформе и тетрахлориде углерода, предел обнаружения меди — 0,01 мкг.

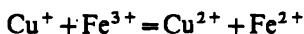
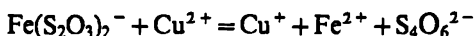
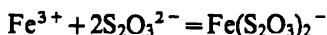
5. *Метод «умножающихся реакций»*. «Умножающиеся реакции» — ряд последовательных реакций, в результате которых

получается новое вещество в количестве, во много раз превышающем первоначальное количество обнаруживаемого вещества. Например:



Как видно, количество выделившегося в результате реакций иода в 6 раз больше количества хлорид-ионов. Коэффициент умножения равен 6. Коэффициент умножения может достигать десятков и сотен.

6. *Каталитические реакции.* Окисление тиосульфат-ионов ионами железа (III) ускоряется в присутствии ионов меди:



Время обесцвечивания тиоцианата железа тиосульфатом натрия в отсутствие меди около 2 мин. В присутствии ионов меди раствор обесцвечивается мгновенно. Предел обнаружения меди — 0,02 мкг.

7. *Люминесцентные реакции.* В нейтральных и уксуснокислых растворах ионы алюминия образуют с морином комплексное соединение, способное к интенсивной зеленой флуоресценции при дневном и ультрафиолетовом освещении. Предел обнаружения алюминия — 0,2 мкг. Предел обнаружения можно снизить до 0,005 мкг, если нанести каплю анализируемого раствора на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором морина. После обработки пятна раствором HCl наблюдают светло-зеленую флуоресценцию.

8. *Реакции на носителях.* В присутствии ионов германия на поверхности анионообменника, обработанного раствором гематоксилина, появляется фиолетовое или черное окрашивание. Поверхность сорбента в отсутствие германия окрашена в желтый цвет. Предел обнаружения германия — 0,003 мкг.

Предел обнаружения является важнейшей характеристикой эффективности метода анализа и реакции. Другой существенной характеристикой является избирательность.

Согласно рекомендации ИЮПАК различают специфические и избирательные (селективные) методы, реакции и реагенты. Специфическими называют те методы, реакции или реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить



только одно вещество; избирательными — методы, реакции и реагенты, позволяющие обнаружить небольшое число веществ.

Избирательность достигается правильным выбором и установлением соответствующих условий реакции. Реакцию или реагент можно сделать более избирательными или иногда даже специфическими варьированием pH, концентрации, маскированием, изменением степени окисления элементов, температуры. По избирательности реагенты можно разделить на три группы.

1. Специфические реагенты. Например: крахмал для обнаружения  $I_2$ ; NaOH или KOH для обнаружения  $NH_4^+$ ; миндальная кислота в 7 М HCl для обнаружения Zr (IV).

2. Избирательные (селективные) реагенты. Например: диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr(IV), Th(IV);  $H_2O_2$  в кислой среде — с Ti(IV), V(V), Mo(VI); фениларсоновая кислота в сильноокислой среде — с Zr(IV), Nb(V), Ta(V).

3. Групповые реагенты, используемые в систематическом анализе смеси катионов. Например: HCl на Ag(I), Hg(I), Tl(I), Pb(II);  $H_2SO_4$  на Ca(II), Sr(II), Ba(II), Pb(II), Ra(II);  $H_2S$  в кислой среде на Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II, IV), Sb(III, V), Hg(II), Bi(III).

Групповые и селективные реагенты, образующие малорастворимые соединения с ионами, используют при разделении катионов на аналитические группы и для селективного осаждения некоторых ионов. Последовательное разделение ионов на отдельные аналитические группы методом осаждения групповыми реагентами является первым и наиболее вероятным этапом систематического качественного химического анализа исследуемого образца. Метод дробного обнаружения ионов основан на применении специфических и селективных реагентов. Дробное обнаружение ионов с использованием селективных реагентов без разделения на группы возможно благодаря маскированию мешающих ионов, изменению pH и других условий.

Решающую роль при дробном обнаружении ионов играют органические реагенты. Конечно, еще нет такого органического реагента, который бы взаимодействовал только с одним элементом. Но хотя этот идеал, по-видимому, представляется недостижимым, некоторые реагенты приближаются к нему. Например, арсеназо III реагирует в 8 М HCl с Zr(IV) с образованием комплексов зеленого цвета, мешают реакции только Th(IV) и Ti(IV). Реакции иридия (IV) с малахитовым зеленым в 2 М  $CH_3COOH$  мешают только рутений и золото.

Широкие возможности органических реагентов связаны, во-первых, с их многообразием и, следовательно, возможностью выбора подходящего реагента, во-вторых, с разнообразием

свойств комплексов, таких как устойчивость, растворимость, летучесть, окраска, окислительно-восстановительные свойства.

Обнаружение элементов в смеси — трудная аналитическая задача, поскольку обнаруживаемые ионы и сопутствующие им ионы могут вступать в реакции со сходным внешним эффектом. Помехи со стороны сопутствующих ионов начинают проявляться при определенном соотношении обнаруживаемых и мешающих ионов и усиливаются с увеличением концентрации последних. Для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов используют, главным образом, два пути.

1. Маскирование мешающих ионов. Для этого используют химические реакции, протекающие в той же фазе, что и реакции с обнаруживаемым ионом, и приводящие к уменьшению концентрации мешающих ионов или реагента. Для маскирования и демаскирования применяют реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

2. Избирательное распределение компонентов анализируемой системы между двумя разделяющимися фазами (методы разделения). Наибольшее значение в практике анализа имеют осаждение, экстракция и хроматография.

## Глава 2

### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ

Качественный анализ неорганических и органических веществ, осуществляемый химическими методами, основан на реакциях образования осадка определенного цвета, формы и свойств, окрашенного растворимого соединения или окрашенного продукта окислительно-восстановительной реакции, а также газа со специфическими химическими и физическими свойствами.

Химические реакции обнаружения различаются по технике и методике выполнения и способу наблюдения. Реакции можно выполнять «мокрым» и «сухим» путем. Чаще применяют анализ «мокрым» путем; при этом исследуемое вещество необходимо предварительно растворить в воде, кислоте или щелочи. Если вещество нерастворимо, следует сплавить его, например, со щелочью, а затем уже полученный плав растворить в воде или кислоте.

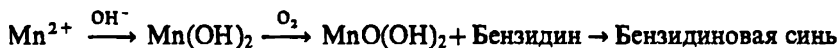
Реакции «сухим» путем иногда используют для анализа твердых веществ, но чаще для проведения предварительных испытаний.

Реакции, выполняемые «мокрым» путем, проводят преимущественно в пробирках и результат реакции наблюдают визуально. Если реакцию проводят в гетерогенной системе из двух несмеши-

вающихся растворителей (экстракция), то используют делительные воронки или пробирки с притертыми пробками. Образующиеся при встряхивании соединения переходят в один из растворителей. Особенно часто используют реакции, сопровождающиеся образованием окрашенных соединений. Использование экстракции обычно обеспечивает относительно низкий предел обнаружения и повышает избирательность.

Для обнаружения ионов можно использовать реакции, в результате которых образуются соединения с характерной формой кристаллов (микрористаллоскопические реакции). При анализе микрористаллоскопическим методом реакции проводят на предметном стекле. Форму и цвет образующихся кристаллов рассматривают под микроскопом.

Для обнаружения веществ используют также капельный метод анализа. Методика выполнения капельных реакций заключается в нанесении капель испытуемого раствора и раствора реагента на поверхность пористых материалов (фильтровальная бумага), на непроницаемые среды (капельные пластинки), в микротигли, на часовые стекла и в пробирки для микроанализа. Некоторые химические, особенно цветные, реакции имеют более низкий предел обнаружения, если их выполнить на бумаге, а не на капельной пластинке или в пробирке. Хорошим примером в данном случае может служить обнаружение  $Mn(II)$  по реакции



Эту реакцию можно применить для обнаружения на бумаге малых количеств марганца; предел обнаружения — 0,15 мкг. Если реакцию проводить на капельной пластинке или в пробирке, можно обнаружить только 3 мкг в капле раствора.

## 2.1. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

**Реакции в пробирке.** Исследуемый раствор (2 — 3 капли) вносят в пробирку капиллярной пипеткой так, чтобы кончик пипетки не коснулся стенок пробирки. Соблюдая условия проведения реакции, прибавляют 2 — 3 капли раствора реагента. Наблюдая внешний эффект реакции.

**Микрористаллоскопические реакции.** Каплю исследуемого раствора помещают на чистое и сухое предметное стекло, рядом помещают каплю реагента и соединяют их стеклянной палочкой. Капля должна быть небольшой ( $d=5—10$  мм). Под микроскопом наблюдают форму кристаллов. Наблюдение начинают через некоторое время после внесения реагента. В различных точках капли условия роста кристаллов различны. По периферии, где

в бóльшей степени испаряется растворитель, кристаллы образуются в первую очередь. В центре капли, где испарение не имеет большого значения, кристаллы появляются позже.

**Капельные реакции.** Каплю раствора реагента наносят на полоску фильтровальной бумаги капилляром (конец должен быть ровным). Для этого концом капилляра слегка прикасаются к бумаге. Пятно должно быть круглой формы ( $d=2-3$  мм). В центр полученного пятна аналогичным образом наносят каплю исследуемого раствора.

**Реакции методом растирания.** Небольшое количество исследуемого твердого вещества растирают на фарфоровой пластинке или в ступке с примерно равным количеством твердого реагента. Если в исследуемом веществе присутствуют ионы обнаруживаемого элемента, растертая смесь приобретает характерную окраску продукта взаимодействия этих ионов с реагентом. Например, при растирании минерала, содержащего  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , вследствие образования  $(\text{NH}_4)_m\text{Fe(SCN)}_n$  смесь приобретает красную окраску. Следует заметить, что большинство реакций при растирании твердых веществ идет с участием воды, адсорбированной из воздуха или содержащейся в данном соединении в виде кристаллизационной воды, и к реакциям сухим путем они могут быть отнесены лишь условно.

**Обнаружение с использованием экстракции.** Реакции проводят в пробирках с притертыми пробками. Для понижения предела обнаружения вещества соотношение объемов органической и водной фаз обычно берут следующее:  $V_o:V_v=1:3; 1:4$ . К нескольким каплям испытуемого раствора в пробирке добавляют все необходимые реагенты и органический растворитель (5 — 10 капель), закрывают пробирку пробкой и взбалтывают в течение 1 — 2 мин. После расслаивания наблюдают окраску или люминесценцию слоя органического растворителя.

**Люминесцентные реакции.** Люминесцентные реакции обычно проводят в виде капельных на предметном стекле или на фильтровальной бумаге, реже в пробирках. Выполнение этих реакций требует большой тщательности, так как само свечение (флуоресценция или фосфоресценция) существенно зависит от присутствия примесей, концентрации реагента и определяемого вещества, природы растворителя, температуры. При выполнении люминесцентных реакций (особенно с органическими реагентами) необходимо проводить *контрольный опыт*. Для этого рядом с каплей анализируемого раствора наносят каплю контрольного раствора, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Техника нанесения на бумагу капель исследуемого раствора и реагента обычная. Влажное пятно высушивают на воздухе и наблюдают люминесценцию в ультрафиолетовом свете.

Часто люминесцентные капельные реакции (например, при обнаружении висмута (III), сурьмы (III), свинца (II), меди (II)) проводят при низкой температуре. Для проведения таких реакций необходимы жидкий азот и относительно толстая фильтровальная бумага, хорошо впитывающая влагу.

Пинцетом осторожно погружают бумагу с исследуемой каплей в сосуд Дьюара с жидким азотом на 20 — 30 с (до прекращения кипения азота). Вынимают бумагу и сразу рассматривают в ультрафиолетовом свете. *С сосудами Дьюара нужно обращаться осторожно!* Иногда они могут растрескиваться и даже взрываться. Поэтому сосуды Дьюара должны находиться в специальной подставке — деревянном или железном футляре.

## 2.2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ

В лаборатории химических методов обнаружения для каждого студента необходим следующий набор стеклянной и фарфоровой посуды. В набор входят конические и цилиндрические пробирки вместимостью 3 — 5 мл. Конические пробирки наиболее удобны для отделения осадка от раствора центрифугированием, вследствие чего их называют «центрифужными». Пробирки помещают в деревянные или пластмассовые штативы.

Стаканы и конические колбы (обычно вместимостью 10 мл) используют при работе со сравнительно большими объемами растворов. Для выполнения цветных реакций, сопровождающихся характерной окраской осадка или раствора, можно использовать часовые стекла диаметром 4 — 5 см и с возможно большей выпуклостью. Плоские предметные стекла служат для микрокристаллоскопических реакций. Размер стекла 15 × 75 мм. Рекомендуется пользоваться тонкими предметными стеклами, так как при проведении реакций часто приходится прибегать к нагреванию. Фарфоровые чашки вместимостью 5 — 10 мл служат для выпаривания или нагревания растворов. Фарфоровые тигли применяют для сплавления нерастворимых веществ. Капиллярные пипетки, шпатели, стеклянные палочки используют для отбора растворов, твердых веществ, перемешивания и т. д. Ступки фарфоровые или агатовые применяют для измельчения проб. Вся стеклянная и фарфоровая посуда должна быть тщательно вымыта. Часто присутствие даже очень малых количеств загрязнений искажает результат реакции, что создает неуверенность у работающего или ведет к ошибочным заключениям. Посуду сначала промывают с помощью ерша содовым раствором, после чего ополаскивают несколько раз водопроводной водой и, наконец, дистиллированной водой из индивидуальной промывалки.



**Нагревание и выпаривание.** При проведении многих реакций требуется нагревание. Нагревать растворы в пробирках на открытом пламени горелки нельзя. Поэтому пробирки с раствором нагревают в водяной бане, т. е. в сосуде, заполненном кипящей дистиллированной водой. Если необходимо нагреть большой объем раствора в стакане или колбе, нагревание ведут на газовой горелке, поставив стакан или колбу на асбестированную сетку.

Выпаривание растворов для их концентрирования или упаривания досуха проводят в фарфоровых чашках или тиглях. Рекомендуется выполнять эту операцию на песочных банях или электронагревателях под тягой. Растворение сухого остатка следует проводить после охлаждения чашки или тигля, иначе произойдет разбрызгивание.

**Осаждение.** Для получения осадка к нескольким каплям исследуемого раствора, обычно в центрифужной пробирке, прибавляют пипеткой указанное число капель реагента, предварительно создав нужные условия. После сливания исследуемого раствора и реагента содержимое пробирки необходимо тщательно перемешать и, если нужно, нагреть в водяной бане.

Реакции осаждения могут иметь двоякую цель: обнаружение веществ или отделение одних веществ от других, содержащихся в растворе. В первом случае необязательно, чтобы реакция прошла полностью. Часто бывает достаточно одной капли реагента, чтобы судить о присутствии или отсутствии того или иного вещества. Во втором случае, наоборот, необходимо, чтобы проводимая реакция дошла до конца. Для проверки *полноты* осаждения после центрифугирования выделившегося осадка к прозрачному раствору прибавляют каплю реагента. Если раствор остается прозрачным, осаждение полное. В противном случае операцию осаждения повторяют.

**Отделение раствора от осадка.** Осадок от раствора чаще всего отделяют центрифугированием с помощью электрических центрифуг. Если имеется большое количество жидкости, а осадок и другие твердые вещества не представляют интереса, можно часть раствора для анализа отобрать при помощи пипетки. Для отделения осадка от больших количеств жидкости прибегают к фильтрованию.

При пользовании центрифугой необходимо соблюдать следующие правила. Для центрифугирования следует использовать конические пробирки, по возможности одинаковые по размеру и форме. Жидкость в пробирку наливать надо так, чтобы уровень ее был на 6 — 8 мм ниже края во избежание попадания жидкости в гильзу центрифуги. Для сохранения баланса каждая пробирка, содержащая пробу, должна быть уравновешена другой пробир-

кой, содержащей приблизительно равный объем воды. Предохранительную крышку центрифуги нельзя поднимать до ее полной остановки.

При центрифугировании осадки собираются в коническом конце пробирки. Прозрачный раствор сливают с осадка или отбирают пипеткой.

**Промывание осадка.** Осадок после отделения раствора пропитан им и содержит имевшиеся в растворе компоненты. Для достижения полного разделения осадок необходимо промыть. Обычно применяют дистиллированную воду. Если осадок способен переходить в коллоидное состояние, его промывают раствором электролита (коагулятора). Достаточно промыть осадок 2 — 3 раза. Нередко рекомендуется промывать осадки горячей жидкостью. Для промывания осадка в пробирку добавляют 10 — 15 капель промывной жидкости, тщательно перемешивают смесь стеклянной палочкой, помещают пробирку в водяную баню. После нагревания в течение 1 мин полученную смесь центрифугируют, центрифугат отделяют.

## 2.3. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ

Аналитическая классификация катионов связана с их разделением на аналитические группы при последовательном действии групповыми реагентами. В настоящем руководстве подробно рассматривается кислотно-щелочная схема разделения катионов, поэтому их аналитические реакции целесообразно изучать в соответствии с кислотно-щелочной классификацией:

<i>Номер группы</i>	<i>Катионы</i>
I	Li(I), $\text{NH}_4^+$ , Na(I), K(I), Mg(II)
II	Ca(II), Sr(II), Ba(II)
III	Ag(I), Hg(I), Pb(II), W(VI)
IV	Zn(II), Al(III), Sn(II, IV), V(V), Cr(III), Mo(VI)
V	Ti(IV), Zr(IV), Sb(III, V), Bi(III), Mn(II), Fe(II, III)
VI	Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Mg(II)

Поскольку катион Mg(II) практически всегда встречается с катионами I и II групп и по аналитическим свойствам занимает промежуточное положение, характерные реакции ионов магния изучают после реакций катионов I группы.

При изучении реакций обнаружения все этапы работы следует фиксировать в лабораторном журнале. Форма записи приведена ниже:

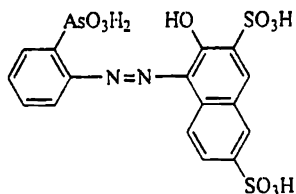
Таблица 2.1. Реакции обнаружения иона магния

Реагент	Уравнение реакции	Наблюдения	Условия проведения реакции
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{NH}_3$	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 = \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$	Образуется белый кристаллический осадок	Реакцию следует проводить в аммиачном буферном растворе

### 2.3.1. ПЕРВАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

#### Литий

1. Торон [1(2-арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислота] с ионами лития в щелочном растворе образует растворимое в воде комплексное соединение с соотношением компонентов  $\text{Li} : \text{R} = 1 : 1$



В щелочной среде торон имеет оранжево-красную окраску, комплекс лития с тороном — желтую. Природа связи в комплексе неизвестна. Соединение не экстрагируется хлороформом, бутанолом, амилацетатом. Реакцию можно проводить в водно-ацетонной среде (70% ацетона). Предел обнаружения лития — 2 мкг. Обнаружению лития не мешают  $\text{K(I)}$ ,  $\text{Na(I)}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , тартрат- и цитрат-ионы; мешают ионы  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ . Мешающее действие катионов устраняют, маскируя их ЭДТА.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли раствора торона, 2 капли 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$  и 1 каплю анализируемого раствора. В присутствии ионов лития раствор окрашивается в желтый цвет, в отсутствие ионов лития остается оранжево-красным (контрольный опыт).

В присутствии мешающих катионов реакцию проводят следующим образом: к 4 — 5 каплям раствора добавляют 1 — 2 капли насыщенного раствора ЭДТА, 2 капли 30%-ного раствора NaOH и 1 — 2 капли раствора торона.

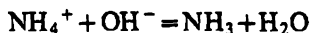
2. 8-Оксихинолин (люминесцентная реакция). С ионами лития в щелочной среде 8-оксихинолин образует соединение, обладающее голубовато-зеленой флуоресценцией. Предел обнаружения лития — 0,2 мкг. Не мешают 100-кратные количества Na(I) и K(I). При pH 9 — 10 флуоресцирующие оксихинолинаты дают Al(III), Mg(II), Zn(II), поэтому их предварительно отделяют.

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы лития, каплю 2 М KOH или NaOH и каплю 0,03%-ного этанольного раствора реагента. Пятно высушивают на воздухе и наблюдают голубовато-зеленое свечение в ультрафиолетовом свете.

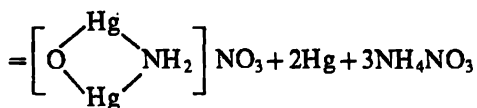
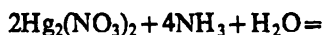
3. Окрашивание пламени. Летучие соли лития (LiCl, LiNO<sub>3</sub>) окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет. В спектро스코пе прямого зрения наблюдают линию при 670 нм.

### Аммоний

1. Гидроксид калия (натрия). При действии щелочей на раствор соли аммония при нагревании выделяется газообразный аммиак, который можно обнаружить по изменению окраски влажной универсальной индикаторной или лакмусовой бумаги:



Выделяющийся аммиак можно также обнаружить по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной раствором солей Hg(I):

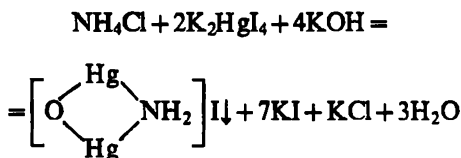


Предел обнаружения аммония — 0,2 мкг. Реакция обнаружения иона аммония по выделению аммиака является специфической.

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают стеклянный цилиндр, высота и диаметр которого ~ 1 см, внутрь цилиндра помещают 1 — 2 капли раствора, содержащего ионы аммония, и 1 — 2 капли 2 М NaOH или KOH, следя за тем,

чтобы раствор щелочи не попал на верхнюю часть цилиндра. Накрывают цилиндр другим предметным стеклом, прикрепив к его внутренней стороне влажную индикаторную бумагу или фильтровальную бумагу, смоченную раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

2. Реактив Несслера в щелочной среде образует с ионами аммония оранжевый осадок:



Если концентрация ионов аммония мала, осадок не выпадает, а раствор окрашивается в оранжевый цвет. Предел обнаружения аммония — 0,15 мг. Ионы, образующие малорастворимые окрашенные гидроксиды, предварительно осаждают избытком  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ . Ионы  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Sb(III)}$  и  $\text{Sn(II)}$  реагируют с иодид-ионом и разрушают реактив.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы аммония, добавляют 1 — 2 капли реактива Несслера. Образуется оранжевый осадок.

### Натрий

1. Октаацетат-триуранилат цинка (никеля) (микрористаллоскопическая реакция). При взаимодействии с ионами натрия при pH 7 образуются тетраэдрические или октаэдрические кристаллы  $\text{NaM}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  (рис. 2.1).

Предел обнаружения натрия — 0,1 мкг. Обнаружению натрия мешают ионы  $\text{Li(I)}$ ,  $\text{Hg(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ , дающие осадки с реагентом. Анионы  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$  образуют малорастворимые фосфаты или арсенаты цинка и никеля и поэтому разрушают реагент. Ионы  $\text{K(I)}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$  мешают проведению реакции при содержании более 5 г/л. Их можно удалить дей-

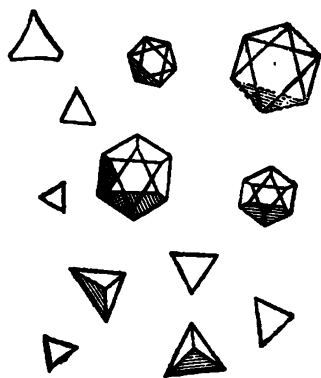


Рис. 2.1. Кристаллы  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



ствием  $K_2CO_3$ , предварительно проверенного на отсутствие в нем иона натрия.

**Выполнение реакции.** На предметное стекло помещают каплю раствора, содержащего ионы натрия, рядом помещают каплю раствора реагента и стеклянной палочкой соединяют капли. Дают постоять и рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

**2. Октаацетат-триуранилат цинка (люминесцентная реакция).** Нонаацетат-триуранилат-цинкат (II) натрия обладает яркой флуоресценцией зеленого цвета. При содержании натрия более 10 мкг свечение наблюдается сразу же после прибавления реагента, при меньших содержаниях натрия свечение становится заметным лишь через 1 — 4 мин. Флуоресценция обусловлена наличием иона уранила ( $UO_2^{2+}$ ), а интенсивность свечения зависит от агрегатного состояния его соединений. Так, октаацетат-триуранилат цинка в водном растворе очень слабо флуоресцирует, а в твердом состоянии обладает яркой желто-зеленой флуоресценцией. Поэтому реакцию на натрий лучше проводить капельным методом на предметном стекле, а не на фильтровальной бумаге. Адсорбируясь на ней, октаацетат-триуранилат цинка начинает флуоресцировать, что мешает обнаружению натрия.

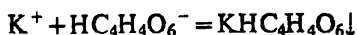
Предел обнаружения натрия — 0,03 мкг. Реакция довольно селективна. Аналогичную реакцию дает лишь литий. Ионы  $NH_4^+$ , K(I), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cd(II), Hg(I), Al(III) не мешают обнаружению натрия даже при содержании 5 г/л.

**Выполнение реакции.** На предметное стекло помещают каплю раствора, содержащего ионы натрия, и каплю уксуснокислого раствора октаацетат-триуранилата цинка. При облучении ультрафиолетовым светом наблюдают зеленое свечение.

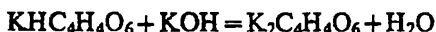
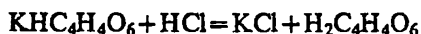
**3. Окрашивание пламени.** Летучие соли натрия ( $NaCl$ ) окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают линию при 590 нм.

## *Калий*

**1. Гидротартрат натрия** образует с ионами калия при pH 4 — 5 белый кристаллический осадок  $KHC_4H_4O_6$ :



Осадок гидротартрата калия склонен образовывать пересыщенные растворы. Осадок растворяется в горячей воде, щелочах и кислотах, более сильных, чем винная ( $pK_a < pK_{a1}$  винной кислоты):



Предел обнаружения калия — 1,2 мг. Мешает ион аммония, образующий аналогичный осадок. Ионы тяжелых металлов, как правило, образуют при избытке тартрат-ионов растворимые комплексные соединения.

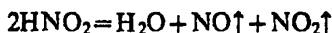
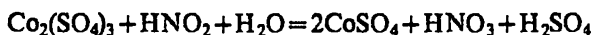
Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы калия, прибавляют 2 — 3 капли раствора  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и для ускорения образования осадка потирают стеклянной палочкой по стенкам пробирки. Выпадает белый кристаллический осадок.

При использовании в качестве реагента винной кислоты необходимо добавить 2 — 3 капли раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

2. Гексанитрокобальтат (III) натрия образует с ионами калия при pH 4 — 5 желтый осадок  $\text{K}_n\text{Na}_m\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , где  $n + m = 3$  (основным соединением является  $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ ):



Осадок нерастворим в уксусной кислоте, но растворяется при нагревании в сильных кислотах с образованием азотистой кислоты, которая легко разлагается и одновременно восстанавливает  $\text{Co}(\text{III})$  до  $\text{Co}(\text{II})$ :



Соединение разлагается щелочами с образованием темно-бурого осадка  $\text{Co}(\text{OH})_3$ :



Предел обнаружения калия — 20 мкг. Предел обнаружения можно понизить до 4 мкг при выполнении реакции капельным методом. Мешают ионы аммония и лития, так как они образуют аналогичные желтые осадки, иодиды из-за их окисления нитритом до  $\text{I}_2$ , окислители, так как они разрушают реагент. Щелочноземельные элементы,  $\text{Fe}(\text{II,III})$ ,  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  и некоторые другие не дают осадков.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы калия, добавляют 2 — 3 капли раствора реагента и слегка нагревают в водяной бане. Образуется желтый осадок. Если раствор кислый, необходимо добавить  $\text{CH}_3\text{COONa}$  до pH 4 — 5.

3. Гексанитрокупрат (II) свинца и натрия (микрокристаллоскопическая реакция). При действии  $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  на раствор соли калия образуются черные или коричневые кубические кристаллы  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  (рис. 2.2).

Предел обнаружения калия — 0,15 мкг. Мешают  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{I}^-$ .

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора, содержащего ионы калия. Рядом помещают 1 каплю раствора  $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ . Стеклой палочкой соединяют капли и дают постоять. Рассматривают под микроскопом образовавшиеся кристаллы.

4. Окрашивание пламени. Летучие соли калия ( $\text{KCl}$ ) окрашивают пламя газовой горелки в бледно-фиолетовый цвет. В спектро-скопе прямого зрения наблюдают темно-красную линию при 769 нм (за пределами шкалы). Иногда рассматривают пламя через синее стекло или раствор индиго в специальной «индиговой призме» или склянке. В этих условиях можно обнаружить калий

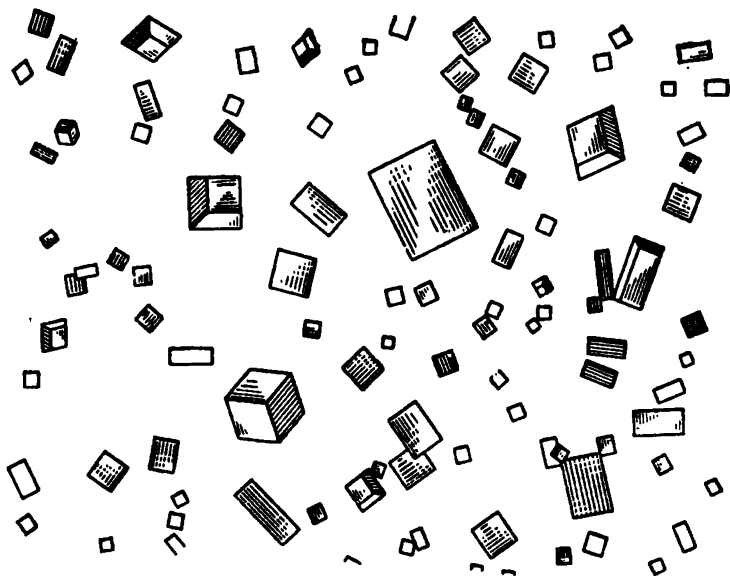
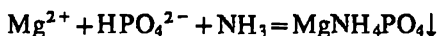


Рис. 2.2. Кристаллы  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$

в присутствии натрия, так как синее стекло или раствор индиго поглощают желтые лучи натрия. Предел обнаружения калия — 0,0001 мкг.

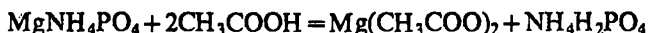
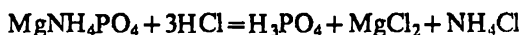
### *Магний*

**1. Гидрофосфат натрия** образует с ионами магния в присутствии  $\text{NH}_3$  при pH 9 белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ :



При  $\text{pH} > 10$  могут образоваться  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Рекомендуется к кислому анализируемому раствору прибавлять  $\text{NH}_3$  до  $\text{pH} \sim 9$ . Из-за образования  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pH раствора поддерживается постоянным.

Осадок растворяется в сильных кислотах и в уксусной кислоте:



Предел обнаружения магния — 10 мкг. Мешают ионы, образующие малорастворимые фосфаты;  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K(I)}$  и  $\text{Na(I)}$  не мешают.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы магния, прибавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{HCl}$ , 1 каплю раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и при перемешивании по каплям прибавляют 2 М  $\text{NH}_3$  до появления запаха аммиака ( $\text{pH} \sim 9$ ). Выпадает белый кристаллический осадок.

**2. Гидрофосфат натрия (микрорекристаллокопическая реакция).** При медленной кристаллизации (разбавленный раствор соли магния) образуются кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2.3, а), а при быстрой кристаллизации (более концентрированный раствор соли магния или раствор, содержащий большое количество ионов  $\text{NH}_4^+$ ) образуются звездочки или древовидные образования (рис. 2.3, б). Предел обнаружения магния — 0,6 мкг.

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают каплю раствора, содержащего ионы магния, рядом помещают каплю раствора реагента (смесь  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Стеклопалочкой соединяют капли и рассматривают под микроскопом образовавшиеся кристаллы.

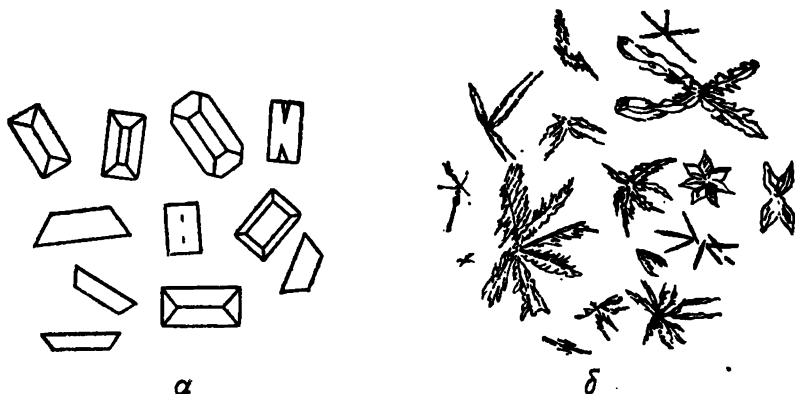
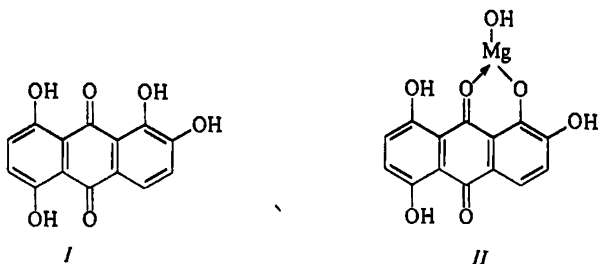


Рис. 2.3. Кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , образующиеся при медленной (а) и быстрой (б) кристаллизации

3. Хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон) (I) с ионами магния образует в щелочном растворе малорастворимое соединение синего цвета, которому приписывают структуру (II):



Предполагают, что хинализариновый лак является адсорбционным соединением гидроксида магния с реагентом. Весьма вероятно образование хелатов переменного состава.

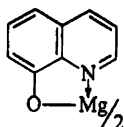
Предел обнаружения магния — 5 мкг. Обнаружению не мешают ионы щелочноземельных металлов; в присутствии достаточно большого количества щелочи не мешают ионы алюминия.

Ион аммония мешает обнаружению иона магния, так как препятствует образованию гидроксида магния. Раствор реагента в щелочной среде окрашен в фиолетовый цвет, поэтому необходимо проведение контрольного опыта.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы магния, добавляют 1 каплю раствора хинализарина и 2 капли 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . Образуется осадок синего цвета. Для проведения контрольного опыта к 1 — 2 каплям воды

добавляют 1 каплю раствора хинализарина, 2 капли раствора NaOH. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

4. 8-Оксихинолин (люминесцентная реакция). 8-Оксихинолин образует с ионами магния при pH 9 — 12 флуоресцирующий зеленым светом оксихинолинат



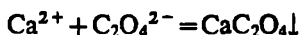
Предел обнаружения магния — 0,025 мкг. Интенсивность свечения повышается при обработке влажного пятна с оксихинолинатом магния раствором  $\text{NH}_3$ . Мешают  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ .

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы магния, и каплю этанольного раствора реагента. Образующийся оксихинолинат магния обрабатывают каплей 10%-ного раствора аммиака. При рассмотрении влажного пятна в ультрафиолетовом свете наблюдается зеленое свечение.

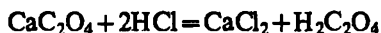
### 2.3.2. ВТОРАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

#### *Кальций*

1. Оксалат аммония образует с ионами кальция кристаллический осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :



Осадок растворим в сильных кислотах, но нерастворим в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

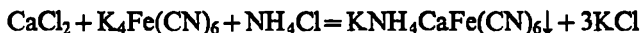


Предел обнаружения кальция — 20 мкг. Мешают  $\text{Ba(II)}$  и  $\text{Sr(II)}$ , дающие с  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  аналогичные осадки. Отличительной особенностью осадков  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  и  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  является их растворимость в уксусной кислоте:



Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы кальция, добавляют 2 — 3 капли раствора реагента. Выпадает белый кристаллический осадок.

2. Гексацианоферрат(II) калия при  $\text{pH} > 7$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  взаимодействует с ионами кальция с образованием белого кристаллического осадка состава  $\text{K}_n(\text{NH}_4)_m\text{CaFe}(\text{CN})_6$ , где  $n$  и  $m$  в зависимости от условий могут меняться от 0 до 2:



Осадок нерастворим в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Это позволяет отличить его от  $\text{SrCO}_3$ , который может образоваться в присутствии ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в щелочных растворах. Предел обнаружения кальция — 50 мкг. Мешают  $\text{Ba}(\text{II})$  и  $\text{Mg}(\text{II})$ .

Выполнение реакции. На часовом стекле перемешивают каплю исследуемого раствора с 2 — 3 каплями раствора реагента, затем добавляют 1 — 2 капли раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , каплю этанола и снова перемешивают. Помутнение или появление кристаллического осадка указывает на присутствие кальция. Удобнее пользоваться черной капельной пластинкой или часовое стекло помещать на черную бумагу.

3. Серная кислота (микрорископическая реакция). В разбавленных растворах ион кальция образует с серной кислотой характерные игольчатые кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2.4). Предел обнаружения кальция — 1 мкг. Мешают  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Ba}(\text{II})$  и  $\text{Sr}(\text{II})$ , если они присутствуют в 10-кратном количестве по отношению к кальцию.

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают каплю раствора соли кальция, рядом помещают каплю  $\text{H}_2\text{SO}_4$

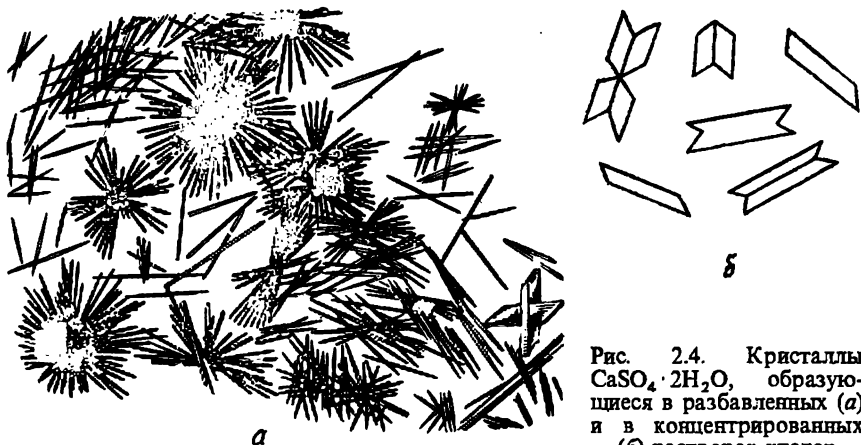


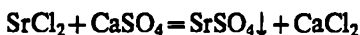
Рис. 2.4. Кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующиеся в разбавленных (а) и в концентрированных (б) растворах кислот

(1:4). Стеклой палочкой соединяют капли, дают постоять и рассматривают под микроскопом кристаллы (главным образом по краям капли).

4. **Окрашивание пламени.** Летучие соли кальция ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) окрашивают пламя газовой горелки в кирпично-красный цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают зеленую линию при 554 нм и красную линию при 622 нм. Линии расположены симметрично относительно линии натрия 590 нм.

### *Стронций*

1. Гипсовая вода (насыщенный водный раствор  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) образует с ионами стронция белый кристаллический осадок:



Поскольку концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в насыщенном растворе сульфата кальция невелика ( $\sim 4,4 \cdot 10^{-2}$  М), осадок образуется не сразу и в небольшом количестве (слабое помутнение раствора). Нагревание раствора ускоряет образование  $\text{SrSO}_4$ . Мешают  $\text{Ba}(\text{II})$  и  $\text{Pb}(\text{II})$ , которые сразу же на холоду образуют с гипсовой водой белый осадок сульфатов. Влияние  $\text{Pb}(\text{II})$  устраняют растворением  $\text{PbSO}_4$  в щелочи.

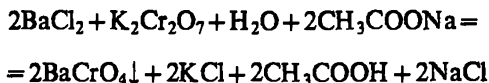
Обнаружение  $\text{Sr}(\text{II})$  по реакции с  $\text{SO}_4^{2-}$  можно проводить в присутствии ЭДТА:  $\text{SrSO}_4$  при pH 4,5 растворяется в 5%-ном растворе ЭДТА, тогда как  $\text{BaSO}_4$  в этих условиях нерастворим.

Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора, содержащего ионы стронция, добавляют равный объем гипсовой воды и, потирая стеклой палочкой по стенкам пробирки, нагревают в водяной бане 10 мин. Образуется муть.

2. **Окрашивание пламени.** Летучие соли стронция ( $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают оранжевую линию при 605 нм и группу линий в области 655 — 688 нм.

### *Барий*

1. Дихромат калия в ацетатном буферном растворе образует с ионами бария желтый кристаллический осадок





В растворе, содержащем ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , имеет место кислотно-основное равновесие



$$K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 7,9 \cdot 10^{-13}.$$

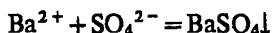
Концентрация  $\text{CrO}_4^{2-}$  в растворах с  $\text{pH} \geq 2,5$  достаточна для того, чтобы произведение растворимости  $\text{BaCrO}_4$  оказалось превышенным раньше, чем произведение растворимости  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ . Поэтому именно  $\text{BaCrO}_4$  выпадает в осадок. Осадок растворим в сильных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте: .



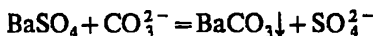
Предел обнаружения бария — 0,15 мг. Мешают  $\text{Hg(I, II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Fe(III)}$ , так как образуют окрашенные хроматы;  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Sr(II)}$  при  $\text{pH} < 7$  не образуют осадков с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и не мешают обнаружению бария. Эту реакцию используют и для отделения Ba от Sr и Ca.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы бария, добавляют 3 — 4 капли раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 1 — 2 капли раствора дихромата калия. Пробирку нагревают в водяной бане. Образуется желтый осадок хромата бария.

2. Серная кислота и ее соли образуют с ионами бария белый кристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$ :



Осадок нерастворим в разбавленных сильных кислотах. Растворимость его сильно повышается в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вследствие образования  $\text{HSO}_4^-$ . Для растворения  $\text{BaSO}_4$  его сначала переводят в  $\text{BaCO}_3$ :



Превращение  $\text{BaSO}_4$  в  $\text{BaCO}_3$  происходит, если выполняется условие

$$\frac{K_s(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{K_s(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{или} \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{K_s(\text{BaCO}_3)}{K_s(\text{BaSO}_4)} > \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} > 50.$$

Для того чтобы довести реакцию превращения  $\text{BaSO}_4$  в  $\text{BaCO}_3$  до конца,  $\text{BaSO}_4$  многократно обрабатывают насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , каждый раз сливая жидкость с осадка.

Предел обнаружения бария — 0,08 мкг. Мешают Pb(II), Sr(II), Ca(II), образующие малорастворимые сульфаты; PbSO<sub>4</sub> можно отделить от BaSO<sub>4</sub> обработкой осадка избытком NaOH. При этом PbSO<sub>4</sub> растворяется за счет образования Pb(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы бария, добавляют 1 — 2 капли 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или сульфата щелочного металла. Образуется белый кристаллический осадок.

3. Окрашивание пламени. Летучие соли бария (BaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают группу зеленых линий в области длин волн 510 — 580 нм.

### 2.3.3. ТРЕТЬЯ ГРУППА КАТИОНОВ

#### *Серебро*

1. Сероводород и сульфид аммония. При действии сероводорода или сульфида аммония на раствор, содержащий ионы серебра, осаждается сульфид серебра Ag<sub>2</sub>S черного цвета.

Сульфид серебра не растворяется в сульфидах и полусульфидах щелочных металлов, в минеральных кислотах за исключением азотной кислоты:



Однако вследствие образования комплексных соединений AgSH, Ag(SH)<sub>2</sub><sup>-</sup> и Ag<sub>2</sub>S(SH)<sub>2</sub><sup>2-</sup> растворимость Ag<sub>2</sub>S в минеральных кислотах заметно увеличивается. Предел обнаружения серебра — 1 мкг. Мешают Cu(II), Hg(II), Bi(III), Sn(II, IV), образующие сульфиды в сильнокислых растворах.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы серебра, добавляют 1 — 2 капли 30%-ного раствора CH<sub>3</sub>COOH и 1 — 2 капли сульфида аммония. Образуется черный осадок сульфида серебра.

2. Хлориды, бромиды и иодиды щелочных металлов при взаимодействии с ионами серебра образуют творожистые осадки AgCl, AgBr и AgI белого, бледно-желтого и желтого цветов соответственно. С увеличением концентрации Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> растворимость галогенидов серебра увеличивается из-за образования AgX<sub>2</sub><sup>-</sup> и AgX<sub>4</sub><sup>3-</sup>, в небольших количествах образуются также AgX<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Хлорид серебра растворяется не только в аммиаке, но и в карбонате аммония, так как в результате кислотно-основных реакций последний содержит достаточное количество аммиака:

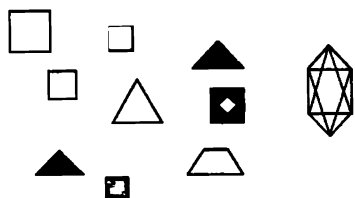
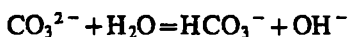
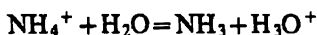
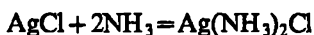


Рис. 2.5. Кристаллы  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$



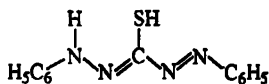
В аммиаке  $\text{AgI}$  нерастворим,  $\text{AgBr}$  растворим частично, что находится в соответствии с величинами произведений растворимости. Все галогениды серебра легко растворяются в растворах  $\text{KCN}$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , так как образующиеся цианидные или тиосульфатные комплексы серебра значительно устойчивее аммиачных.

При медленной кристаллизации из аммиачных растворов выпадает  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  в виде мелких характерных кристаллов — шестиугольников, треугольников и звездочек (рис. 2.5). Предел обнаружения серебра микрокристаллоскопической реакцией — 5 мкг, при выполнении реакции в пробирке — 10 мкг. Мешают  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Hg(I)}$ .

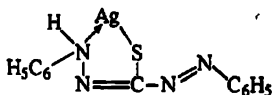
Выполнение реакции. 1) В пробирке к 3 — 4 каплям раствора, содержащего ионы серебра, добавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{HNO}_3$  и 3 — 4 капли 2 М  $\text{HCl}$ . Образуется осадок белого цвета. Его центрифугируют, промывают и обрабатывают 4 — 5 каплями концентрированного раствора  $\text{NH}_3$ . Снова центрифугируют и к центрифугату добавляют либо  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) до pH 1 — 2 (выпадает белый осадок), либо раствор  $\text{KI}$  (образуется желтый осадок  $\text{AgI}$ ).

2) К 2 — 3 каплям испытуемого раствора, подкисленного  $\text{HNO}_3$ , добавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{HCl}$ . Образуется аморфный белый осадок. Его центрифугируют, промывают водой и обрабатывают 2 — 3 каплями концентрированного раствора  $\text{NH}_3$ . Каплю полученного раствора помещают на предметное стекло. Через некоторое время после испарения растворителя образуются характерные кристаллы  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ .

3. Дитизон (дифенилтиокарбазон) (I) образует с  $\text{Ag(I)}$  внутрикомплексное соединение (II), окрашенное в желтый цвет и экстрагируемое  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ :



I



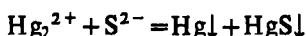
II

Предел обнаружения серебра — 1 мкг. Мешают  $\text{Hg(II)}$  и большие количества  $\text{Cu(II)}$ . Применяя ЭДТА, можно исключить влияние  $\text{Cu(II)}$ .

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям анализируемого раствора добавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и экстрагируют 0,002%-ным раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$ . В присутствии серебра органический слой окрашивается в желтый цвет.

### Ртуть (I)

1. Сероводород и сульфид аммония. При добавлении сульфид-иона к раствору, содержащему ионы  $\text{Hg(I)}$ , образуется черный осадок, состоящий из  $\text{HgS}$  и  $\text{Hg}$ :



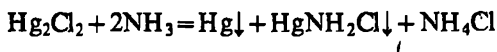
Ртуть в степени окисления +1 существует в виде иона  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Близость величин  $E^0_{2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}$  и  $E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}$  обуславливает равновесие



Диспропорционирование  $\text{Hg}_2^{2+}$  возможно, поскольку ионы  $\text{Hg(II)}$  образуют малорастворимые и малодиссоциированные соединения с большинством лигандов. Предел обнаружения ртути — 5 мкг.

Выполнение реакции. К 3 — 4 каплям раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  добавляют 2 — 3 капли раствора сульфида аммония. Образуется черный осадок.

2. Аммиак. При действии аммиака на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  образуется черный осадок  $\text{Hg}$  и  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ :



Предел обнаружения ртути — 20 мкг.

Выполнение реакции. К 3 — 4 каплям раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  добавляют 3 — 4 капли 2 М  $\text{HCl}$ . Образуется белый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Отцентрифугировав осадок, его обрабатывают 3 — 4 каплями 25%-ного раствора  $\text{NH}_3$ . Осадок мгновенно чернеет, образуется смесь  $\text{Hg}$  и  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ .

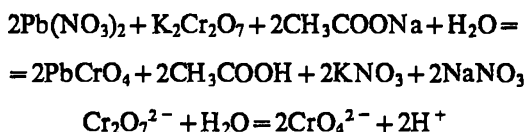
3. Соляная кислота (люминесцентная реакция). Для обнаружения  $\text{Hg(I)}$  можно использовать реакцию образования каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , способной люминесцировать оранжево-красным светом

в ультрафиолетовом свете. Предел обнаружения ртути — 0,5 мкг. Не мешают 200-кратные количества Cu(II), Pb(II), Ag(I), Sn(II), Bi(III). Интенсивность свечения каломели значительно снижается в присутствии Hg(II), металлической ртути и оксида азота (IV).

Выполнение реакции. На предметное стекло наносят каплю раствора, содержащего ионы ртути (I), и каплю 2 М HCl. Наблюдают оранжево-красное свечение каломели в ультрафиолетовом свете.

### Свинец

1. Дихромат или хромат калия. При добавлении дихромата или хромата калия к нейтральному или уксуснокислому раствору соли свинца образуется желтый осадок PbCrO<sub>4</sub>:

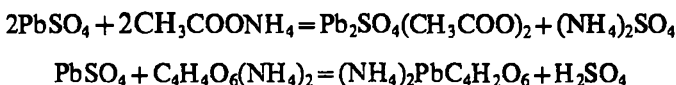


Осадок PbCrO<sub>4</sub> малорастворим в разбавленных HNO<sub>3</sub> или HCl; практически нерастворим в аммиаке, уксусной кислоте, ацетате и тартрате аммония. Растворяется в NaOH и концентрированной HNO<sub>3</sub>. Например:



Эта реакция позволяет отличить PbCrO<sub>4</sub> от BaCrO<sub>4</sub>, который не растворяется в NaOH.

Предел обнаружения свинца — 20 мкг. Мешают Ba(II), Sr(II), Bi(III), Hg(II), Ag(I), образующие с хромат-ионами окрашенные осадки. В их присутствии свинец предварительно выделяют в виде сульфата (при этом осаждаются также BaSO<sub>4</sub> и SrSO<sub>4</sub>). Осадок сульфатов растворяют при нагревании в ацетате или тартрате аммония; свинец в виде комплексных соединений переходит в раствор:



При добавлении к полученному раствору CH<sub>3</sub>COOH и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> выпадает желтый осадок PbCrO<sub>4</sub>.

Выполнение реакции. 1) К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, добавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2 — 3 капли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 2 — 3 капли  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Образуется желтый осадок. Центрифугируют, отделяют осадок от раствора и к осадку добавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{NaOH}$ . Осадок растворяется.

3) В присутствии мешающих ионов к 3 — 4 каплям исследуемого раствора добавляют 3 — 4 капли 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают на водяной бане. Образовавшийся осадок центрифугируют, отделяют от раствора, промывают водой и обрабатывают при нагревании 3 — 4 каплями 30%-ного раствора ацетата аммония. Центрифугируют. К центрифугату добавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Образуется желтый осадок.

**2. Иодид калия.** Ионы свинца осаждаются иодид-ионами в виде желтого осадка  $\text{PbI}_2$ , легкорастворимого при нагревании и вновь выпадающего при охлаждении раствора. Это одна из наиболее красивых аналитических реакций. Предел обнаружения свинца — 100 мкг.

В избытке  $\text{KI}$  осадок растворяется с образованием  $\text{PbI}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ ,  $\text{PbI}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{PbI}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ ,  $\text{PbI}_4^{2-}$ . Аналогичные комплексы образуются при действии избытка галогеноводородной кислоты на  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbBr}_2$ , а во фторидных растворах образуется только  $\text{PbF}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . Поскольку  $\text{PbI}_2$  растворим значительно меньше, чем  $\text{PbCl}_2$ , то при добавлении  $\text{KI}$  к насыщенному раствору  $\text{PbCl}_2$  выпадает желтый осадок  $\text{PbI}_2$ .

Реакция неселективна:  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Hg(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  взаимодействуют с  $\text{KI}$ . Поэтому для обнаружения свинца предварительно выделяют осадок хлоридов свинца, серебра и ртути (I). При обработке этого осадка горячей водой растворяется только  $\text{PbCl}_2$ . К полученному водному раствору после охлаждения прибавляют  $\text{KI}$  и наблюдают выпадение желтого осадка.

Выполнение реакции. 1) В пробирке к 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, прибавляют 2 капли 2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 2 — 3 капли  $\text{KI}$ . Образуется желтый осадок. Нагревают до кипения и охлаждают. Выпадает золотисто-желтый осадок в виде красивых блестящих лепестков.



Рис. 2.6. Кристаллы  $\text{PbI}_2$

2) На предметном стекле к капле исследуемого раствора прибавляют каплю 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и каплю 0,1 М  $\text{KI}$ . Образуются желтые кристаллы, имеющие форму треугольников или шестиугольников (рис. 2.6).

3. Дитизон. В нейтральных и слабощелочных растворах дитизон реагирует с ионами свинца, образуя внутрикомплексное соединение красного цвета. Предел обнаружения свинца — 0,8 мкг.

Дитизонат свинца нерастворим в воде, но растворим в органических растворителях ( $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ ).

Дитизон образует окрашенные комплексные соединения с  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(I, II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Hg(I, II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$  и др. Избирательность можно повысить, применяя маскирующие реагенты. В присутствии 0,1 М раствора цитрата или тартрата (для предотвращения образования нерастворимых гидроксидов металлов) и цианид-ионов (в качестве маскирующего реагента) кроме свинца дитизон взаимодействует только с висмутом и оловом (II). От висмута свинец можно легко отделить резкстракцией разбавленной азотной кислотой (рН 2). Дитизонат висмута полностью остается в органической фазе. Мешающее влияние олова (II) можно устранить его предварительным окислением. Свинец маскируют ЭДТА и фосфат-ионами.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 — 3 капли исследуемого раствора, добавляют 2 М  $\text{NH}_3$  до рН 8 — 10 и 2 — 3 капли 0,05%-ного раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Смесь сильно встряхивают в течение 30 с. В присутствии свинца зеленая окраска реагента переходит в красную. В присутствии мешающих ионов металлов к 2 — 3 каплям исследуемого раствора добавляют каплю 0,6%-ного раствора  $\text{KCN}$ , каплю 0,3%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 10%-ный раствор  $\text{NH}_3$  до рН 8 — 10 и 2 — 3 капли раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Смесь встряхивают. В присутствии свинца зеленая окраска реагента переходит в красную.

4. Соляная кислота (люминесцентная реакция). При медленном приливании  $\text{HCl}$  к раствору соли свинца выделяется белый осадок  $\text{PbCl}_2$ , растворимый в избытке  $\text{HCl}$  с образованием  $\text{PbCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  и  $\text{PbCl}_4^{2-}$ . Замороженные солянокислые растворы свинца ( $-196^\circ\text{C}$ , жидкий азот) обладают синей люминесценцией, которая переходит в зеленую при размораживании. Ион  $\text{Pb(II)}$ , подобно  $\text{Sb(III)}$  и  $\text{Bi(III)}$ , принадлежит к ряду так называемых ртутеподобных ионов. В замороженном состоянии их галогенидные комплексы обладают собственной люминесценцией. Обнаружение свинца можно проводить в 1 — 11 М  $\text{HCl}$ .

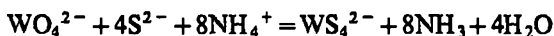
Предел обнаружения свинца — 0,04 мкг. Не мешают 1000-кратные количества  $\text{Na(I)}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K(I)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{As(III)}$ .



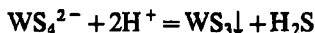


вают 2 — 3 мин. Выпадающий белый осадок  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  постепенно желтеет, переходя в  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**2. Сероводород и сульфид аммония.** В кислых растворах сероводород с вольфрамовой кислотой не взаимодействует. При добавлении сульфида аммония к раствору вольфрамовых образуются тиосоли:



При подкислении тиосоли разлагаются с образованием желтого сульфида:



Реакции образования вольфрамовой кислоты и сульфида вольфрама применяются для отделения вольфрама (VI) от других ионов.

**Выполнение реакции.** К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы вольфрама (VI), добавляют 2 — 3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и по каплям 1 М  $\text{HCl}$  до образования желтого осадка сульфида вольфрама.

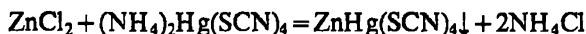
**3. Металлический цинк (алюминий) и хлорид олова (II)** в кислом растворе восстанавливают вольфрамовую кислоту с образованием продуктов переменного состава, содержащих соединения  $\text{W(VI)}$  и  $\text{W(V)}$  интенсивно-синего цвета. Предел обнаружения вольфрама — 5 мкг.

**Выполнение реакции.** К 2 каплям раствора вольфрамата натрия в пробирке добавляют 2 капли концентрированной  $\text{HCl}$  и кусочек цинка. Дают немного постоять. Появляется интенсивно-синяя окраска.

#### 2.3.4. ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

##### *Цинк*

**1. Тетрароданомеркурат (II) аммония** образует с ионами цинка в слабокислой среде белый кристаллический осадок  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ :



Осадок растворяется в сильных кислотах и разлагается щелочами с образованием желтого осадка  $\text{HgO}$ . Предел обнаружения цинка — 30 мкг.

В присутствии  $\text{Cu(II)}$  образуются изоморфные кристаллы фиолетового цвета; в присутствии  $\text{Co(II)}$  — от голубого до синего

цвета в зависимости от концентрации  $\text{Co(II)}$ . Следует иметь в виду, что ионы  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  при достаточно высоких концентрациях образуют с  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  осадки синего и травянисто-зеленого цветов соответственно. Поэтому концентрация раствора  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не должна превышать 0,02%, а  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  — 0,1%.

Мешают реакции большие количества никеля и железа (II, III). Никель и железо (II) образуют осадки зеленоватого цвета, железо (III) — фиолетового цвета. Кроме того, в присутствии железа (III) возможно образование комплексных соединений  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$  красного цвета. Мешающее влияние железа (III) устраняют добавлением фторидов, оксалатов, фосфатов. Мешают обнаружению цинка  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn(II)}$ . Олово (II) восстанавливает  $\text{Hg(II)}$  до  $\text{Hg(I)}$  и образуется осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

При выполнении реакции обнаружения цинка в присутствии небольших количеств  $\text{Co(II)}$  предел обнаружения цинка снижается до 4 мкг (рН 7) и до 10 мкг в 0,5 М  $\text{HCl}$ .

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы цинка, добавляют каплю разбавленного раствора соли кобальта и 2 — 3 капли реагента. Слегка потирают палочкой по стенкам пробирки. В присутствии цинка образуется голубой осадок. Рекомендуются провести контрольный опыт. Для приготовления разбавленного раствора соли кобальта в пробирку помещают 1 — 2 капли 0,1 М раствора кобальта и разбавляют дистиллированной водой (3 — 5 мл).

2. Дитизон образует с ионами цинка внутрикомплексное соединение, хорошо растворимое в органических растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Это соединение в отличие от дитизонатов других катионов окрашивает в щелочной среде не только органическую, но и водную фазу в красный цвет. Предел обнаружения цинка — 1 мкг. Мешают  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ . Их маскируют тиосульфатом, цианидом либо осаждают в виде сульфидов.

Выполнение реакции. 1) К 3 — 4 каплям раствора, содержащего ионы цинка, прибавляют 3 — 4 капли 2 М  $\text{NaOH}$ . Каплю полученного щелочного раствора наносят капилляром на фильтровальную бумагу. Пятно обводят по периферии капилляром с раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Образуется характерное красное кольцо, которое сравнивают с контрольным опытом. Для этого рядом помещают на бумагу каплю 2 М  $\text{NaOH}$  и также обводят по периферии капилляром с раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Образуется оранжевое пятно.

2) К 1 — 2 каплям исследуемого раствора прибавляют 1 — 2 капли 20%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1 — 2 капли 10%-ного рас-

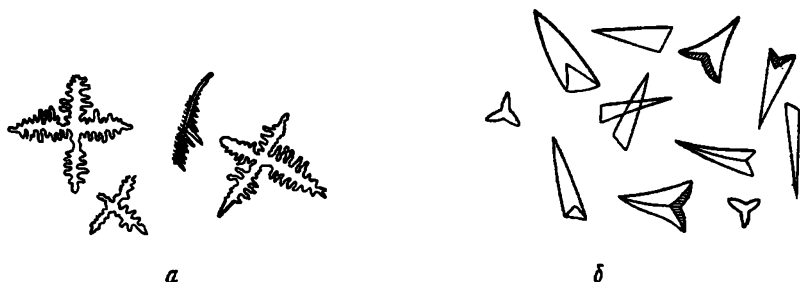


Рис. 2.7. Кристаллы  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ , полученные в обычных условиях (а) или в присутствии минеральных кислот (б) (или в очень разбавленных растворах)

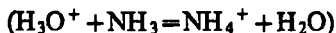
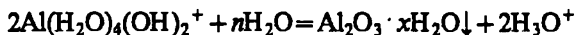
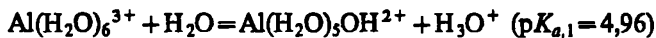
твора  $\text{KCN}$  и доводят pH раствора до 4 — 5 20%-ным раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Экстрагируют 0,02%-ным раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$ . В присутствии цинка органический слой окрашивается в красный цвет.

3. Тетрароданомеркурат (II) аммония (микрокристаллоскопическая реакция). С  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  в слабокислой среде ионы цинка образуют характерные кристаллы — кресты, дендриты; в подкисленных минеральной кислотой или разбавленных растворах кристаллы имеют вид неравносторонних треугольников и клиньев (рис. 2.7). Предел обнаружения цинка — 0,2 мкг (pH 7) и 0,5 мкг (0,5 М  $\text{HCl}$ ). Мешают  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{II})$ .

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают каплю раствора, содержащего ионы цинка, рядом помещают каплю реагента. Капли соединяют стеклянной палочкой. Кристаллы рассматривают под микроскопом.

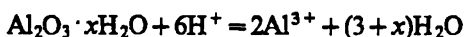
### Алюминий

1. Гидроксид натрия (калия) и аммиак с ионами алюминия образуют белый осадок гидроксида алюминия (pH 4 — 7,8):

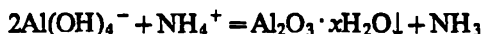


Эти уравнения лишь упрощенно представляют схему образования гидроксида алюминия. В слабокислых растворах доминируют ионы  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  и  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ .

Гидроксид алюминия является амфотерным соединением:



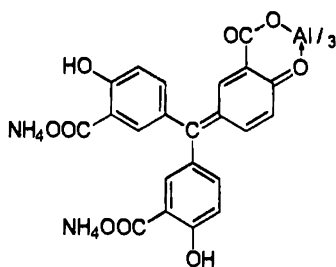
Полное осаждение  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  достигается при  $\text{pH} \sim 5$ . При  $\text{pH} > 10$  осадок растворяется с образованием гидроксокомплексов. Добавлением  $\text{NH}_4\text{Cl}$  к щелочному раствору можно понизить  $\text{pH}$  раствора и осадить гидроксид алюминия:



В присутствии фторид-, оксалат- и тартрат-ионов нельзя осадить гидроксид алюминия, так как образуются устойчивые комплексные соединения  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ,  $\text{AlOH}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6)_2^{6-}$ .

Выполнение реакции. К 3 — 4 каплям раствора, содержащего ионы алюминия, осторожно, по каплям добавляют 2 М  $\text{NaOH}$  ( $\text{KOH}$ ) до образования белого осадка гидроксида алюминия. При добавлении избытка щелочи осадок растворяется. Если добавить твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагреть, вновь образуется осадок гидроксида алюминия.

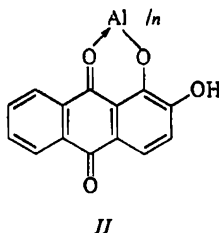
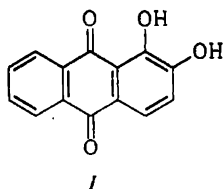
2. Алюминон образует с ионами алюминия комплекс красного цвета возможного строения



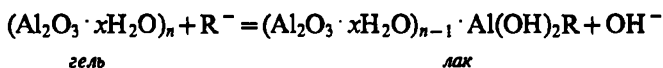
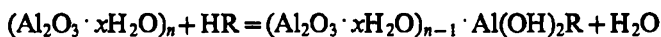
Комплексное соединение не разрушается при действии аммиака или карбоната аммония. Предел обнаружения алюминия — 2 мкг. Большие количества фосфатов, оксалатов и фторидов повышают предел обнаружения; мешающее влияние железа (III) устраняют экстракцией его в виде комплекса  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ . Лак, образованный хромом (III) или кальцием с алюминоном, разрушают в растворе аммиаком или карбонатом аммония.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы алюминия, добавляют 1 — 2 капли алюминона и нагревают в водяной бане. Затем добавляют раствор аммиака до запаха и 2 — 3 капли раствора карбоната аммония. Образуются хлопья алюминиевого лака.

3. Ализариновый красный S (I) с ионами алюминия в щелочной среде образует осадок ярко-красного цвета (лак) (II)



Предполагают, что осадок является адсорбционным соединением гидроксида алюминия и ализарина. Соединение образуется в результате химической адсорбции, т. е. ализарин или его анион взаимодействует с ионами алюминия на поверхности частичек геля гидроксида алюминия:



Однако это взаимодействие не приводит к образованию  $\text{AlR}_3$  в качестве отдельной фазы. Ионы алюминия связывают ализарин, оставаясь в составе частичек геля.

Железо (III), хром (III), марганец (II) мешают определению алюминия, так как образуют окрашенные ализариновые лаки. Для их маскировки используют  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , с которыми мешающие ионы образуют нерастворимые в воде гексацианоферраты.

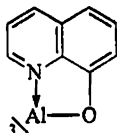
Реакцию обнаружения алюминия можно выполнять капельным методом и в пробирке. При выполнении реакции капельным методом предел обнаружения алюминия — 0,15 мкг.

Выполнение реакции. 1) На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , затем в центр влажного пятна наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, прикасаясь к бумаге кончиком капилляра. Далее также наносят каплю реагента и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным

раствором аммиака. Образующееся фиолетовое пятно обрабатывают 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Фиолетовая окраска реагента переходит в желтую и можно наблюдать красную окраску алюминиевого лака.

2) В пробирке к 2 — 3 каплям кислого раствора, содержащего ионы алюминия, добавляют 2 — 3 капли раствора ализарина, твердый ацетат натрия до слабокислой среды и нагревают. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

4. 8-Оксихинолин образует с алюминием при pH 4,5 — 10 внутрикомплексное соединение:



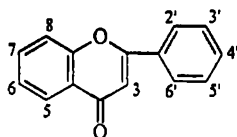
Оксихинолинат алюминия малорастворим в воде, хорошо экстрагируется органическими растворителями ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , спирты, кетоны). Экстракты окрашены в желтый цвет и интенсивно флуоресцируют зеленым светом. Флуоресцентную реакцию без предварительной экстракции проводят капельным методом на фильтровальной бумаге. Предел обнаружения алюминия — 0,008 мкг. При экстракции оксихинолината алюминия хлороформом предел обнаружения алюминия — 0,004 мкг. Мешают  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ , оксихинолинаты которых также флуоресцируют. Ионы  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  при 100-кратном количестве тушат флуоресценцию оксихинолината алюминия. Однако  $\text{Al(III)}$  можно отделить от большинства катионов экстракцией его оксихинолината при pH 9 в присутствии соответствующих маскирующих веществ (винная кислота, цианид калия, пероксид водорода и т. п.).

Выполнение реакции. 1) На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, каплю ацетатного буферного раствора (pH 6,5 — 9,5) и каплю 0,03%-ного этанольного раствора оксихинолина. В присутствии алюминия влажное пятно в ультрафиолетовом свете имеет зеленое свечение.

2) В пробирку вводят 2 — 5 капель раствора соли алюминия, добавляют ацетатный буферный раствор до pH 6,5 — 9, затем 5 — 6 капель 1%-ного раствора оксихинолина в хлороформе и, закрыв пробирку пробкой, экстрагируют в течение 1 — 2 мин. Органическая фаза в присутствии алюминия окрашивается в желтый цвет. Для более четкого обнаружения алюминия можно к экстракту добавить 1 — 2 капли раствора ализарина, образует-

ся ализариновый лак красного цвета. В ультрафиолетовом свете наблюдают зеленое свечение органической фазы.

**5. Морин, кверцетин (люминесцентная реакция).** Из природных красителей (R)-оксипроизводных флавона



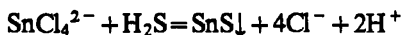
для обнаружения алюминия используют морин (3,5,7,2',4'-пентаоксифлавоны) и кверцетин (3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоны), которые с ионами алюминия при pH 4 — 6 образуют флуоресцирующие желто-зеленым светом комплексы ( $Al:R = 1:1$ ). Реакцию с кверцетином можно проводить как в пробирке, так и на фильтровальной бумаге. В первом случае предел обнаружения алюминия — 0,03 мкг, во втором — 0,005 мкг. Мешают Zr(IV), Th(IV), Ga(III), In(III), Zn(II), Be(II), Sc(III), которые также образуют флуоресцирующие хелаты. Ионы Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Fe(III), Ti(IV) в 100-кратном количестве тушат свечение хелата алюминия с кверцетином.

Морин в отличие от кверцетина довольно сильно флуоресцирует на фильтровальной бумаге. Поэтому реакцию с морином проводят в пробирке. Предел обнаружения алюминия — 0,005 мкг. Мешают те же ионы, что и в случае кверцетина.

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, каплю ацетатного буферного раствора (pH 4 — 5) и каплю 0,1%-ного этанольного раствора кверцетина. Влажное пятно осторожно высушивают и наблюдают желто-зеленую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете.

## Олово (II)

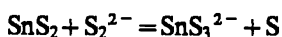
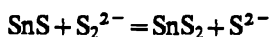
**1. Сероводород в сильнокислой среде (2 M HCl) образует с ионами олова (II) осадок шоколадного цвета:**



Предел обнаружения олова — 1,5 мкг.

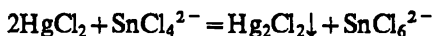
Сульфид олова растворим в концентрированной HCl с образованием хлоридных комплексов; нерастворим в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония. Это объясняется тем, что SnS обладает основными свойствами. Однако он легко растворяется в полусульфиде аммония, который сначала окисля-

ет  $\text{SnS}$  до  $\text{SnS}_2$ , а последний растворяется с образованием тиосолей:



Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы олова (II), прибавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{HCl}$  и пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ . Образуется осадок шоколадного цвета. Осадок отделяют и к нему добавляют несколько капель раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ , осадок растворяется. К полученному раствору добавляют 2 М  $\text{HCl}$  до кислой среды, выпадает золотисто-желтый осадок  $\text{SnS}_2$ .

**2. Хлорид ртути (II).** Ионы олова (II) в солянокислой среде восстанавливают ионы  $\text{Hg(II)}$  до  $\text{Hg(I)}$ , при этом образуется белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



В избытке ионов олова (II) осадок каломели постепенно чернеет, так как  $\text{Hg(I)}$  восстанавливается до металлической ртути. Предел обнаружения олова — 12,5 мкг.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям солянокислого раствора, содержащего ионы олова (II), добавляют 1 каплю раствора нитрата ртути (II). Выпадает белый шелковистый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , который при стоянии постепенно чернеет.

### *Олово (IV)*

**1. Восстановление олова (IV) до олова (II) металлами.** Металлическое железо восстанавливает  $\text{Sn(IV)}$  только до  $\text{Sn(II)}$ ; металлические  $\text{Mg}$  и  $\text{Al}$  при недостатке кислоты могут восстановить  $\text{Sn(IV)}$  до металлического. Однако при действии концентрированной  $\text{HCl}$  металлическое олово растворяется с образованием комплексов  $\text{Sn(II)}$ .

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям солянокислого раствора, содержащего ионы олова (IV), добавляют 1 каплю концентрированной  $\text{HCl}$ , железные опилки и нагревают до появления пузырьков. Затем раствор сливают в другую пробирку и добавляют 2 капли раствора  $\text{Hg(NO}_3)_2$ . Выпадает белый шелковистый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

**2. Диметилглиоксим с ионами олова (II) или олова (IV) в присутствии ионов железа (II)** образуют смешанное комплексное

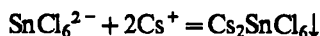


соединение  $\text{Sn(II)} - \text{Fe(II)}$  — диметилглиоксим красного цвета, экстрагируемое бутанолом. Предел обнаружения олова — 10 мкг. Обнаружение возможно в присутствии больших количеств щелочных и щелочноземельных металлов, а также  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  и 50-кратных количеств ионов  $\text{Hg(I, II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Sb(III, V)}$ . При избытке ионов  $\text{Fe(III)}$  нужно прокипятить раствор с железными опилками до обесцвечивания раствора. Кобальт мешает определению олова, если его концентрация в исследуемом растворе больше, чем концентрация  $\text{Fe(II)}$ , так как в щелочной среде кобальт образует соединение с диметилглиоксимом. Если концентрация  $\text{Fe(II)}$  превышает концентрацию кобальта, олово хорошо обнаруживается.

**Выполнение реакции.** К 2 — 3 каплям исследуемого раствора добавляют 3 — 5 капель  $\text{HCl}$  (1 : 1), железные опилки и нагревают до появления пузырьков водорода. Металлическое железо восстанавливает  $\text{Sn(IV)}$  до  $\text{Sn(II)}$  и в раствор переходят ионы  $\text{Fe(II)}$ . Раствор отделяют от железных опилок, добавляют 3 — 5 капель 1%-ного раствора диметилглиоксима, 30%-ный раствор  $\text{NaOH}$  до щелочной среды и экстрагируют *n*-бутанолом. В присутствии олова органическая фаза окрашивается в красный цвет.

В случае избытка  $\text{Co(II)}$  добавляют 2 — 3 капли раствора  $\text{FeSO}_4$ , чтобы  $\text{Fe(II)}$  было больше, чем  $\text{Co(II)}$ .

**3. Хлориды цезия или рубидия (микрористаллоскопическая реакция).** При добавлении к раствору, содержащему ионы олова (IV), твердых  $\text{RbCl}$  или  $\text{CsCl}$  образуются блестящие прозрачные октаэдрические кристаллы  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$  или  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  (рис. 2.8):



Предел обнаружения олова — 0,1 — 0,2 мкг.



Рис. 2.8. Кристаллы  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$

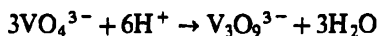
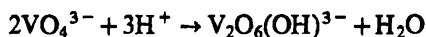
Такие же кристаллы с ионами  $\text{SnCl}_6^{2-}$  образуют и ионы аммония. Кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  обычно более правильной формы и крупнее, чем кристаллы  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$ . Предел обнаружения олова — 2,5 мкг.

Реакция обнаружения олова селективна. Предварительно удаляют катионы, которые образуют осадки с хлорид-ионами.

**Выполнение реакции.** На предметное стекло наносят 1 каплю раствора, содержащего ионы олова (IV), вносят кристаллик хлорида цезия или рубидия. Вокруг кристаллика появляется белое облачко осадка. Под микроскопом рассматривают мелкие кристаллы, имеющие форму октаэдров. Более крупные кристаллы образуются обычно у краев осадка.

### *Ванадий (V)*

**1. Кислоты.** Состояние ионов ванадия (V) в водном растворе зависит от концентрации ионов водорода. В щелочной среде преобладает ион  $\text{VO}_4^{3-}$ . При подкислении раствора образуются более сложные ионы:

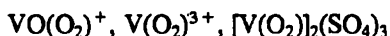


При pH 1 — 2 присутствуют ионы  $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-n)-}$ , в сильноокислой среде (4 М и выше) —  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{3+}$ .

При высоких значениях pH растворы ванадатов бесцветны, но по мере понижения pH они приобретают желтую и затем оранжевую окраску вследствие образования поливанадатов вышеуказанного состава.

**Выполнение реакции.** К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы ванадия (V), добавляют по каплям 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдают изменение окраски от бесцветной до оранжевой.

**2. Пероксид водорода в кислой среде** (2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выше) образует с ионами ванадия (V) пероксосоединения красно-коричневого цвета:



Интенсивность окраски пероксидных соединений максимальна при соотношении компонентов 1:1 и кислотности раствора не менее 9 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 моль ванадия. Предел обнаружения ванадия — 50 мкг. Следует избегать избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в присутствии избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуется желтая ортопероксиванадиевая кислота  $\text{VO}_2(\text{OH})_3$ .

В щелочной среде пероксосоединения имеют различный состав и окраску:



*желтый*



*сине-фиолетовый*

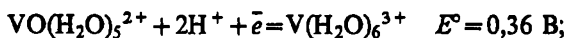
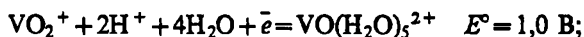
Мешающее влияние железа (III) и титана (IV) устраняют добавлением фосфатов и фторидов, которые с указанными ионами образуют бесцветные устойчивые комплексы  $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$ ,  $\text{FeF}_6^{3-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$ .

Вольфрам (VI) образует с  $\text{H}_2\text{O}_2$  бесцветный комплекс  $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$ . Молибден (VI) в аммиачной среде образует красный комплекс  $\text{Mo}_2\text{O}_{11}^{2-}$ , который при подкислении приобретает желтую окраску. Для уменьшения влияния ионов вольфрама и молибдена добавляют щавелевую кислоту. Пероксидные соединения хрома синего цвета экстрагируют диэтиловым эфиром. Предел обнаружения повышается в присутствии иодидов, бромидов, а также в присутствии окрашенных ионов металлов.

Выполнение реакции. 1) К 2 каплям раствора, содержащего ионы ванадия (V), добавляют 2 капли 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и спустя 1 мин 2 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор окрашивается в красно-коричневый цвет.

2) На фарфоровой пластинке смешивают каплю исследуемого раствора с каплей 20%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и через 2 — 3 мин добавляют 1 каплю 1%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В зависимости от концентрации ванадия появляется красно-коричневое или розовое окрашивание. При малых содержаниях ванадия рекомендуется проводить контрольный опыт.

3. Металлы (Zn, Al, Cd) в кислой среде восстанавливают ионы ванадия (V) ступенчато с образованием ионов V(IV), V(III), V(II) с характерной окраской. Сначала образуются ионы  $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ , синего цвета; затем акваионы  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  зеленого цвета и, наконец,  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  фиолетового цвета:

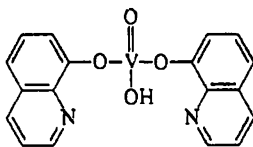


Если в растворе одновременно присутствуют ионы  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и  $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ , возможно образование промежуточного соединения коричневого цвета, в котором имеется мостиковая группа  $\text{VOV}^{4+}$ .

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора, содержащего ионы ванадия (V), добавляют 2 капли 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и кусочек цинка. Цвет раствора становится фиолетово-синим.

4. 8-Оксихинолин в уксуснокислых растворах с ионами  $\text{VO}_3^-$  образует нерастворимое в воде соединение, экстрагируемое хлороформом. Строение этого соединения отличается от строения

оксихинолинатов многих металлов; вероятно, в этом случае образуются эфиры 8-оксихинолина с ванадиевой кислотой:



Предел обнаружения ванадия — 2 мкг. Мешают  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ; используя в качестве маскирующего реагента ЭДТА, можно устранить влияние этих элементов.

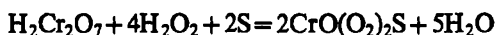
Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям исследуемого раствора добавляют 2 — 3 капли насыщенного раствора ЭДТА, доводят pH раствора ацетатом аммония до 4 — 5 и экстрагируют 1%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе. Органический слой в присутствии ванадия окрашивается в красный цвет.

### Хром (III)

1. Пероксид водорода в щелочной среде окисляет  $\text{Cr(III)}$  до  $\text{Cr(VI)}$ :



Образуется желтый раствор хромата натрия. При действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на растворы хроматов в зависимости от условий опыта образуются разнообразные пероксокомплексы хрома, например в кислой среде — голубой  $\text{CrO(O}_2)_2\text{S}$  (S — молекулы воды или кислородсодержащего органического растворителя) и в нейтральной среде — фиолетовый, вероятно, состава  $\text{CrO(O}_2)_2\text{OH}^-$ :



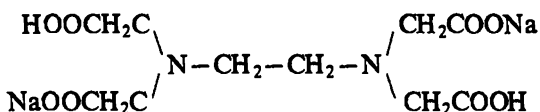
В водных растворах пероксидные соединения хрома неустойчивы; они устойчивы в органических растворителях (диэтиловом эфире, амиловом спирте и др.):



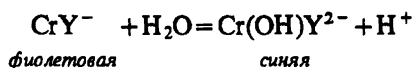
Предел обнаружения хрома — 10 мкг. Реакция практически селективна. Ванадий мешает обнаружению хрома при отношении  $\text{V}:\text{Cr} = 5:1$ .

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы хрома (III), добавляют по каплям 2 М NaOH до образования осадка гидроксида хрома и далее до его растворения и образования гидроксокомплексов. Затем добавляют 1 каплю 30%-ного или 6 — 8 капель 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагревают. Образуется желтый раствор хромата. К части полученного раствора после охлаждения добавляют 1 каплю 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , несколько капель эфира и по каплям при встряхивании серную кислоту (1:4). Образующееся пероксидное соединение хрома экстрагируют эфиром, эфирный слой окрашивается в синий цвет.

2. Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) с ионами хрома (III) при pH 4 — 5 образует комплексное соединение фиолетового цвета состава  $\text{CrY}^{4-}$ , где  $\text{Y}^{4-}$  — анион ЭДТА:



При комнатной температуре реакция идет очень медленно, так как аквакомплексы  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  инертны. Период полуобмена молекул воды  $\tau_{1/2}$  в гексааквакомплексах хрома равен 50 ч. При нагревании скорость реакции увеличивается. При pH 7 — 9 образуются комплексы состава  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$  и фиолетовая окраска комплекса  $\text{CrY}^-$  при подщелачивании раствора переходит в синюю:



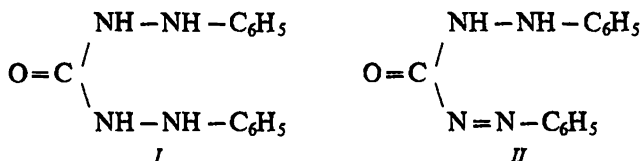
Окрашенные комплексные соединения ЭДТА образует также с Fe(II), Cu(II), Co(II) и Ni(II), поэтому они могут мешать обнаружению хрома (III).

Так, ионы Fe(III) образуют с ЭДТА более устойчивое, чем  $\text{CrY}^-$ , комплексное соединение светло-желтого цвета и вследствие этого фиолетовая окраска  $\text{CrY}^-$  плохо видна. При больших избытках Co(II) и Ni(II) может появиться фиолетовая окраска, похожая на окраску комплексного соединения хрома. Обнаружению хрома мешают оксалат- и цитрат-ионы.

Выполнение реакции. К 3 — 4 каплям раствора, содержащего ионы хрома (III), добавляют 3 — 5 капель 30%-ного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 12 — 15 капель 5%-ного раствора ЭДТА (избыток ЭДТА обязателен), проверяют pH раствора (pH 4 — 5)

и нагревают в водяной бане. В присутствии хрома (III) появляется фиолетовое окрашивание.

3. Дифенилкарбазид (I) взаимодействует с ионами Cr(VI) в сильноокислой среде, при этом появляется фиолетовое окрашивание. Хром (VI) в кислых растворах окисляет дифенилкарбазид до бесцветного дифенилкарбазона (II), восстанавливаясь до Cr(III). Ионы Cr(III) образуют красно-фиолетовое внутрикомплексное соединение с дифенилкарбазоном:



Предел обнаружения хрома — 10 мкг. Поскольку ионы хрома (III) можно легко окислить ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Br}_2 + \text{NaOH}$ ) в ионы хрома (VI), то реакцию с дифенилкарбазидом можно использовать для обнаружения хрома (VI) и хрома (III). В присутствии фторид-ионов и ЭДТА в качестве маскирующих реагентов реакция обнаружения хрома селективна.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям исследуемого раствора, содержащего ионы Cr(VI), прибавляют 2 — 3 капли насыщенного раствора NaF, 1 — 2 капли 5%-ного раствора ЭДТА, каплю концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 — 2 капли 1%-ного этанольного раствора реагента. Экстрагируют изоамиловым спиртом. Органическая фаза в присутствии хрома окрашивается в фиолетовый цвет. Если анализируемый раствор содержит Cr(III), его предварительно окисляют в Cr(VI).

### Молибден (VI)

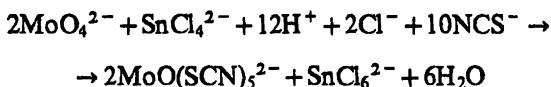
1. Кислоты при действии на растворы молибдатов выделяют белый осадок молибденовой кислоты состава  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В отличие от вольфрамовой молибденовая кислота растворяется в избытке HCl (1 : 1), по-видимому, с образованием соединения  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ .

В щелочных растворах присутствуют преимущественно анионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ , с понижением pH молибдат-ионы полимеризуются с образованием целого ряда полимолибдат-ионов:  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{OH})_8^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  и др.

Выполнение реакции. К 5 — 10 каплям раствора, содержащего ионы молибдена (VI), добавляют по каплям концент-

рированную  $\text{HCl}$ . Наблюдают образование белого осадка, который при добавлении  $\text{HCl}$  растворяется.

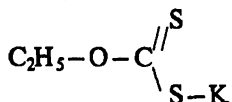
2. Тиоцианат аммония в присутствии ионов олова (II) образует с ионами молибдена (VI) комплексное соединение интенсивно-красного цвета, при этом  $\text{Mo(VI)}$  восстанавливается до  $\text{Mo(V)}$ :



Окраска исчезает при действии концентрированной  $\text{HCl}$ . Предел обнаружения молибдена — 2 мкг. Ионы железа (III) маскируют фосфорной кислотой.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора, содержащего ионы молибдена (VI), добавляют каплю концентрированной  $\text{HCl}$ , каплю раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 1 — 2 капли раствора хлорида олова (II) и 5 — 7 капель изоамилового спирта. Образуется комплексное соединение интенсивно-красного цвета, которое экстрагируется изоамиловым спиртом. Слой органического растворителя окрашивается в красный цвет.

### 3. Этилксантогенат калия



является специфическим и наиболее чувствительным реагентом на молибден (VI); образуется комплексное соединение интенсивно-красного цвета  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{SC}(\text{SH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , растворимое в органических растворителях (бензол, хлороформ, изоамиловый спирт). Предел обнаружения молибдена — 4 мкг. Мешают фторид-, оксалат- и тартрат-ионы.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора, содержащего ионы молибдена (VI), добавляют 2 капли 3 М  $\text{HCl}$ , крупинку этилксантогената калия и 5 капель хлороформа. Образующееся комплексное соединение экстрагируется хлороформом. Слой органического растворителя окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

## 2.3.5. ПЯТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

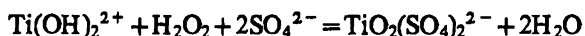
### *Титан*

1. Гидроксиды щелочных металлов и аммиак с ионами титана (IV) образуют белый осадок  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , растворимый в концентрированных щелочах и плохо растворимый в кислотах.

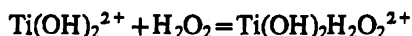
В водных растворах ионы  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$  не существуют из-за большого ионного потенциала. В разбавленных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  существуют гидроксокомплексы состава  $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{HSO}_4)_n \times (\text{H}_2\text{O})_y^{(4-x-n)+}$  и  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_n(\text{H}_2\text{O})_y^{(4-x-n)+}$ . При увеличении концентрации титана, а также pH раствора образуются полимерные соединения.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям сильноокислого раствора, содержащего ионы титана (IV), добавляют по каплям раствор  $\text{NH}_3$ . Образуется белый осадок.

2. Пероксид водорода в сильноокислых растворах с ионами титана (IV) образует пероксидные соединения желтого цвета. Предполагается образование комплексов  $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  по реакции



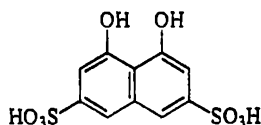
или  $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_2^{2+}$



Предел обнаружения титана — 80 мкг. Фторид-ионы маскируют реакцию из-за образования устойчивых бесцветных комплексов  $\text{TiF}_6^{2-}$ . Большое количество ацетатов, нитратов, хлоридов, бромидов, а также окрашенных ионов повышают предел обнаружения. Ионы железа в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  окрашиваются в фиолетовый цвет, однако их можно маскировать фосфорной кислотой.

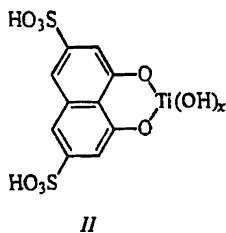
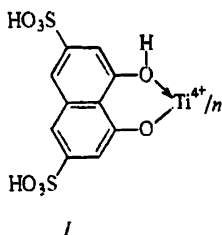
Выполнение реакции. К 2 каплям раствора, содержащего ионы титана (IV), добавляют 2 капли 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 — 3 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Появляется желтая окраска пероксидных соединений титана.

### 3. Хромотроповая кислота



в зависимости от концентрации ионов водорода образует с ионами титана три комплексных соединения: при  $\text{pH} \geq 5$  — оранжевый хелат, в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — соединение красного цвета, в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — соединение фиолетового цвета. Комплексы, по-видимому, различаются как по ионному состоянию титана  $\text{Ti}(\text{OH})_x^{(4-x)+}$ , так и реагента  $\text{HR}^-$  и  $\text{R}^{2-}$ . Предполагается следующее строение комплексов:





Хромотроповая кислота взаимодействует со многими ионами металлов. В концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обнаружению титана мешают только большие количества окрашенных ионов металлов, нитратов и других окислителей. Окислители можно полностью удалить упариванием анализируемого раствора с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Предел обнаружения титана капельным методом — 0,1 мкг.

Выполнение реакции. На капельной пластинке или часовом стекле хорошо перемешивают каплю раствора, содержащего ионы титана (IV), каплю концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 капель 0,1%-ного раствора реагента в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В присутствии титана появляется фиолетовая окраска. Рекомендуется проводить контрольный опыт.

4. 8-Оксихинолин образует с ионами титана (IV) нерастворимое в воде внутрикомплексное соединение желтого цвета, экстрагируемое хлороформом. Комплексное соединение образуется в интервале pH 2,5 — 9,0 и имеет состав  $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ . Предел обнаружения титана — 4 мкг. В присутствии ЭДТА, KCN реакция обнаружения титана селективна.

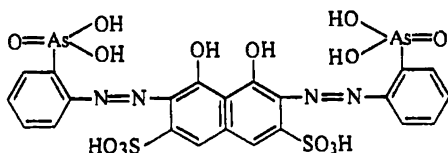
Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям исследуемого раствора добавляют 1 — 2 капли 0,02 М раствора ЭДТА, 1 — 2 капли раствора KCN, доводят pH раствора до 8 — 9 раствором  $\text{NH}_3$  и экстрагируют 0,1%-ным раствором реагента в хлороформе. Органический слой окрашивается в желтый цвет.

### Цирконий

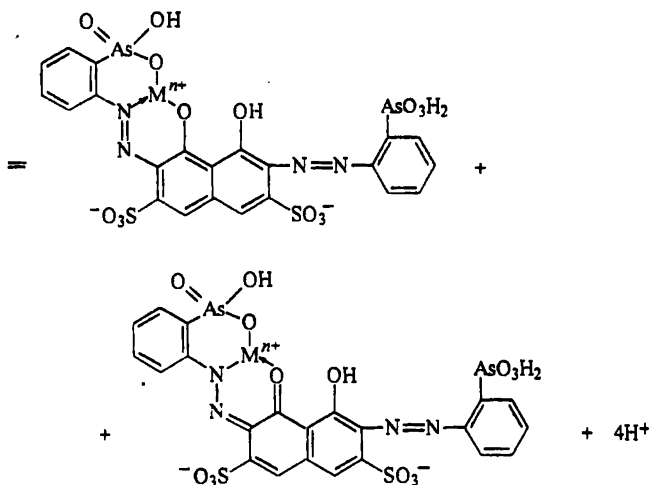
1. Гидроксиды щелочных металлов и аммиак взаимодействуют с ионами циркония (IV) с образованием белого осадка  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; это соединение практически не растворяется в щелочах и кислотах. Гидратированные ионы циркония  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$  не существуют. В разбавленных растворах  $\text{HClO}_4$  присутствуют комплексы  $\text{Zr}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y^{(4-x)+}$ . При концентрации ионов циркония  $> 10^{-3}$  М образуются полимерные соединения  $\text{Zr}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_y^{4+}$  и  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_y^{8+}$ .

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы циркония, добавляют 1 — 2 капли раствора  $\text{NH}_3$ . Образуется белый осадок  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

2. Арсеназо III в сильноокислой среде с ионами циркония (IV) образует хелат зеленого цвета с соотношением  $\text{M}:\text{R}=1:2$ , в менее кислой среде — сине-фиолетового с  $\text{M}:\text{R}=1:1$



В растворе возможно таутомерное равновесие протонированных форм арсеназо III и присутствие двух комплексов:



Ионы циркония переводят в реакционноспособную форму при нагревании в концентрированной  $\text{HCl}$ . Реагент в кислой среде имеет малиновую окраску.

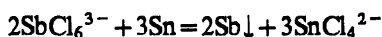
В среде 6 — 8  $\text{M}$   $\text{HCl}$  арсеназо III является высокочувствительным и селективным реагентом на цирконий. Предел обнаружения циркония — 0,001 мкг. Мешают только ионы тория и анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , последний разрушает реагент.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы циркония, добавляют 1 — 2 капли концентрированной HCl и нагревают в течение 1 — 2 мин в водяной бане. Затем добавляют 1 — 2 капли 0,05%-ного водного раствора реагента. Наблюдается образование хелата зеленого цвета.

### Сурьма (III, V)

1. Металлы, стоящие в ряду напряжения левее сурьмы, в солянокислом растворе восстанавливают ионы сурьмы (III, V) до черного губчатого осадка металлической сурьмы.

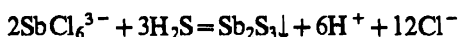
Избирательность реакции повышается, если в качестве восстановителя использовать металлическое олово:



Предел обнаружения сурьмы — 0,2 мкг. Мешают ионы мышьяка (III, V), которые также восстанавливаются до металла. В отличие от мышьяка металлическая сурьма не растворяется в растворе NaBrO.

Выполнение реакции. На оловянную фольгу помещают каплю солянокислого раствора, содержащего ионы сурьмы, и оставляют стоять. Образуется черное пятно металлической сурьмы, нерастворимое в NaBrO.

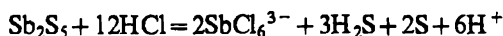
2. Сероводород или сульфиды щелочных металлов в 6 М HCl образуют оранжевые осадки сульфидов сурьмы:



Осадки растворяются при нагревании в избытке сульфида натрия или NaOH:



При нагревании сульфидов сурьмы (III, V) с концентрированной HNO<sub>3</sub> выделяется метасурьмяная кислота HSbO<sub>3</sub> в виде белого осадка. В отличие от сульфидов мышьяка (III, V) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> растворяются при нагревании в концентрированной HCl, но не растворяются в карбонате аммония:



Предел обнаружения сурьмы — 0,25 мкг.

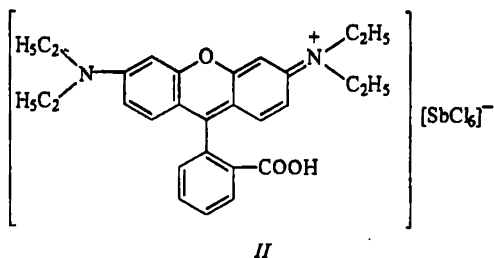
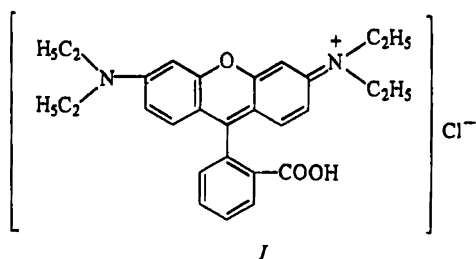
Выполнение реакции. К 2 каплям раствора, содержащего ионы сурьмы, добавляют каплю концентрированной HCl и каплю раствора сульфида натрия. Образуется оранжевый осадок.

3. 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) в сильноокислом растворе образует с  $\text{SbCl}_6^{3-}$  красно-фиолетовое соединение, экстрагируемое бензолом. Природа соединения неизвестна. Мешают ионы меди (II). Для устранения их влияния вводят тиомочевину, которая восстанавливает ионы сурьмы (V) до ионов сурьмы (III), а ионы меди (II) до ионов меди (I) и образует с последними устойчивый растворимый в воде бесцветный комплекс.

Соединение сурьмы с ПАН рекомендуется экстрагировать бензолом через 1 — 2 мин после добавления всех реагентов. Органическая фаза окрашивается в интенсивный красно-фиолетовый цвет, водная фаза — в желтый.

Выполнение реакции К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы сурьмы, добавляют 5 капель 4 М HCl, тиомочевину до растворения образующегося осадка, кристаллический КВг на кончике шпателя, 2 — 3 капли 0,1%-ного этанольного раствора ПАН, бензол и перемешивают. В присутствии сурьмы органическая фаза окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Необходимо провести контрольный опыт.

4. Родамин С (тетразилродамин) (I) и другие основные трифенилметановые красители в солянокислом растворе образуют с хлоридным комплексом сурьмы (V) малорастворимый в воде, окрашенный в фиолетовый цвет ионный ассоциат (II)



Комплексное соединение экстрагируется бензолом. Поскольку сурьма (III) не образует подобных ассоциатов, ее предварительно окисляют до сурьмы (V) нитритом калия. Предел обнаружения сурьмы — 10 мкг. Мешают Fe(III), Hg(II), Bi(III), W(VI), Mo(VI), хлоридные комплексы которых аналогично взаимодействуют с родамином С.

**Выполнение реакции.** Реакцию проводят одновременно в двух пробирках. В одну пробирку помещают каплю раствора, содержащего ионы сурьмы (III), в другую — каплю 2 М HCl. В обе пробирки добавляют по 2 капли концентрированной HCl, немного твердого нитрита натрия (калия) для окисления сурьмы (III) до сурьмы (V), по капле раствора родамина С и по 5 — 7 капель бензола. Закрывают пробирки пробками и встряхивают 2 — 3 мин. В присутствии сурьмы органическая фаза окрашивается в красно-фиолетовый цвет. В пробирке с контрольным опытом окраска бензольного слоя бледно-розовая.

**5. Бромистоводородная кислота (люминесцентные реакции).** В зависимости от концентрации HBr может образовывать с ионами сурьмы (III) различные по составу комплексные соединения. В 0,5 — 3 М HBr в растворе существуют  $\text{SbBr}_4^-$  и  $\text{SbBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ; в 3 — 8 М —  $\text{SbBr}_5^{2-}$  и  $\text{SbBr}_6^{3-}$ . Замороженные при  $-196^\circ\text{C}$  (жидкий азот) растворы сурьмы (III) в 1 — 9 М HBr в отличие от сурьмы (V) способны люминесцировать оранжево-красным светом. Это позволяет определить степень окисления сурьмы и обнаружить сурьму (III) в присутствии сурьмы (V). Реакцию проводят на фильтровальной бумаге. Предел обнаружения сурьмы — 0,003 мкг. Реакция довольно селективна. Не мешают 1000-кратные количества ионов

Na(I), K(I),  $\text{NH}_4^+$ , Ba(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Cu(II), Sn(II),

Cd(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Al(III), As(III).

**Выполнение реакции.** 1) На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы сурьмы (III), и каплю 4 М HBr. Бумагу с влажным пятном пинцетом погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом на 20 — 30 с. Замороженное пятно рассматривают в ультрафиолетовом свете. Оранжево-красная люминесценция свидетельствует о присутствии сурьмы (III).

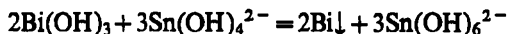
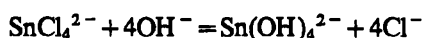
2) Сурьму (III) в присутствии висмута (III) легко обнаружить капельным методом по ее оранжево-красной люминесценции в среде 4 М HBr при  $-196^\circ\text{C}$  (жидкий азот). Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора, каплю 4 М HBr и замораживают влажное пятно в жидком азоте, как указано выше. Оранжево-красная люминесценция

замороженного пятна свидетельствует о присутствии сурьмы (III).

3) Висмут (III) в присутствии сурьмы (III) обнаруживают следующим образом. В делительную воронку с анализируемым раствором прибавляют равный объем 6 М HCl и экстрагируют хлоридный комплекс сурьмы гексилловым или амилловым спиртом. Отделяют органическую фазу. Каплю водной фазы помещают на фильтровальную бумагу, замораживают в жидком азоте и сразу же рассматривают в ультрафиолетовом свете. Голубое свечение свидетельствует о присутствии висмута.

### *Висмут (III)*

1. Хлорид олова (II) в щелочной среде восстанавливает висмут (III) до металлического висмута (осадок черного цвета):



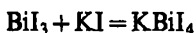
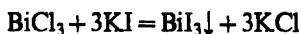
Следует избегать прибавления концентрированной щелочи и нагревания, так как в этих условиях может выпасть черный осадок металлического олова вследствие разложения гидроксокомплексов олова (II):



Если же избыток щелочи слишком мал, при стоянии может образоваться черный осадок оксида олова. Предел обнаружения висмута — 20 мкг.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы олова (II), прибавляют по каплям 30%-ный раствор NaOH до образования осадка гидроксида олова (II) и последующего его растворения. К полученному раствору добавляют каплю раствора нитрата висмута. Образуется черный осадок.

2. Иодид калия образует с ионами висмута (III) в кислой среде комплексные соединения состава  $\text{BiI}_n^{(3-n)+}$ , где  $n = 1 - 6$ ;  $\text{BiI}_3$  — осадок черного цвета, растворимый в избытке KI:



При сильном разбавлении раствора, содержащего  $\text{BiI}_4^-$ , получается орагжевый осадок соли  $\text{BiOI}$ :



Предел обнаружения висмута — 0,5 мкг.

8-Оксихинолин с комплексным ионом  $\text{BiI}_4^-$  образует нерастворимое в воде оранжево-красное соединение  $\text{OxHBiI}_4$ . В растворе должны отсутствовать  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Hg(I)}$ , осаждающие  $\text{I}^-$ , а также окислители, окисляющие  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ , в частности  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . Мешающее влияние окислителей устраняют, прибавляя  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или  $\text{SnCl}_2$ . Реакцию можно выполнить капельным методом. Предел обнаружения висмута — 1 мкг.

Выполнение реакции. 1) К 3 — 5 каплям раствора, содержащего ионы висмута (III), добавляют по каплям раствор  $\text{KI}$ . Наблюдают образование осадка и его растворение в избытке  $\text{KI}$ , при этом раствор окрашивается в оранжевый цвет.

2) Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором  $\text{SnCl}_4^{2-}$ , после чего наносят каплю раствора, содержащего ионы висмута, каплю раствора реагента (смесь 8-оксихинолина и  $\text{KI}$  в массовых соотношениях 1:1). Образование оранжево-красного пятна указывает на присутствие висмута.

3. Дитизон в интервале pH 3 — 10 образует с ионами висмута (III) внутрикомплексное соединение. Дитизонаты висмута хорошо растворяются в  $\text{HCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ , растворы окрашены в оранжевый цвет. Предел обнаружения висмута — 0,5 мкг. В присутствии  $\text{KCN}$  мешают только  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Sn(II)}$ . Мешающее влияние  $\text{Sn(II)}$  устраняют его окислением до  $\text{Sn(IV)}$ . Свинец из экстракта реэкстрагируется ацетатным буферным раствором с pH 3 — 4.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 — 3 капли раствора  $\text{KCN}$ , доводят pH раствора до 9 раствором аммиака и экстрагируют 0,02%-ным раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$ .

4. Соляная кислота (люминесцентная реакция). Висмут (III) образует с  $\text{HCl}$  комплексные ионы  $\text{BiCl}_5^{2-}$  (в 1 — 8 М  $\text{HCl}$ ) и  $\text{BiCl}_6^{3-}$  (в 8 — 11 М  $\text{HCl}$ ). Замороженные растворы, содержащие ионы висмута (III), в  $\text{HCl}$  обладают собственной низкотемпературной люминесценцией голубого цвета. Это свечение обусловлено электронной структурой ртутиподобного иона  $\text{Bi(III)}$ . Обнаружение висмута можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге. Предел обнаружения висмута — 0,03 мкг. Не мешают ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также 1000-кратные количества  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{As(III)}$ .

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы висмута (III), и каплю 2 М  $\text{HCl}$ . Бумагу с влажным пятном пинцетом погружают в сосуд

Дьюара с жидким азотом на 20 — 30 с. В присутствии висмута замороженное пятно на фильтровальной бумаге люминесцирует голубовато-синим светом.

5. Иодид цезия или рубидия (микрористаллоскопическая реакция). Комплексные ионы  $\text{BiI}_5^{2-}$  с ионами  $\text{Cs(I)}$  и  $\text{Rb(I)}$  образуют оранжево-красные шестиугольные кристаллы (рис. 2.9). Состав соединений  $\text{M}_2\text{BiI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Предел обнаружения висмута — 0,13 мкг. Аналогичные кристаллы образуют ионы  $\text{Sb(III)}$ .

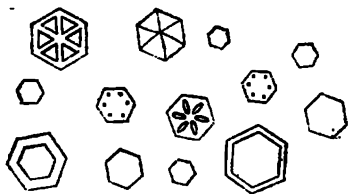
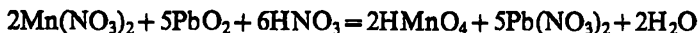


Рис. 2.9. Кристаллы  $\text{CsBiI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

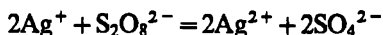
Выполнение реакции. На предметном стекле к капле раствора, содержащего ионы висмута (III), прибавляют маленькую каплю 2 М  $\text{HCl}$ , каплю раствора  $\text{KI}$  и кристаллик  $\text{CsCl}$  или  $\text{RbCl}$ . Под микроскопом наблюдают оранжево-красные кристаллы.

### Марганец (II)

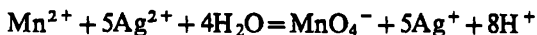
1. Висмутат натрия, оксид свинца (IV), персульфат аммония в азотнокислой среде при нагревании быстро окисляют ионы марганца (II) до марганцевой кислоты  $\text{HMnO}_4$ , имеющей характерную красно-фиолетовую окраску:



Окисление персульфатом аммония проводят в присутствии катализатора — ионов серебра (I), которые окисляются персульфатом аммония до ионов серебра (II):



Далее ионы серебра (II) окисляют ионы марганца (II) до перманганат-иона, а ионы серебра (I) при этом регенерируются:



Висмутат натрия окисляет ионы марганца (II) в отличие от других окислителей без нагревания. Предел обнаружения марганца — 2 мкг. Мешают восстановители, в том числе хлорид-ион и большие количества  $\text{Mn(II)}$ .

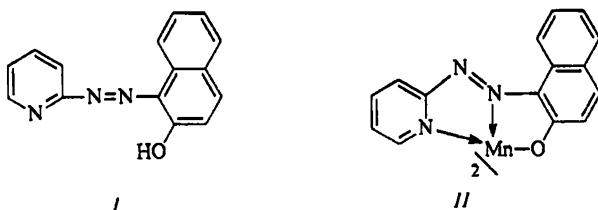
Выполнение реакции. 1) К капле раствора нитрата или сульфата марганца прибавляют каплю концентрированной



$\text{HNO}_3$ , 3 — 4 капли воды и немного твердого висмутата натрия. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

2) К 5 — 6 каплям раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  прибавляют каплю 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 — 2 капли концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 — 2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$  и нагревают. В нагретую окислительную смесь вносят при помощи стеклянной палочки минимальное количество раствора, содержащего ионы  $\text{Mn}(\text{II})$  и не содержащего хлорид-ионов, перемешивают и наблюдают красно-фиолетовую окраску раствора.

2. 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) (I) образует с ионами марганца (II) при pH 7 — 10 малорастворимое в воде комплексное соединение красно-фиолетового цвета состава  $\text{Mn}(\text{ПАН})_2$  с предполагаемой структурой (II):



Комплекс экстрагируется  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , спиртами. Предел обнаружения марганца — 0,05 мкг. Мешают  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  и другие катионы, с которыми ПАН в этих условиях также образует окрашенные комплексные соединения.

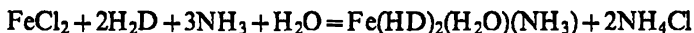
Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы марганца (II), добавляют 5 — 7 капель воды, 4 — 5 капель 0,1%-ного этанольного раствора ПАН, аммиака до pH 10 и экстрагируют хлороформом. Органическая фаза окрашивается в красный цвет. В отсутствие марганца (II) органическая фаза имеет желтую окраску.

## Железо (II)

1. Гексацианоферрат (III) калия образует с ионами железа (II) синий осадок, по-видимому, состава  $\text{MFeFe}(\text{CN})_6$ , (где М —  $\text{K}(\text{I})$ ,  $\text{Na}(\text{I})$ ), называемый «турбулевой синью». Осадок нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами с выделением гидроксидов  $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$ . Предел обнаружения железа — 0,02 мкг. Реакция специфична.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям слабокислого раствора, содержащего ионы железа (II), добавляют 1 — 2 капли раствора реагента. Образуется синий осадок.

2. Диметилглиоксим образует с ионами железа (II) в аммиачных растворах устойчивое комплексное соединение красного цвета:



где  $\text{H}_2\text{D}$  — диметилглиоксим.

Комплексное соединение  $\text{Fe}(\text{II})$  с  $\text{H}_2\text{D}$  хорошо растворимо в воде. Предел обнаружения железа — 8 мкг. Мешают ионы никеля (II), образующие нерастворимый в воде диметилглиоксимат никеля красного цвета. Мешающее влияние железа (III), образующего в аммиачной среде окрашенный гидроксид, устраняют добавлением лимонной, щавелевой или винной кислоты.

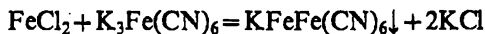
Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы железа (II), добавляют каплю 20%-ного раствора винной кислоты, 1 каплю диметилглиоксима и по каплям раствор аммиака до щелочной реакции. Раствор окрашивается в красный цвет.

### Железо (III)

1. Гексацианоферрат (II) калия с ионами железа (III) образует темно-синий осадок «берлинской лазури»  $\text{MFeFe}(\text{CN})_6$ , аналогичный по составу «турнбулевой сини». Поскольку  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76$  В больше  $E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 0,36$  В, сначала проходит окислительно-восстановительная реакция:



Далее продукты реакции взаимодействуют между собой с образованием темно-синего осадка «берлинской лазури»:



Различие в окраске и свойствах «берлинской лазури» и «турнбулевой сини» объясняется тем, что состав осадка не полностью соответствует написанной выше формуле. Осадок «берлинской лазури» растворяется в сильных кислотах и при добавлении избытка реагента. Предел обнаружения железа — 0,2 мкг. Мешают большие количества ионов металлов, которые дают окрашенные осадки с гексацианоферратом (II) калия. Мешают фториды и оксалаты, образующие устойчивые комплексы с  $\text{Fe}(\text{III})$ .

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы  $\text{Fe}(\text{III})$  и имеющего pH 1 — 3, добавляют 1 — 2 капли реагента. Наблюдают образование темно-синего осадка «берлинской лазури».

2. Тиоцианат аммония (калия) в слабокислых растворах образует с Fe(III) комплексные соединения кроваво-красного цвета  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ , где  $n=1-6$ . Комплексы  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  и  $\text{HFe}(\text{SCN})_4$  экстрагируются эфиром и изоамиловым спиртом. Предел обнаружения железа — 0,5 мкг. Мешают фосфаты, арсенаты, оксалаты, цитраты, тартраты, фториды, образующие с Fe(III) устойчивые комплексные соединения.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы железа (III), добавляют каплю раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Появляется кроваво-красное окрашивание раствора. Добавляют несколько капель изоамилового спирта или эфира и встряхивают. Органическая фаза окрашивается в красный цвет.

### 2.3.6. ШЕСТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

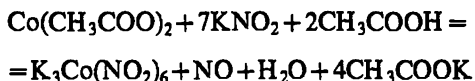
#### *Кобальт*

1. Тиоцианат аммония (калия) в уксуснокислом растворе при pH 4 — 5 с ионами кобальта (II) образует окрашенные в синий цвет комплексные соединения различного состава общей формулы  $\text{Co}(\text{SCN})_n^{(2-n)+}$ , где  $n=1, 2, 3, 4$ . Кислородсодержащие растворители (эфир, ацетон, изоамиловый спирт) экстрагируют темно-синие малоустойчивые комплексы кобальта, по-видимому, состава  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ . Для понижения диссоциации комплексных соединений необходимо вводить большой избыток тиоцианата.

Предел обнаружения кобальта — 3 мкг. Мешают ионы железа (III), которые маскируют добавлением фторид-ионов.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы кобальта (II), добавляют твердый тиоцианат аммония (калия), твердый фторид аммония, 5 — 7 капель изоамилового спирта и встряхивают. Слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет.

2. Нитрит калия в уксуснокислом растворе при pH 4 — 5 образует с ионами кобальта (II) желтый осадок, в котором кобальт имеет степень окисления III:

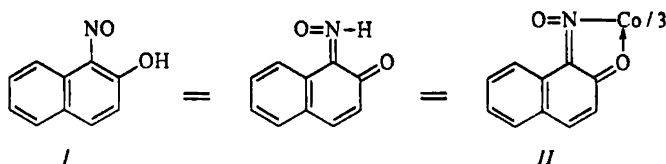


В разбавленных растворах осадок образуется при нагревании и стоянии. Эту реакцию используют для отделения кобальта от мешающих ионов. Предел обнаружения кобальта — 0,4 мкг.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы кобальта (II), добавляют 2 капли 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,

2 капли раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и твердый  $\text{KNO}_2$ . Смесь нагревают несколько минут на водяной бане. Образуется желтый осадок.

3. 1-Нитрозо-2-нафтол (I) и его изомер 2-нитрозо-1-нафтол образуют с ионами кобальта объемистые красно-бурые осадки, хорошо растворимые в органических растворителях, например, хлороформе и бензоле. В образующемся внутрикислотном соединении (II) степень окисления кобальта — три:



Окисление  $\text{Co(II)}$  в  $\text{Co(III)}$  происходит под действием самого реагента. Возможно окисление и кислородом воздуха. Реакция протекает в интервале pH 3 — 10.

Предел обнаружения кобальта — 1 мкг в слабодиссоциированных или нейтральных растворах, в щелочных растворах в 1 мл можно обнаружить до 0,6 мкг кобальта. В присутствии фторид-ионов и лимонной кислоты реакция селективна. Кроме того, многие мешающие элементы, которые также экстрагируются нитрозо-нафтолами, могут быть удалены экстракцией 2 М  $\text{HCl}$ , так как комплекс кобальта не разрушается минеральными кислотами.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям исследуемого раствора добавляют немного твердого  $\text{NaF}$ , 1 — 2 капли 10%-ного раствора лимонной кислоты, добавляют раствор  $\text{NH}_3$  до pH 4, затем 1 — 2 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 1 — 2 капли 1%-ного раствора реагента в 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , экстрагируют хлороформом в течение 5 — 10 мин. Экстракт отделяют и встряхивают сначала с 2 М  $\text{HCl}$ , затем с 2 М  $\text{NaOH}$  для удаления избытка реагента. В присутствии кобальта органическая фаза окрашивается в оранжевый цвет.

4. Тетрароданомеркурат (II) аммония (микрорентгенофлуоресцентная реакция). При действии на раствор соли кобальта (II) (в  $\sim 0,5$  М  $\text{HCl}$ ) раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  образуются ярко-синие кристаллы малорастворимого соединения  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$  (рис. 2.10). Предел обнаружения кобальта понижается в присутствии ионов цинка из-за образования изоморфных кристаллов  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  и  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ . Предел обнаружения кобальта — 0,1 мкг. Ионы  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$  осаждаются реагентом, однако синие розетки или иглы кристаллов соединения кобальта различимы под микроскопом



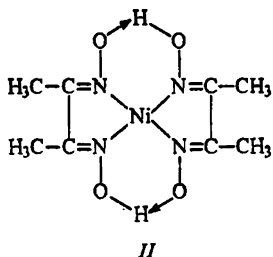
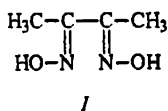
Рис. 2.10. Кристаллы  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ .

даже в присутствии значительных количеств посторонних ионов. Ионы железа (III) маскируют фторид-ионами.

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают каплю раствора, содержащего ионы кобальта и ионы цинка, рядом помещают каплю раствора реагента, соединяют капли стеклянной палочкой и рассматривают кристаллы под микроскопом.

### Никель

1. Диметилглиоксим (I) образует с ионами никеля (II) в интервале pH 5 — 10 малорастворимое в воде комплексное соединение ало-красного цвета структуры (II):



Предел обнаружения никеля — 3,2 мкг.

Диметилглиоксимат никеля имеет плоскую квадратную конфигурацию. Обе молекулы диметилглиоксима в комплексе связаны между собой внутримолекулярными водородными связями, стабилизирующими хелат. Это обуславливает аномальное соотношение ступенчатых констант устойчивости  $K_1 < K_2$ , поэтому даже при небольшом избытке реагента количественно образуется комплекс  $ML_2$ . Растворимость  $ML_2$  максимальна в  $CHCl_3$ , вероятно, из-за образования молекулами хлороформа водородных связей с атомами азота и кислорода комплекса.

Малая растворимость диметилглиоксимата никеля в воде связана с тем, что комплекс не гидратирован в координационной сфере никеля.

С диметилглиоксимом образуют комплексные соединения также  $Cu(II)$  (оранжево-желтого цвета),  $Fe(II)$  (красноватого цвета),  $Co(II)$  (коричнево-красного цвета). Устойчивость  $ML_2$  изменяется в ряду  $Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$ ;  $lg\beta_2 = 16$  (25%-ный диоксан); 17,0; 17,4; 19,2 соответственно. Однако диметилглиоксиматы  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$  и  $Cu(II)$  более растворимы в воде, чем  $NiL_2$ , поэтому только в присутствии больших количеств указанных ионов обнаружение никеля затруднено. Если предварительно окислить  $Fe(II)$  до  $Fe(III)$  и  $Co(II)$  до  $Co(III)$ , никель можно обнаружить в присутствии 200-кратных количеств этих элементов. При обнаружении никеля в аммиачных растворах в присутствии ионов металлов, образующих окрашенные гидроксиды, добавляют цитраты и тартраты для предотвращения выпадения гидроксидов.

Выполнение реакции. 1) К 1 — 2 каплям раствора, содержащего  $Ni(II)$ , добавляют 1 — 2 капли 1%-ного этанольного раствора диметилглиоксима и 1 — 2 капли 2 М  $NH_3$ . Образуется характерный ало-красный осадок.

2) Обнаружение в присутствии ионов  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$  и  $Cu(II)$ . На бумагу, пропитанную диметилглиоксимом, наносят последовательно каплю исследуемого раствора, каплю насыщенного раствора тартрата натрия. Затем бумагу погружают в разбавленный раствор аммиака, где ее осторожно приводят в движение. Окрашенные диметилглиоксиматы кобальта и меди растворяются, на бумаге остается красное пятно диметилглиоксимата никеля.

3) К 1 — 2 каплям исследуемого раствора добавляют 1 — 2 капли 20%-ного раствора тартрата калия-натрия, кристаллик тиосульфата натрия, 1 — 2 капли 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и раствором  $NH_3$  доводят pH раствора до 9. Экстрагируют насыщенным раствором реагента в  $CHCl_3$ . Органическая фаза в присутствии никеля окрашивается в желтый цвет.

1. Гексацианоферрат (II) калия при  $pH \leq 7$  осаждает ионы меди в виде красно-бурого осадка  $Cu_2Fe(CN)_6$ , растворимого в аммиаке с образованием аммиакатов меди. Предел обнаружения меди — 10 мкг. Мешают ионы  $Fe(III)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ , образующие с реагентом цветные осадки. Поэтому их предварительно отделяют или связывают в устойчивые растворимые комплексные соединения. При очень малых концентрациях меди осадок не выпадает, но раствор окрашивается в розовый цвет.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы меди (II) ( $pH \leq 7$ ), прибавляют 1 — 2 капли раствора реагента. Образуется красно-бурый осадок.

2. Аммиак при взаимодействии с ионами меди сначала осаждает основные соли переменного состава зеленого цвета, легко растворимые в избытке реагента. При  $pH > 9$  образуются аммиачные комплексы меди интенсивно-синего цвета:  $Cu(NH_3)(H_2O)_5^{2+}$ ; ...;  $Cu(NH_3)_4(H_2O)_2^{2+}$ ; введение пятой и шестой молекулы  $NH_3$  затруднено. Предел обнаружения меди — 40 мкг.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы меди (II), добавляют большой избыток раствора аммиака до  $pH > 9$ . Появление интенсивно-синей окраски указывает на присутствие меди.

3. Тетрароданомеркурят (II) аммония (микрокристаллокопическая реакция). При действии  $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$  в уксуснокислой среде  $Cu(II)$  в присутствии  $Zn(II)$  образует изоморфные кристаллы фиолетового цвета  $CuHg(SCN)_4$  и  $ZnHg(SCN)_4$  (рис. 2.11). Чтобы эта реакция удалась, необходимо брать очень разбавленный раствор соли меди, иначе вместо фиолетового выделяется желтовато-зеленый осадок  $CuHg(SCN)_4$ . Предел обнаружения меди — 2 мкг. Мешают  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ , так как они образуют окрашенные соединения с реагентом. Предел обнаружения меди микрокристаллокопическим методом — 5 мкг.

Выполнение реакции. 1) К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы меди (II), на предметном стекле (или в пробирке) прибавляют 2 — 3 капли 1%-ного раствора ацетата или сульфата цинка и 1 — 2 капли раствора реагента. Смесь перемешивают стеклянной палочкой. В присутствии меди появляется фиолетовый осадок.

2) К капле раствора соли меди на предметном стекле прибавляют каплю 30%-ного раствора  $CH_3COOH$  и каплю раствора реагента. Образуются характерные (в виде игольчатых звездочек) кристаллы желтовато-зеленого цвета  $CuHg(SCN)_4$ , которые рассматривают под микроскопом.

4. Диэтилдитиокарбаминат натрия взаимодействует с  $Cu(II)$  в интервале  $pH$  4 — 11 с образованием красного диэтилдитио-



Рис. 2.11. Кристаллы  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$  (а),  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$  и  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  изоморфные кристаллы (б)

карбамината меди, который экстрагируется  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . Предел обнаружения меди — 0,2 мкг. В присутствии лимонной или винной кислоты и ЭДТА при pH 8 — 9 реагент весьма селективен на медь.

**Выполнение реакции.** К 1 — 2 каплям анализируемого раствора добавляют 1 — 2 капли 20%-ного раствора лимонной кислоты, 2 — 3 капли 10%-ного раствора ЭДТА, водным раствором  $\text{NH}_3$  доводят pH до 8 — 9, добавляют 1 — 2 капли 1%-ного раствора реагента и экстрагируют  $\text{CCl}_4$ . В присутствии меди после встряхивания органический слой окрашивается в желто-коричневый цвет; определению мешает висмут.

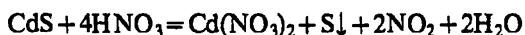
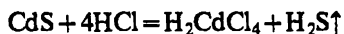
**5. Дитизон** при pH 1 — 4 с  $\text{Cu}(\text{II})$  образует внутрикомплексное соединение красно-фиолетового цвета, экстрагируемое  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . Предел обнаружения меди — 0,1 мкг. Мешают  $\text{Ag}(\text{I})$  и  $\text{Hg}(\text{II})$ . Если в качестве маскирующего реагента использовать  $\text{KI}$  при pH 1 — 2, то медь можно обнаружить с дитизоном без помех со стороны других ионов металлов.

**Выполнение реакции.** К 1 — 2 каплям анализируемого раствора с pH 1 — 2 прибавляют 5 — 6 капель 5%-ного раствора  $\text{KI}$  и экстрагируют 0,02%-ным раствором реагента в  $\text{CCl}_4$ . В присутствии меди органический слой окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

### Кадмий

**1. Сероводород или сульфиды щелочных металлов** при pH ~0,5 образуют с ионами кадмия желтый осадок сульфида кадмия. Осадок не растворим в сульфиде и гидроксиде натрия, но растворим в концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ :





Предел обнаружения кадмия — 10 мкг. Мешают ионы металлов, образующие в этих условиях нерастворимые сульфиды: Cu(II), Hg(II), Bi(III), Sn(II, IV), Sb(III, V) и др.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы кадмия, прибавляют каплю раствора сульфида натрия; выпадает желтый осадок.

2. Дифенилкарбазид в нейтральных и слабокислых растворах образует с ионами кадмия сине-фиолетовое окрашивание или красно-фиолетовый осадок; при этом образуется комплексное соединение с дифенилкарбазоном, который является продуктом окисления дифенилкарбазида (см. с. 49). Предел обнаружения кадмия — 10 мкг; мешающее влияние ионов меди (II), ртути (II), свинца устраняют, внося KI или KSCN.

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю насыщенного раствора дифенилкарбазида, каплю исследуемого раствора и держат ее 2 — 3 мин над склянкой с концентрированным раствором аммиака, появляется сине-фиолетовое окрашивание. В присутствии мешающих ионов к насыщенному этанольному раствору реагента предварительно добавляют твердый KSCN и KI до насыщения. Этим раствором пропитывают фильтровальную бумагу и высушивают. Далее проводят реакцию, как указано выше.

3. Дитизон взаимодействует с ионами кадмия в интервале pH 6,5 — 14 с образованием красного внутрикомплексного соединения, экстрагируемого  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . Предел обнаружения кадмия — 0,5 мкг; мешающее влияние большинства ионов металлов устраняют добавлением тартратов и диметилглиоксима. В этом случае мешают только Ag(I), Hg(II) и Cu(II), их удаляют предварительной экстракцией раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$  при pH 1 — 2.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 М HCl до pH 1 — 2 и экстрагируют насыщенным раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$ . После разделения фаз к водной фазе добавляют 2 — 3 капли 20%-ного раствора тартрата калия-натрия, 1 — 2 капли 1%-ного раствора диметилглиоксима и 30%-ный раствор NaOH до pH 9 — 10 и экстрагируют 0,002%-ным раствором реагента в  $\text{CCl}_4$ . В присутствии кадмия органический слой окрашивается в красный цвет.

1. Сероводород или сульфиды щелочных металлов с ионами ртути (II) в кислых растворах (6 — 7 М HCl) образуют черный осадок HgS. Известны три модификации HgS: красная, имеющая искаженную решетку NaCl с зизгазообразными цепями Hg — S — Hg, идентичная минералу киноварь; черная форма, встречающаяся в виде минерала метациннобарита, имеющая структуру цинковой обманки;  $\beta$ -киноварь, которая образуется при действии тиосульфата натрия на нейтральный раствор хлорида ртути (II).

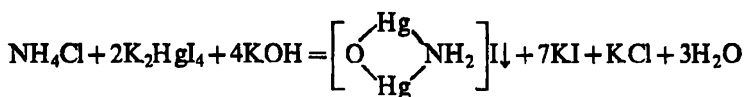
При медленном пропускании  $H_2S$  в кислые растворы соли ртути можно наблюдать образование промежуточных продуктов белого, серого, желтого и буроватого цветов состава  $Hg_mCl_nS_x(Hg_3Cl_2S_2)_x$ . Обычно из кислых растворов солей ртути осаждается HgS в виде черного осадка. Произведение растворимости  $HgS_{\text{черн}}$  равно  $1,5 \cdot 10^{-52}$ , однако его растворимость на самом деле значительно больше из-за побочных реакций, протекающих с образованием соединений  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $Hg(OH)^+$  и  $Hg(OH)_2$ . Черный HgS при нагревании или при действии щелочных растворов полисульфидов превращается в красную форму; сульфид ртути растворим в царской водке; в смесях HCl и  $H_2O_2$ ; HCl и KI.

Предел обнаружения ртути в сильноокислых растворах — 10 мкг. Из 6 — 7 М HCl вместе со ртутью осаждаются сульфиды мышьяка (V) и меди (II).

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего ионы ртути (II), добавляют 3 — 4 капли концентрированной HCl, 3 — 4 капли раствора сульфида аммония и нагревают в водяной бане. Образуется черный осадок HgS. Осадок центрифугируют, часть его переносят в другую пробирку и растворяют в царской водке; оставшуюся часть осадка растворяют в смеси HCl и KI.

2. Иодид калия при взаимодействии с ионами ртути (II) осаждает красный осадок  $HgI_2$ . Имеются две модификации  $HgI_2$ : красная и желтая. Красная модификация при нагревании до  $150^\circ C$  переходит в желтую. Иодид ртути растворяется в избытке KI, тиосульфате или цианиде ( $L^{m-}$ ) с образованием устойчивых комплексных ионов типа  $HgL_n^{(2-nm)+}$ . При более высоких содержаниях ртути в растворе образуются полиядерные комплексные соединения. Если в растворе присутствует несколько анионов разных по природе, то образуются смешанолигандные комплексы  $HgX_nY_m$ , например  $HgClBr$ ,  $HgBr_2I^-$ ,  $HgI_2Br_2^{2-}$  и др.

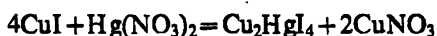
При действии  $\text{NH}_3$  или ионов аммония и концентрированного раствора щелочи на раствор, содержащий комплексные ионы  $\text{HgI}_4^{2-}$ , выпадает характерный красно-бурый осадок:



Эту реакцию, называемую реакцией Несслера, используют для обнаружения  $\text{Hg(II)}$  и  $\text{NH}_4^+$ . Предел обнаружения ртути — 5 мкг.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего ионы ртути (II), добавляют раствор KI по каплям до образования осадка  $\text{HgI}_2$  и избыток до растворения осадка и образования  $\text{HgI}_4^{2-}$ . К полученному раствору добавляют 1 — 2 капли раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 1 — 2 капли 30%-ного раствора KOH. Образуется красно-бурый осадок.

3. Иодид меди (I). Для обнаружения ионов ртути (II) можно использовать реакцию



Предел обнаружения ртути — 2 мкг. Влияние мешающих веществ легко устранить. Ионы  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Hg(I)}$  удаляют осаждением HCl. Молибдаты и вольфраматы, образующие оксиды синего цвета при взаимодействии с CuI, устраняют добавлением фторид-ионов; окисление CuI ионами  $\text{Fe(III)}$  предотвращают маскированием  $\text{Fe(III)}$  фосфат- или фторид-ионами.

Выполнение реакции. На капельную пластинку или фильтровальную бумагу капилляром наносят по капле 5%-ного раствора KI, 20%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , затем добавляют каплю 5%-ного раствора  $\text{CuSO}_4$  в 1 М HCl и каплю анализируемого раствора в 1 М HCl или  $\text{HNO}_3$ . В зависимости от количества присутствующей ртути появляется красное или оранжевое окрашивание.

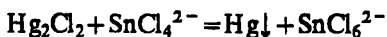
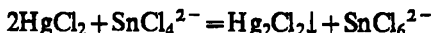
4. Восстановление  $\text{Hg(II)}$  до  $\text{Hg(I)}$  и металлической ртути. Для восстановления  $\text{Hg(II)}$  используют Al, Zn, Cu, Fe и другие металлы, ионы  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ , глицерин, муравьиную кислоту. В связи с тем, что ионы ртути (I, II) склонны к образованию малорастворимых и растворимых комплексных соединений, потенциалы систем  $\text{Hg(II)/Hg(I)}$ ,  $\text{Hg(I)/Hg}$ ,  $\text{Hg(II)/Hg}$  в сильной степени зависят от природы анионов в растворе.

Под действием металлов на ионы ртути (II) выделяется металлическая ртуть:



Предел обнаружения ртути — 200 мкг. Мешает Ag(I); ионы висмута (III) не мешают.

Реакции в солянокислых растворах в присутствии Sn(II) могут быть представлены уравнениями



Выполнение реакции. К 3 — 4 каплям раствора, содержащего ионы ртути (II), добавляют 2 — 3 капли 4 М HCl и 2 — 3 капли раствора хлорида олова (II). Образуется белый шелковистый осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , темнеющий при стоянии.

**5. Дифенилкарбазид.** Взаимодействие ионов ртути (II) с дифенилкарбазидом включает как необходимую стадию окисление этого реагента до дифенилкарбазона (см. с. 49), который образует с Hg(II) фиолетово-синее внутрикомплексное соединение. Предел обнаружения ртути, взятой в виде  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , — 2 мкг (без добавления  $\text{HNO}_3$ ); 4 мкг (в 0,1 М  $\text{HNO}_3$ ) и 20 мкг (в 0,2 М  $\text{HNO}_3$ ).

В нейтральных или слабокислых растворах ионы некоторых тяжелых металлов (Cu, Fe, Co, Ni, Pb, Ag и др.) мешают обнаружению ртути. Особенно сильно мешает Cr(VI), который образует с реагентом интенсивно окрашенное соединение (см. с. 49). Мешают анионы  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и большие количества  $\text{Cl}^-$ . В 0,2 М азотнокислом растворе обнаружение ртути с дифенилкарбазидом избирательно, если отсутствуют хроматы и молибдаты. Хроматы можно восстановить  $\text{H}_2\text{SO}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  до ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , не реагирующих с дифенилкарбазоном. Молибден (VI) маскируют щавелевой кислотой.

Выполнение реакции. 1) К 3 — 4 каплям раствора, содержащего ионы ртути (II), добавляют 3 — 4 капли 0,2 М  $\text{HNO}_3$  и 2 — 3 капли 1%-ного этанольного раствора дифенилкарбазид. В зависимости от концентрации ртути образуется осадок от фиолетового до синего цвета.

2) На фильтровальную бумагу наносят каплю свежеприготовленного 1%-ного этанольного раствора реагента и каплю анализируемого раствора. Появляется пятно, окрашенное от фиолетового до синего цвета.

**6. Дитизон** в растворах минеральных кислот образует с ионами Hg(II) внутрикомплексное соединение оранжевого цвета, экстрагируемое  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ . Предел обнаружения ртути — 1 мкг.

Мешают ионы серебра. Для их удаления экстракт встряхивают с 1 М НСl.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям исследуемого раствора добавляют 1 — 2 капли 6 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и экстрагируют 0,002%-ным раствором реагента в ССl<sub>4</sub>. В присутствии ртути (II) органический слой окрашивается в оранжевый цвет. Если в анализируемом растворе присутствует Ag(I), органическую фазу встряхивают с 1 М НСl.

## 2.4. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ

Анионы образуются *p*-элементами, т. е. элементами IV — VII групп 2-, 3-, 4- и реже 5- и 6-го периодов периодической системы элементов. В растворах в виде анионов могут быть бор — элемент III группы 2-го периода и ионы переходных элементов (*d*-элементы) в их высших степенях окисления. Один и тот же элемент может образовать несколько анионов с различными свойствами, например, Cl<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

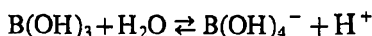
В основу классификаций анионов положены их окислительно-восстановительные свойства, отношение анионов к Ag(I), Ba(II), Ca(II), способность образовывать газообразные вещества при действии кислот и т. д. Ниже приведена классификация анионов, основанная на различной растворимости солей бария и серебра:

Номер группы	Анионы
I	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>
II	S <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>
III	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>

### 2.4.1. ПЕРВАЯ ГРУППА АНИОНОВ

#### *Борат*

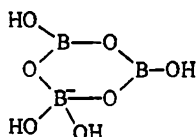
Борная кислота Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> — белое кристаллическое вещество, в котором существуют структурные единицы В(ОН)<sub>3</sub>, связанные между собой водородными связями с образованием слоев почти гексагональной симметрии. Она хорошо растворима в воде. Кислота очень слабая:  $pK_{a,1} = 9,24$ . В растворе устанавливается равновесие:



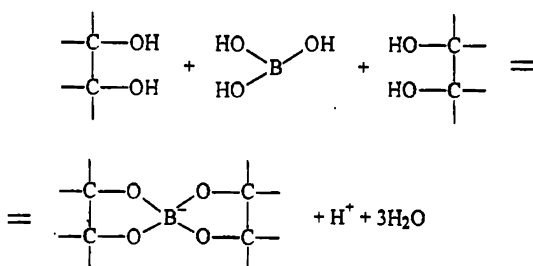
При концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3 \leq 0,025 \text{ M}$  в растворе присутствуют только  $\text{B}(\text{OH})_3$  и  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . При больших концентрациях  $\text{H}_3\text{BO}_3$  кислотность увеличивается вследствие образования полимерных частиц:  $pK_a = 6,84$ :



Соединение  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  — циклический полимер



Силу борной кислоты можно увеличить добавлением полиоксосоединений (глицерин, маннит); тогда образуются хелаты — циклические эфиры ортоборной кислоты:



Гидратированные бораты, например  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , содержат в кристалле полианионы, но не все известные полианионы существуют в растворе. Анион  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  взаимодействует с водой:

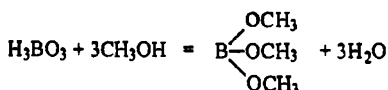


Растворимы в воде только бораты щелочных металлов. Нерастворимые в воде бораты растворяются в кислотах. Борат серебра растворим в  $\text{NH}_3$ .

**1. Окрашивание пламени.** Летучие соединения бора ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , эфиры  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), окрашивают пламя горелки в зеленый цвет.

Большинство боратов разлагаются концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с выделением летучей  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Реакцию проводят в ушке платиновой или нихромовой проволоки. Предел обнаружения бора 0,2 — 0,3 мкг. Мешают соли Ba, Cu и Tl, а также фосфаты

и молибдаты. В присутствии  $\text{PO}_4^{3-}$  образуется нелетучее соединение  $(\text{VO})\text{PO}_3$ . Молибдаты образуют нелетучий 12-молибдоборат. В присутствии  $\text{CaF}_2$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  бораты дают легколетучий трифторид бора  $\text{BF}_3$  (т. кип.  $101^\circ\text{C}$ ). Переведение бора в борноэтиловый или борнометиловый эфир позволяет значительно повысить избирательность реакции обнаружения бора. При действии на сухой борат натрия концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и этанола (или метанола) образуется борноэтиловый (борнометиловый) эфир:

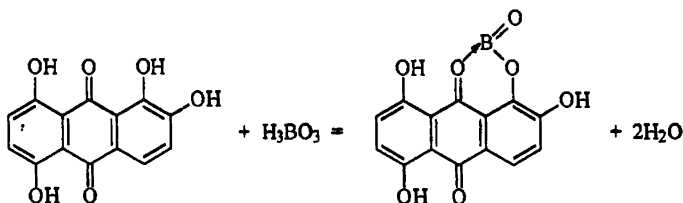


(т. пл.  $29^\circ\text{C}$ , т. кип.  $69^\circ\text{C}$ ). Предел обнаружения бора — 7,6 мкг. Можно обнаружить борат-ион в присутствии всех анионов. Если в испытуемом растворе присутствуют  $\text{Ba}(\text{II})$  или  $\text{Cu}(\text{II})$ , борат-ион обнаруживают в содовой вытяжке.

Предполагают, что зеленое свечение пламени обусловлено присутствием радикала  $\text{BO}_2$ .

Выполнение реакции. В фарфоровой чашке выпаривают 5 — 8 капель раствора, содержащего борат-ионы. Сухой остаток смачивают 1 — 2 каплями (не более) концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют несколько капель этанола или метанола, перемешивают стеклянной палочкой и поджигают. Пламя окрашивается по краям в зеленый цвет.

2. Хинализарин в присутствии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует с борной кислотой окрашенное в синий цвет соединение:



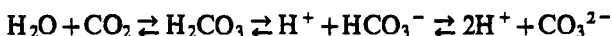
Предел обнаружения бората — 0,06 мкг. Мешают окрашенные ионы ( $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$  и др.),  $\text{Sb}(\text{III})$  (так как образует аналогичное соединение с хинализарином), большие количества  $\text{I}^-$  из-за выделения  $\text{I}_2$ , окрашенного в бурый цвет.

Выполнение реакции. В фарфоровую чашку помещают твердый борат натрия или сухой остаток, полученный от выпаривания раствора, содержащего борат-ион, 2 — 3 капли раствора

хинализарина и 5 — 6 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Появляется синяя окраска или синий осадок. Раствор хинализарина в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  фиолетового цвета.

### Карбонат

Угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  существует только в водном растворе. Насыщенный при нормальных условиях (1 атм, 18 °С) водный раствор является 0,04 М относительно  $\text{CO}_2$ . В водном растворе имеют место следующие равновесия:



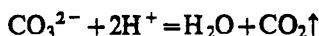
При оценке силы  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{p}K_{a,1} = 6,35$ ;  $\text{p}K_{a,2} = 10,30$ ) имеющуюся в растворе концентрацию  $\text{H}^+$  относят к общему количеству растворенного  $\text{CO}_2$ , однако большая часть  $\text{CO}_2$  слабо гидратирована:

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \approx 600.$$

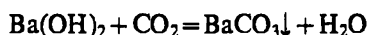
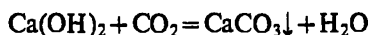
С учетом этого  $\text{p}K_{a,1} = 3,70$ .

В воде растворимы карбонаты аммония и щелочных металлов и гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Исключение составляет малорастворимый  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Нерастворимые в воде карбонаты растворяются в уксусной и минеральных кислотах.

Кислоты, в том числе и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , разлагают карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$ :

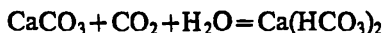


Углекислый газ обнаруживают по помутнению известковой или баритовой воды, т. е. насыщенных водных растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ :



При пропускании больших количеств  $\text{CO}_2$  осадок может раствориться:



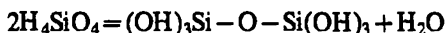


Обнаружению  $\text{CO}_3^{2-}$  мешают  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , так как  $\text{SO}_2$ , выделяющийся при подкислении раствора, образует осадки  $\text{CaSO}_3$  и  $\text{BaSO}_3$  с известковой и баритовой водой. Поэтому предварительно окисляют  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$  пероксидом водорода при нагревании.

Выполнение реакции. В пробирку вносят 5 — 6 капель раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 5 — 6 капель 2 М  $\text{HCl}$ . Закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная палочка с шариком на конце. На шарик подвешивают каплю известковой или баритовой воды. При нагревании пробирки наблюдается помутнение висящей капли.

### Силикат

Свободная кремниевая кислота почти нерастворима в воде, но очень легко образует коллоидные растворы. При разрушении коллоидного раствора осаждается гель кремниевой кислоты  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , причем  $n$  и  $m$  зависят от условий осаждения. Существуют кислоты: метакремниевая  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , двуметакремниевая  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и ортокремниевая  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Основной формой существования кислоты в растворе является  $\text{H}_2\text{SiO}_4$ . В результате конденсационной полимеризации могут образоваться поликремниевые кислоты. Например:



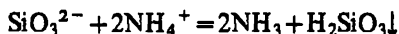
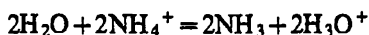
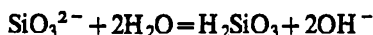
Величины констант кислотности  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ :  $pK_{a,1} = 9,90$ ;  $pK_{a,2} = 11,80$ .

Растворимы в воде только силикаты щелочных металлов. Нерастворимые силикаты переводят в раствор обработкой кислотами или сплавлением с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

1. Разбавленные кислоты при медленном добавлении к раствору силиката натрия выделяют белый студенистый осадок (гель) кремниевых кислот  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . При быстром прибавлении кислоты осадок выпадает не сразу. Для полного осаждения кремниевых кислот раствор несколько раз выпаривают досуха с концентрированной  $\text{HCl}$ . При этом кремниевая кислота переходит в практически нерастворимое в кислотах состояние и при обработке раствором кислоты осаждается. Таким образом можно обнаружить силикат-ион в присутствии всех анионов.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего силикат-ионы, прибавляют по каплям 2 М  $\text{HCl}$  и нагревают. Образуется белый студенистый осадок.

2. Соли аммония выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту полнее, чем кислоты:



Этой реакцией можно обнаружить силикат-ион в присутствии всех анионов.

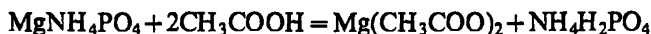
Выполнение реакции. К 4 — 5 каплям раствора, содержащего силикат-ионы, прибавляют 3 капли раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагревают. Образуется белый студенистый осадок.

### Фосфат

Фосфорная кислота в концентрированных растворах содержит тетраэдрические группы  $\text{PO}_4$ , связанные водородными связями. В растворах с концентрацией ниже 50% фосфат-ионы связываются водородными связями с водой легче, чем с другими фосфат-ионами. Ортофосфорная кислота трехосновна:  $pK_{a,1} = 2,15$ ;  $pK_{a,2} = 7,21$ ;  $pK_{a,3} = 12,33$ . Фосфат-ионы образуют комплексы с ионами многих металлов, например  $\text{FeHPO}_4^+$ ,  $\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$  и др.

В воде растворимы соли щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов. Малорастворим  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Малорастворимые в воде фосфаты растворяются в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . В  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нерастворимы  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{BiPO}_4$ ; в 0,5 М  $\text{HNO}_3$  нерастворим  $\text{BiPO}_4$ .

1. Магнезиальная смесь (раствор, содержащий  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ ) с фосфат-ионом образует белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворимый в  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , но нерастворимый в  $\text{NH}_3$ :



Арсенат-ион дает аналогичный осадок  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ .

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего фосфат-ионы, прибавляют 4 — 5 капель раствора магнезиальной смеси и перемешивают. Образуется белый кристаллический осадок.

2. Молибденовая жидкость (раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в  $\text{HNO}_3$ ) образует с фосфат-ионом желтый кристаллический осадок 12-молибдофосфата аммония:



Осадок растворим в избытке фосфата, в щелочах и в  $\text{NH}_3$ :



Предел обнаружения фосфата — 0,5 мкг. Мешают  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , большое количество  $\text{Cl}^-$ , так как они восстанавливают как молибдат-ион, так и  $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$  до молибденовой сини (соединения молибдена низших степеней окисления). Перед обнаружением фосфат-иона восстановители окисляют 6 М  $\text{HNO}_3$  при кипячении. Для проведения реакции необходим избыток молибденовой жидкости. Предел обнаружения фосфат-ионов понижается при введении твердого нитрата аммония. Силикат-ион в тех же условиях образует 12-молибдосиликат аммония  $(\text{NH}_4)_4\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  желтого цвета, который в отличие от 12-молибдофосфата аммония растворим в  $\text{HNO}_3$ . Арсенат-ион образует желтый осадок  $(\text{NH}_4)_3\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  только при нагревании.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего фосфат-ионы, прибавляют 3 — 5 капель молибденовой жидкости и слегка нагревают. Образуется желтый кристаллический осадок.

### *Арсенит и арсенат*

Мышьяковистая кислота — слабая кислота:  $\text{p}K_{a,1} = 8,10$ ,  $\text{p}K_{a,2} = 12,10$  и  $\text{p}K_{a,3} = 13,40$ . Она проявляет также слабоосновные свойства:  $\text{p}K_{b,1} = 14,30$ ; равновесие в водном растворе может быть выражено следующей схемой:

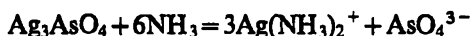
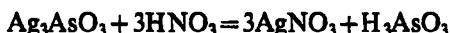
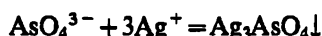


Мышьяковая кислота — более сильная кислота, чем мышьяковистая:  $\text{p}K_{a,1} = 2,19$ ;  $\text{p}K_{a,2} = 6,94$ ;  $\text{p}K_{a,3} = 11,50$ .

В воде растворимы арсениты и арсенаты щелочных металлов и аммония. Нерастворимые в воде соли растворяются в кислотах.

1. Нитрат серебра в нейтральной среде с арсенит-ионом образует желтый осадок  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , с арсенат-ионом — шоко-

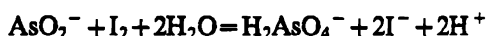
ладно-коричневый  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ . Оба осадка растворимы в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_3$ :



Предел обнаружения арсенита — 0,15 мкг. Предел обнаружения арсената — 2 мкг.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего арсенит-ионы (арсенат-ионы), добавляют 2 — 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется желтый (шоколадно-коричневый) осадок.

2. Раствор иода в нейтральной и слабощелочной среде окисляет  $\text{AsO}_3^{3-}$  до  $\text{AsO}_4^{3-}$ :

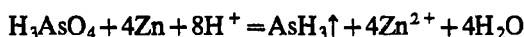


Для смещения равновесия вправо в раствор вводят  $\text{NaHCO}_3$ , бурая окраска иода исчезает. Предел обнаружения арсенита — 5 мкг. В кислой среде  $\text{KI}$  окисляется арсенат-ионами до  $\text{I}_2$ , т. е. идет обратная реакция. Можно добавить несколько капель крахмала; появится синее окрашивание, или экстрагировать  $\text{I}_2$  органическими растворителями — бензолом,  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$ . Слой органического растворителя окрашивается в фиолетово-розовый цвет. Обнаружению  $\text{AsO}_4^{3-}$  мешают окислители  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ .

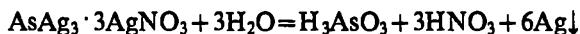
Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего арсенит-ионы, добавляют несколько кристалликов  $\text{NaHCO}_3$  и каплю раствора иода. Бурая окраска иода исчезает.

К 2 — 3 каплям раствора, содержащего арсенат-ионы, прибавляют 1 — 2 капли концентрированной  $\text{HCl}$ , 2 — 3 капли  $\text{KI}$ , несколько капель крахмала. Наблюдается появление синей окраски. Можно вместо крахмала добавить несколько капель бензола,  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$  и перемешать. Слой органического растворителя окрашивается в фиолетово-розовый цвет.

3. Восстановление арсенит- и арсенат-ионов до  $\text{AsH}_3$  проводят металлическим  $\text{Mg}$  или  $\text{Zn}$  в 2 М  $\text{HCl}$  или 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



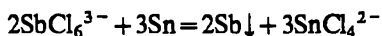
Обнаружить  $\text{AsH}_3$  можно по образованию окрашенных соединений с  $\text{AgNO}_3$ . Вначале образуется осадок  $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$  желтого цвета, который затем чернеет, переходя в  $\text{Ag}$ :



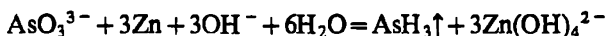
Предел обнаружения мышьяка — 20 мкг.

Вместо  $\text{AgNO}_3$  можно использовать  $\text{HgBr}_2$  или  $\text{HgCl}_2$ . С  $\text{HgBr}_2$  образуются  $\text{AsH}(\text{HgBr})_2$  желтого цвета,  $\text{As}(\text{HgBr})_3$  — коричневого цвета,  $\text{As}_2\text{Hg}_3$  — черного цвета. С  $\text{HgCl}_2$  образуются хлормеркурарсины  $\text{AsH}_2(\text{HgCl})$ ,  $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$ ,  $\text{As}(\text{HgCl})_3$  и, если мало  $\text{AsH}_3$ , то  $\text{As}_2\text{Hg}_3$ .

Обнаружению  $\text{As}$  мешает  $\text{Sb}$  (образуется газообразный  $\text{SbH}_3$ , который реагирует аналогично  $\text{AsH}_3$ ), сульфид-ионы (образуется  $\text{H}_2\text{S}$ , который с  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HgBr}_2$  и  $\text{HgCl}_2$  дает черные осадки сульфидов). В присутствии  $\text{Sb(III)}$  для восстановления вместо  $\text{Mg}$  или  $\text{Zn}$  применяют  $\text{Sn}$ . Тогда  $\text{Sb(III)}$  восстанавливается не до  $\text{SbH}_3$ , а до  $\text{Sb}$ :

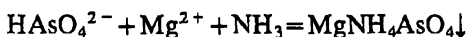


Еще можно восстанавливать мышьяк в щелочной среде металлическими  $\text{Al}$  или  $\text{Zn}$ . В щелочной среде до  $\text{AsH}_3$  восстанавливается только  $\text{AsO}_3^{3-}$ :



Выполнение реакции. К 3 — 4 каплям раствора, содержащего арсенит- или арсенат-ионы, добавляют 2 — 3 кусочка гранулированного  $\text{Zn}$ , несколько капель 4 М  $\text{HCl}$ . Накрывают пробирку фильтровальной бумагой, смоченной раствором  $\text{AgNO}_3$ . Через 1 — 3 мин на бумаге появляется вначале желтое, затем черное пятно.

4. Магнезиальная смесь (раствор, содержащий  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ ) с арсенат-ионом образует белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворимый в  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , но нерастворимый в  $\text{NH}_3$ :



Аналогично реагируют с магнезиальной смесью фосфат-ионы. Арсенит-ионы магнезиальной смесью не осаждаются.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего арсенат-ионы, прибавляют 2 — 3 капли магниальной смеси. Образуется белый кристаллический осадок.

5. Молибденовая жидкость (раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в  $\text{HNO}_3$ ) образует с арсенат-ионом желтый кристаллический осадок 12-молибдоарсенат аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ . Осадок легко растворяется в щелочах,  $\text{NH}_3$  и избытке арсената, но не растворяется в  $\text{HNO}_3$ :



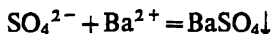
Предел обнаружения арсената — 10 мкг. Предел обнаружения понижается при введении твердого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Необходим избыток молибденовой жидкости и нагревание. Мешают восстановители —  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . Фосфат-ион в тех же условиях образует желтый осадок  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ . Силикат-ион образует 12-молибдосиликат аммония  $(\text{NH}_4)_4\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  желтого цвета, растворимый в  $\text{HNO}_3$ .

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего арсенат-ионы, прибавляют 5 — 10 капель молибденовой жидкости, несколько кристалликов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и нагревают. Образуется желтый кристаллический осадок.

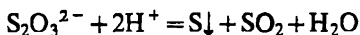
### Сульфат

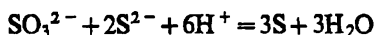
В водных растворах диссоциация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по первой стадии протекает практически нацело;  $\text{p}K_{a,2} = 1,92$ . Большинство сульфатов и гидросульфатов хорошо растворимо в воде, причем гидросульфаты растворимы лучше сульфатов. Малорастворимые сульфаты образуют  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Ba}(\text{II})$ ,  $\text{Sr}(\text{II})$ ,  $\text{Ca}(\text{II})$ ,  $\text{Ag}(\text{I})$  и  $\text{Hg}(\text{I})$ .

1. Хлорид бария с сульфат-ионом образует белый кристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$ , практически нерастворимый в кислотах:



Мешают обнаружению  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и смесь  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . При подкислении раствора, содержащего  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и смесь  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , выделяется белый осадок серы, нерастворимый в кислотах, который можно принять за  $\text{BaSO}_4$ :





При анализе смеси анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  обнаруживают в осадке, полученном при действии на исследуемый раствор нитрата стронция. Сульфат бария растворим в ЭДТА.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего сульфат-ионы, подкисленного несколькими каплями 2 М  $\text{HCl}$ , добавляют 1 — 2 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Образуется белый осадок.

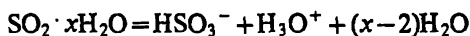
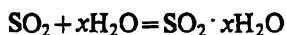
2. Хлорид бария в присутствии  $\text{KMnO}_4$  образует с  $\text{SO}_4^{2-}$  изоморфные кристаллы ( $\text{BaSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ ), окрашенные в розовый или розово-фиолетовый цвет. При добавлении к раствору с осадком восстановителей —  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  — раствор обесцвечивается вследствие восстановления избытка  $\text{MnO}_4^-$ , а осадок остается окрашенным. Если к раствору с осадком добавить 3 — 5 капель эфира, осадок флотируется на границе раздела фаз. Предел обнаружения сульфата — 50 мкг.

Реакция не специфична на  $\text{SO}_4^{2-}$ , так как  $\text{KMnO}_4$  может окислить все серосодержащие анионы ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и др.) до  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего сульфат-ионы, подкисленного 2 М  $\text{HCl}$ , добавляют равный объем 0,002 М  $\text{KMnO}_4$  и 2 — 3 капли  $\text{BaCl}_2$ . Нагревают раствор с осадком, центрифугируют и добавляют несколько капель 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор обесцвечивается, осадок остается розовым или розово-фиолетовым.

### Сульфит

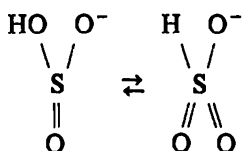
Водные растворы  $\text{SO}_2$  обладают кислотными свойствами ( $\text{p}K_{a,1}=1,89$ ;  $\text{p}K_{a,2}=7,17$ ). Молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_3$  существуют в растворах в чрезвычайно малых количествах. При растворении в воде возможны следующие равновесия:



При кипячении раствора можно полностью удалить  $\text{SO}_2$ . При охлаждении выделяется осадок кристаллогидрата  $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

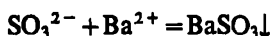
Большинство сульфитов нерастворимо в воде, но растворимо в  $\text{HCl}$ . В воде растворимы только сульфиты и гидросульфиты аммония и щелочных металлов.

В растворах гидросульфитов существуют два таутомера:



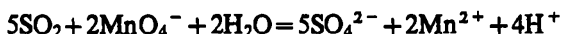
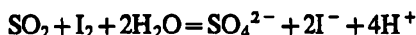
В водных растворах  $\text{SO}_3^{2-}$  постепенно окисляется до  $\text{SO}_4^{2-}$ .

1. Хлорид бария с сульфит-ионом образует белый осадок  $\text{BaSO}_3$ , растворимый в кислотах:



Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего сульфит-ионы, добавляют 2 — 3 капли  $\text{BaCl}_2$ . Образуется белый осадок.

2. Минеральные кислоты разлагают как растворимые в воде, так и нерастворимые сульфиты с выделением  $\text{SO}_2$ , который имеет запах горящей серы, является восстановителем, поэтому обесцвечивает растворы  $\text{I}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ :



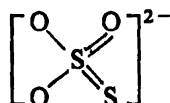
Обнаружению  $\text{SO}_3^{2-}$  мешают  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ : при подкислении  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  также выделяет  $\text{SO}_2$ ;  $\text{S}^{2-}$  образует  $\text{H}_2\text{S}$ , который обесцвечивает растворы  $\text{I}_2$  или  $\text{KMnO}_4$ . При анализе смеси анионов  $\text{SO}_3^{2-}$  обнаруживают в осадке, полученном при действии на исследуемый раствор нитрата стронция.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего сульфит-ионы, прибавляют 2 — 3 капли 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 — 2 капли разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$ . После нагревания раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Вместо  $\text{KMnO}_4$  можно использовать раствор  $\text{I}_2$ , к которому добавлено несколько капель крахмала. Наблюдается исчезновение синей окраски.



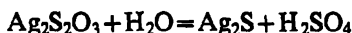
## Тиосульфат

Тиосерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в водном растворе неустойчива и разлагается с выделением  $\text{SO}_2$  и  $\text{S}$ . По первой стадии она диссоциирует полностью,  $\text{p}K_{a2}=1,70$ . Графическое строение  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  можно представить так:



Хорошо растворимы соли щелочных металлов,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Fe(II)}$ . Малорастворимые тиосульфаты  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$  взаимодействуют с водой с образованием сульфидов.

1. Нитрат серебра образует с тиосульфат-ионом белый осадок  $\text{AgS}_2\text{O}_3$ , который постепенно переходит в  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; осадок быстро желтеет, бурет и становится черным (процесс ускоряется при нагревании):



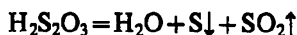
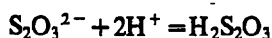
Черный осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$  при нагревании растворяется в разбавленной  $\text{HNO}_3$ :



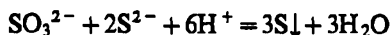
При большой концентрации  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  возможно образование комплексных анионов  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  и  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ . В равновесии с ними могут находиться также двухъядерные и полиядерные комплексы, например  $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ ,  $\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_8^{10-}$ . Поэтому необходимо брать избыток  $\text{AgNO}_3$ . Обнаружению  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  мешает  $\text{S}^{2-}$ , так как он сразу дает черный осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ . При анализе смеси анионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  обнаруживают в растворе после осаждения  $\text{S}^{2-}$  солями свинца в уксуснокислой среде или кадмия в нейтральной среде.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего тиосульфат-ионы, добавляют 3 — 5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$ , нагревают и перемешивают. Выпавший белый осадок желтеет, бурет и становится черным.

2. Кислоты разлагают тиосульфаты с выделением тиосерной кислоты, которая распадается на  $\text{SO}_2$  и  $\text{S}$ :

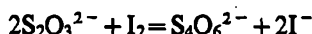


В растворе появляется белая муть серы. Этой реакцией можно обнаружить  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  в присутствии всех анионов. Не должны одновременно присутствовать  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , так как при подкислении идет реакция

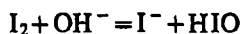


Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего тиосульфат-ионы, прибавляют 2 — 3 капли 2 М НСl. Раствор мутнеет вследствие выделения серы.

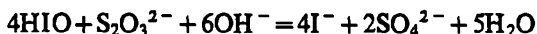
3. Раствор иода в кислой, нейтральной и слабощелочной ( $\text{pH} < 8$ ) средах окисляет  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  до тетрагидрат-иона:



В щелочном растворе ( $\text{pH} 8 - 9$ )  $\text{I}_2$  диспропорционирует:



затем

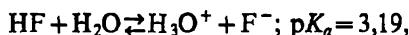


Обнаружению  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  мешают  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ .

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора  $\text{I}_2$  прибавляют 1 каплю крахмала, 3 — 5 капель раствора, содержащего тиосульфат-ионы. Синий раствор обесцвечивается.

### Фторид

В разбавленном водном растворе HF проявляет кислотные свойства. В водном растворе устанавливаются следующие равновесия:



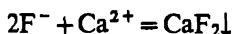
Анион  $\text{HF}_2^-$  имеет линейную структуру с атомом Н в центре. В 5 — 15 М растворах происходит диссоциация с образованием  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HF}_2^-$  и более сложных анионов  $\text{H}_2\text{F}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{F}_4^-$ , поэтому HF

становится сильной кислотой. Эти анионы очень устойчивы в жидком фториде водорода. Жидкий HF — очень сильная кислота.

Фториды щелочных металлов, аммония и Ag растворимы в воде. Фториды щелочноземельных металлов, свинца, меди и цинка практически нерастворимы в воде.

Фторид-ион образует устойчивые комплексные соединения, например:  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{FeF}_6^{3-}$ ,  $\text{ZrF}_6^{2-}$  и др.

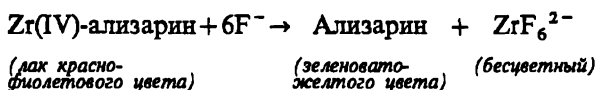
1. Хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  образует с фторид-ионом белый осадок  $\text{CaF}_2$ , труднорастворимый в минеральных кислотах, нерастворимый в уксусной кислоте:



Предел обнаружения фторида — 40 мкг. Мешают  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ; они дают с  $\text{CaCl}_2$  в нейтральной или слабощелочной средах осадки, растворимые в кислотах, в том числе в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . В присутствии ионов  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{B(III)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Si(IV)}$  растворимость  $\text{CaF}_2$  значительно увеличивается вследствие образования комплексных фторидов.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего фторид-ионы, прибавляют 3 — 4 капли раствора  $\text{CaCl}_2$ . Образуется белый осадок.

2. Цирконий-ализариновый лак в солянокислой среде разрушается под действием избытка фторид-ионов. Схематично реакцию можно изобразить так:



Предел обнаружения фторида — 20 мкг. Мешают большие количества  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , они разрушают цирконий-ализариновый лак. В присутствии  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  предварительно осаждают  $\text{F}^-$  в щелочном или нейтральном растворе в виде  $\text{CaF}_2$  вместе с фосфатом и оксалатом кальция. Осадок прокаливают, обрабатывают разбавленной кислотой, в нерастворимом остатке обнаруживают  $\text{F}^-$ . В присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$  прибавляют раствор солянокислого бензидина и затем проводят реакцию с цирконий-ализариновым лаком. Цирконий-ализариновый лак в присутствии  $\text{HCl}$  разрушается фторидом кальция — красно-фиолетовая окраска лака исчезает. Можно обнаружить 10 мкг  $\text{CaF}_2$  в присутствии 200-кратных количеств  $\text{BaSO}_4$ .

Цирконий-ализариновый лак растворим в амиловом спирте. При встряхивании этого раствора с водным раствором фторида слой органического растворителя желтеет.

Вместо ализарина можно хиализарин, пурпурин, ксиленоловый оранжевый, эриохромцианин.

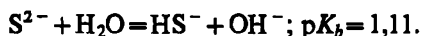
Выполнение реакции. 1) К капле раствора ализарина прибавляют каплю раствора, содержащего ионы циркония (IV), и перемешивают. Образуется красно-фиолетовый осадок лака. К раствору с осадком добавляют 5 — 6 капель раствора, содержащего фторид-ионы. Красно-фиолетовая окраска исчезает, раствор становится зеленовато-желтым.

2) Полоску бумаги пропитывают цирконий-ализариновым лаком, высушивают, смачивают каплей 50%-ного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и на влажное пятно наносят каплю нейтрального раствора, содержащего фторид-ионы. На бумаге появляется желтое пятно. Оно особенно хорошо заметно на обратной стороне бумаги. Для ускорения реакции, если фторида мало, держат бумагу над кипящей водой.

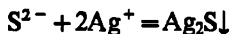
## 2.4.2. ВТОРАЯ ГРУППА АНИОНОВ

### Сульфид

Водный насыщенный раствор сероводорода содержит 0,1 М  $\text{H}_2\text{S}$  (1 атм, 18 °C). Константы кислотности  $\text{H}_2\text{S}$ :  $pK_{a,1}=7,00$ ;  $pK_{a,2}=12,89$ . В воде растворимы сульфиды аммония, щелочных металлов, Mg, Ca, Sr и Ba. Сульфид-ион является сильным основанием:



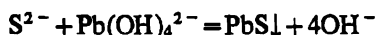
1. Нитрат серебра образует с сульфид-ионом черный осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ , нерастворимый в  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{KCN}$ , но растворимый при нагревании в 2 М  $\text{HNO}_3$ :



Обнаружить  $\text{S}^{2-}$  по образованию черного осадка  $\text{Ag}_2\text{S}$  можно в присутствии всех анионов.

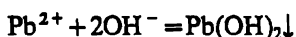
Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего сульфид-ионы, прибавляют 1 — 2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется черный осадок.

2. Гидроксокомплекс  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  образует с сульфид-ионом черный осадок  $\text{PbS}$ , растворимый при нагревании в 2 М  $\text{HNO}_3$ :



Предел обнаружения сульфида — 1,8 мкг.

Раствор  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  получают действием избытка  $\text{NaOH}$  на раствор соли свинца:



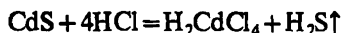
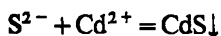
По образованию черного осадка  $\text{PbS}$  можно обнаружить  $\text{S}^{2-}$  в присутствии всех анионов.

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  и на нее каплю раствора, содержащего  $\text{S}^{2-}$ . Пятно становится черным или темно-бурым.

3. Разбавленные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ ) разлагают как растворимые, так и многие малорастворимые в воде сульфиды с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ , который можно обнаружить по характерному запаху тухлых яиц или по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца.

Выполнение реакции. В газовую камеру помещают несколько капель раствора, содержащего сульфид-ионы, или небольшое количество твердого сульфида, добавляют несколько капель 2 М  $\text{HCl}$  или 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Закрывают камеру стеклом, к которому прикреплена фильтровальная бумага, смоченная раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца. Бумага чернеет.

4. Соли кадмия образуют с сульфид-ионом желтый осадок  $\text{CdS}$ , растворимый в концентрированной  $\text{HCl}$  или разбавленной  $\text{HNO}_3$ :



Можно обнаружить сульфид-ион в присутствии всех анионов. Осаждение  $\text{S}^{2-}$  в виде  $\text{CdS}$  используют для отделения  $\text{S}^{2-}$  от других серосодержащих анионов. Лучше применять для осаждения  $\text{S}^{2-}$  малорастворимую соль кадмия —  $\text{CdCO}_3$ , тогда  $\text{SO}_3^{2-}$  останется в растворе.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего сульфид-ионы, прибавляют 1 — 2 капли раствора  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$  или небольшое количество  $\text{CdCO}_3$ . Образуется желтый осадок. При использовании  $\text{CdCO}_3$  белый осадок  $\text{CdCO}_3$  постепенно желтеет.

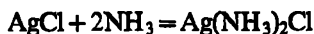
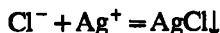
### Хлорид

В водных растворах  $\text{HCl}$  полностью диссоциирует с образованием хлорид-иона и гидратированного протона:



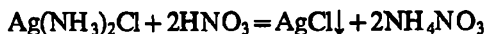
Большинство хлоридов хорошо растворимо в воде. Малорастворимы  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , основные хлориды сурьмы, висмута и олова.

1. Нитрат серебра с хлорид-ионом образует белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$ , нерастворимый в  $\text{HNO}_3$ , но легко растворимый в  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCN}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

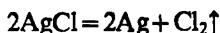


Предел обнаружения хлорида — 10 мкг.

При подкислении раствора, содержащего  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , раствором  $\text{HNO}_3$  снова выпадает осадок  $\text{AgCl}$ :



Осадок  $\text{AgCl}$  темнеет на свету вследствие выделения элементарного серебра:



С ионами  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{IO}_3^-$  нитрат серебра также образует малорастворимые осадки  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  и  $\text{AgIO}_3$ . Осадок  $\text{AgIO}_3$  растворим в тех же реагентах, что и  $\text{AgCl}$ . В отличие от  $\text{AgCl}$  осадок  $\text{AgIO}_3$  растворим в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4). Отличие

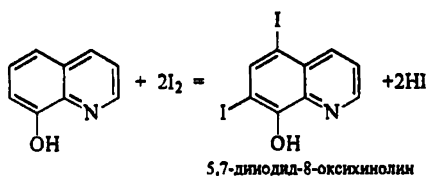
AgSCN, AgBr и AgI от AgCl — нерастворимость их в растворе карбоната аммония.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 2 — 3 капли раствора AgNO<sub>3</sub>. Образуется белый творожистый осадок.

Предложена методика обнаружения Cl<sup>-</sup> в присутствии больших количеств Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> и SCN<sup>-</sup>. В уксуснокислом растворе Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> окисляются H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



Если в растворе присутствует 8-оксихинолин, он бромруется или иодируется:



В кислых растворах галогенированный 8-оксихинолин не реагирует с AgNO<sub>3</sub>. Тиоцианат-ион окисляется H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или (CNS)<sub>2</sub> и также не мешает. Обнаружение Cl<sup>-</sup> по этой методике можно считать специфичным. Предел обнаружения хлорида — 40 мкг.

Выполнение реакции. В пробирку вносят каплю анализируемого раствора, каплю 2%-ного раствора 8-оксихинолина в CH<sub>3</sub>COOH (1:4), каплю 4%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в 2 М CH<sub>3</sub>COOH и каплю 2 М HNO<sub>3</sub>. Нагревают несколько минут. Затем добавляют каплю раствора AgNO<sub>3</sub>. Появляется осадок или муть AgCl.

### Бромид

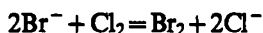
Бромистоводородная кислота так же, как и HCl в водных растворах, является сильной кислотой. Малорастворимы AgBr, Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub> и CuBr.

1. Нитрат серебра образует с бромид-ионом бледно-желтый осадок AgBr, нерастворимый в HNO<sub>3</sub>, малорастворимый в NH<sub>3</sub>, практически нерастворимый в (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, хорошо растворимый в KCN и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предел обнаружения бромида — 5 мкг.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего бромид-ионы, добавляют 2 — 3 капли раствора AgNO<sub>3</sub>.

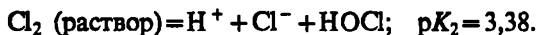
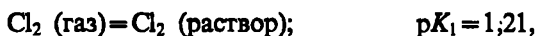
Образуется бледно-желтый осадок. Окраска осадка зависит от размеров частиц. Часто осадок получается белым.

2. Хлорная вода (водный раствор  $\text{Cl}_2$ ) окисляет  $\text{Br}^-$  до  $\text{Br}_2$ :

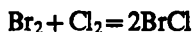


Раствор буреет вследствие выделения свободного  $\text{Br}_2$ . Органические растворители —  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  — экстрагируют  $\text{Br}_2$  с образованием растворов, окрашенных в оранжевый цвет. Предел обнаружения бромида — 50 мкг.

Насыщенный водный раствор хлора (1 атм, 25 °C) содержит 0,091 М  $\text{Cl}_2$ . В растворе устанавливаются следующие равновесия:



Таким образом, в хлорной воде равновесная концентрация  $\text{Cl}_2$  равна 0,061 М, а  $\text{HOCl}$  — 0,030 М. Поэтому можно считать, что  $\text{Br}^-$  окисляется свободным хлором. При избытке хлорной воды бурая окраска раствора исчезает, так как  $\text{Br}_2$  окисляется до  $\text{BrCl}$ :

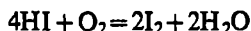


Обнаружению  $\text{Br}^-$  мешают сильные восстановители —  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . При анализе смеси анионов обнаруживают  $\text{Br}^-$  в осадке, полученном при действии на испытуемый раствор  $\text{AgNO}_3$ .

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего бромид-ионы, прибавляют 2 — 3 капли 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 — 2 капли хлорной воды; раствор буреет. Добавляют несколько капель  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в оранжевый цвет.

### Иодид

В водных растворах иодистоводородная кислота диссоциирует нацело. Она окисляется кислородом воздуха при обычной температуре, свет ускоряет этот процесс:



Малорастворимы в воде  $\text{AgI}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ ,  $\text{BiI}_3$ .



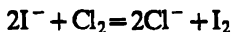
1. Нитрат серебра образует с иодид-ионом желтый осадок  $\text{AgI}$ , нерастворимый в  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , но хорошо растворимый в  $\text{KCN}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Предел обнаружения иодида — 1 мкг.

Иодид серебра, как и  $\text{AgBr}$ , взаимодействует с цинком в присутствии 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего иодид-ионы, добавляют 2 — 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется желтый осадок.

2. Хлорная вода окисляет  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ . При этом раствор буреет, а при добавлении крахмала синее. Органические растворители ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) экстрагируют  $\text{I}_2$ , окрашиваясь в фиолетово-розовый цвет:



Предел обнаружения иодида — 40 мкг.

При дальнейшем добавлении хлорной воды окраска исчезает, так как  $\text{I}_2$  окисляется до иодат-иона:

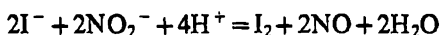


Возможно обнаружение  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  при совместном присутствии. При постепенном действии на раствор, содержащий  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , хлорной воды слой органического растворителя вначале окрашивается в фиолетово-розовый цвет ( $\text{I}_2$ ), потом обесцвечивается и, наконец, появляется оранжевая окраска ( $\text{Br}_2$ ).

Обнаружению  $\text{I}^-$  мешают сильные восстановители —  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . При анализе смеси анионов  $\text{I}^-$  обнаруживают в осадке, полученном при действии на испытуемый раствор  $\text{AgNO}_3$ .

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего иодид-ионы, добавляют 2 — 3 капли 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 — 2 капли хлорной воды и 1 — 2 капли раствора крахмала. Появляется синее окрашивание. Вместо крахмала можно добавить несколько капель  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  или  $\text{C}_6\text{H}_6$  и встряхнуть. Слой органического растворителя окрашивается в фиолетово-розовый цвет.

3. Нитрит калия (натрия) в серно-, соляно- или уксуснокислой среде окисляет  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ :



В этих условиях  $\text{Br}^-$  не окисляется нитритом. Обнаружению  $\text{I}^-$  мешают  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ .

Реакцию можно проводить капельным методом, в пробирке и на стеклянной пластинке. Можно окислить  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$  азотной кислотой. Предел обнаружения иодида — 0,3 мкг.

Выполнение реакции. 1) На фильтровальную бумагу наносят последовательно по 1 капле растворов крахмала, 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , иодида и  $\text{KNO}_2$ . Появляется синее пятно или кольцо.

2) К 2 — 3 каплям раствора  $\text{KI}$  прибавляют 1 — 2 капли 1 М  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2 — 3 капли раствора  $\text{KNO}_2$  или  $\text{NaNO}_2$ , несколько капель бензола и встряхивают. Слой бензола окрашивается в фиолетово-розовый цвет. Вместо бензола можно добавить 1 — 2 капли раствора крахмала. Появляется синяя окраска.

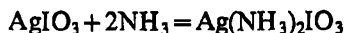
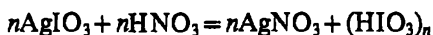
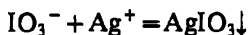
3) На стеклянной пластинке 1 — 2 капли подкисленного раствора  $\text{KI}$  смешивают с каплей раствора крахмала и с каплей раствора нитрита. Появляется синяя окраска.

4) На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего иодид-ионы, и держат 1 мин над концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Затем наносят каплю раствора крахмала; пятно синет.

### *Иодат*

Иодноватая кислота — сильная:  $\text{p}K_a = 0,17$ . При концентрации кислоты больше 0,1 М она ассоциирована —  $(\text{HIO}_3)_n$ , где  $n = 2$  или 3. Иодноватую кислоту можно выделить в виде легкорастворимых в воде кристаллов. Малорастворимы иодаты редких элементов —  $\text{Ce}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Th}$  и  $\text{Ag}$ .

1. Нитрат серебра образует с иодат-ионом белый творожистый осадок  $\text{AgIO}_3$ , растворимый в  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KCN}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Осадок растворим в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4) с образованием  $(\text{HIO}_3)_n$ , в этом отличие  $\text{AgIO}_3$  от  $\text{AgCl}$ :



При действии  $\text{H}_2\text{SO}_3$  на раствор, содержащий  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{IO}_3$ , выпадает  $\text{AgI}$ :

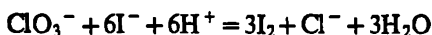
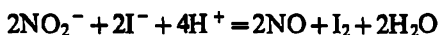


Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего иодат-ионы, прибавляют 2 — 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется белый творожистый осадок.

2. Иодид калия в кислой среде (даже в уксуснокислой) восстанавливает  $\text{IO}_3^-$  до  $\text{I}_2$ ; тиоцианат калия также восстанавливает  $\text{IO}_3^-$  до  $\text{I}_2$ :



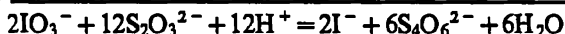
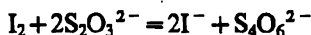
Предел обнаружения иодата — 80 мкг. Мешают  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ , так как они также окисляют  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ , причем  $\text{NO}_2^-$  в уксуснокислой среде, а  $\text{ClO}_3^-$  только в среде минеральных кислот:



При анализе смеси анионов  $\text{IO}_3^-$  обнаруживают в осадке, полученном при действии  $\text{AgNO}_3$  на испытуемый раствор.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего иодат-ионы, добавляют 5 — 6 капель  $\text{KI}$  и 2 — 3 капли 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Раствор буреет из-за выделения  $\text{I}_2$ . При добавлении крахмала появляется синяя окраска.

3. Тиосульфат натрия восстанавливает  $\text{IO}_3^-$  до  $\text{I}_2$ , а при избытке  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  — до  $\text{I}^-$ :

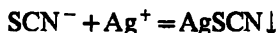


Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего иодат-ионы, прибавляют по капле 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , растворов крахмала и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Раствор синее. При добавлении еще 2 — 4 капель раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  раствор обесцвечивается.

### Тиоцианат

Тиоциановая кислота  $\text{HSCN}$  — сильная:  $\text{p}K_a = 0,40$ . Сама кислота и ее производные существуют в двух формах  $\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$  и  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ . Тиоцианат-ион сходен по свойствам с галогенид-ионами. Малорастворимы тиоцианаты  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Hg(I)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ .

1. Нитрат серебра образует с тиоцианат-ионом белый осадок  $\text{AgSCN}$ , нерастворимый в разбавленной  $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , слабо-растворимый в  $\text{NH}_3$ :



Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора, содержащего тиоцианат-ионы, прибавляют 2—3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется белый осадок.

2. Соли железа (III) образуют с тиоцианат-ионом комплексы темно-красного цвета  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ , где  $n = 1 — 6$ , которые экстрагируются органическими растворителями (амиловый спирт, диэтиловый эфир). Реакция с ионами  $\text{Fe(III)}$  — одна из самых чувствительных на  $\text{SCN}^-$ . Предел обнаружения тиоцианата — 6 мкг. Мешают щавелевая, винная и лимонная кислоты,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{F}^-$ , так как они связывают  $\text{Fe(III)}$  в устойчивые комплексы;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (образует с  $\text{Fe(III)}$  ацетатный комплекс красного цвета);  $\text{I}^-$  (окисляется  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{I}_2$ , при этом раствор буреет).

При анализе смеси анионов  $\text{SCN}^-$  обнаруживают в осадке, полученном при действии на испытуемый раствор  $\text{AgNO}_3$ .

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора, содержащего тиоцианат-ионы, прибавляют 1 — 2 капли 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 — 2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$ . Появляется темно-красная окраска. Если окраска раствора розовая (что говорит о малой концентрации  $\text{SCN}^-$ ), прибавляют 8 — 10 капель амилового спирта или диэтилового эфира и встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в красный цвет.

### 2.4.3. ТРЕТЬЯ ГРУППА АНИОНОВ

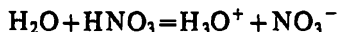
#### *Нитрат*

В безводной  $\text{HNO}_3$  имеют место следующие равновесия:



(катион-нитровый)

По мере разбавления водой равновесие смещается влево и идет обычная диссоциация:

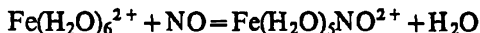
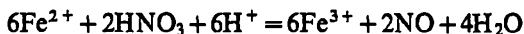


Основная функция у  $\text{HNO}_3$  проявляется при ее взаимодействии с безводными  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



В 0,1 М растворе  $\text{HNO}_3$  диссоциирована на 93%. Все нитраты, кроме основных нитратов висмута и ртути, хорошо растворимы в воде.

1. Сульфат железа (II) в присутствии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  восстанавливает  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}$ , которая с избытком  $\text{Fe(II)}$  образует комплексное соединение  $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{NO}^{2+}$  бурого цвета:



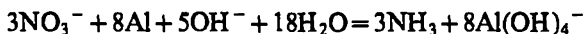
В этом комплексе железо находится в степени окисления +1, а лигандом является ион нитрозония  $\text{NO}^+$ . Коричневая окраска обусловлена полосой переноса заряда в системе  $\text{Fe}-\text{N}-\text{O}$ .

Предел обнаружения нитрата — 2,5 мкг. Мешают  $\text{NO}_2^-$  (дает такую же реакцию даже в присутствии разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ );  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  (окисляются концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{I}_2$  и  $\text{Br}_2$ , раствор буреет);  $\text{SCN}^-$  (дает красную окраску с  $\text{Fe(III)}$ ); анионы-окислители —  $\text{IO}_3^-$ ;  $\text{ClO}_3^-$ ; анионы-восстановители —  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ .

Этой реакцией можно обнаружить  $\text{NO}_3^-$  после осаждения анионов I и II групп и в отсутствие  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ .

Выполнение реакции. На стеклянную пластинку помещают каплю раствора, содержащего нитрат-ионы, кристаллик  $\text{FeSO}_4$  и осторожно каплю концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Стараясь не перемешивать раствор. Вокруг кристаллика образуется бурое кольцо.

2. Металлический алюминий в сильнощелочной среде восстанавливает  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NH}_3$ , который можно обнаружить по посинению влажной красной лакмусовой бумаги или покраснению бумаги, смоченной раствором фенолфталеина:



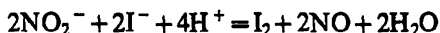
Предел обнаружения нитрата — 2 мкг. Мешают  $\text{NH}_4^+$  и все анионы, содержащие азот ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ). Можно удалить  $\text{NH}_4^+$  кипячением с раствором щелочи.

Выполнение реакции. К 3 — 4 каплям раствора, содержащего нитрат-ионы, прибавляют несколько капель 2 М  $\text{NaOH}$  и 1 — 2 кусочка металлического  $\text{Al}$ . Пробирку закрывают не очень плотно ватой, поверх которой помещают влажную крас-



Нитритам активных металлов, по-видимому, соответствует структура (I), малоактивных — структура (II). Так,  $\text{AgNO}_2$  существует в виде двух форм:  $\text{AgONO}$  и  $\text{AgNO}_2$ . Все нитриты хорошо растворимы в воде. Наименее растворим  $\text{AgNO}_2$  ( $K_s = 2,5 \cdot 10^{-4}$ ). Малорастворимы некоторые комплексные соли, содержащие  $\text{NO}_2$ , например  $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ .

1. Иодид калия в разбавленных  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или уксуснокислой среде окисляется нитритом до  $\text{I}_2$ :

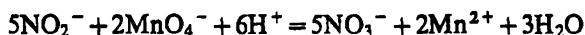


Предел обнаружения нитрита — 0,1 мкг. Мешают окислители ( $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) и сильные восстановители ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ). При анализе смеси анионов обнаруживают  $\text{NO}_2^-$  после осаждения анионов I и II групп и в отсутствие  $\text{ClO}_3^-$ . Реакцию можно проводить в пробирке и капельным методом.

Выполнение реакции. 1) К 2 — 3 каплям раствора, содержащего нитрит-ионы, добавляют 1 — 2 капли 2 М  $\text{HCl}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 2 — 3 капли раствора  $\text{KI}$ . Раствор буреет вследствие выделения  $\text{I}_2$ . При добавлении 1 — 2 капель раствора крахмала появляется темно-синяя окраска.

2) На фильтровальную бумагу наносят последовательно каплю раствора крахмала, каплю 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и каплю раствора  $\text{KI}$ . Капля должна оставаться бесцветной. Вносят каплю раствора, содержащего нитрит-ионы. Появляется синяя окраска.

2. Перманганат калия в сернокислой среде окисляет  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$ :



При этом раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Мешают восстановители ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) и большие количества  $\text{Cl}^-$ . При анализе смеси анионов обнаруживают  $\text{NO}_2^-$  после осаждения анионов I и II групп.

Выполнение реакции. К 2 — 3 каплям раствора  $\text{KMnO}_4$  прибавляют 2 — 3 капли 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , несколько капель раствора, содержащего нитрит-ионы, и слегка подогревают. Раствор обесцвечивается.

3. Бензидин и 8-оксихинолин в уксуснокислой среде ( $\text{pH} \sim 3$ ) с нитрит-ионом дают ярко-красное окрашивание или осадок. Бензидин диазотируется азотистой кислотой, а образовавшийся диазоний взаимодействует с 8-оксихинолином, давая азокраситель красного цвета. Предел обнаружения нитрита — 14 мкг.

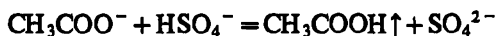
Мешает только  $I^-$  при  $pH < 3$  (окисляется нитрит-ионом до  $I_2$ ), при этом раствор буреет.

Выполнение реакции. К капле уксуснокислого раствора бензида прибавляют каплю раствора, содержащего нитрит-ионы, 2 М  $CH_3COOH$  до  $pH$  3, несколько капель этанольного или уксуснокислого раствора 8-оксихинолина и несколько капель раствора  $CH_3COONa$  до  $pH$  5 — 7. Появляется ярко-красная окраска или осадок.

### Ацетат

Уксусная кислота — слабая:  $pK_a = 4,75$ . Все ее соли хорошо растворимы в воде, кроме  $CH_3COOAg$  ( $K_s = 2,0 \cdot 10^{-3}$ ) и  $(CH_3COO)_2Hg$  ( $K_s = 3,0 \cdot 10^{-15}$ ). Малорастворимы некоторые основные ацетаты, например  $Fe_3O(CH_3COO)_6OH$ .

1. Твердые гидросульфат калия или натрия при растирании с твердыми ацетатами выделяют летучую  $CH_3COOH$ , которую обнаруживают по запаху:



Обнаружению  $CH_3COO^-$  мешают большие количества  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_3^{2-}$  и  $S_2O_3^{2-}$ , которые при растирании с  $KHSO_4$  или  $NaHSO_4$  образуют  $HCl$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$  или  $SO_2$ , имеющие острый запах. В таком случае  $CH_3COO^-$  обнаруживают после осаждения этих анионов групповыми реагентами.

Выполнение реакции. В маленькую ступку помещают сухой остаток, полученный после выпаривания раствора, содержащего  $CH_3COO^-$ , добавляют твердый  $KHSO_4$  ( $NaHSO_4$ ), хорошо перемешивают и растирают пестиком. Появляется запах  $CH_3COOH$ .

2. Хлорид железа (III) образует с  $CH_3COO^-$  в нейтральной среде растворимое в воде комплексное соединение красно-бурого цвета  $Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6^+$ , которое при разбавлении водой и нагревании разрушается с образованием осадка основного ацетата  $Fe_3O(CH_3COO)_6OH$ .

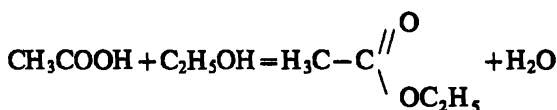
Комплекс  $Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6^+$  относится к полиядерным. Атомы железа в комплексе образуют правильный равносторонний треугольник с атомом кислорода в центре. Вдоль каждой стороны треугольника — по две мостиковые группы  $CH_3COO^-$ . Кроме того, каждый атом железа координирует одну молекулу воды, так что сам оказывается внутри искаженного октаэдра из атомов кислорода; основной ацетат аналогичного строе-



ния образует также  $\text{Cr(III)}$ . Обнаружению  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  мешают анионы, которые дают с ионами  $\text{Fe(III)}$  малорастворимые соединения —  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др. При анализе смеси анионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  обнаруживают в растворе после осаждения анионов I и II групп.

Выполнение реакции. К 1 — 2 каплям раствора (pH 7), содержащего  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , прибавляют 2 — 3 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  и нагревают на водяной бане. Появляется красно-бурая окраска.

3. Этанол в присутствии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  уксусноэтиловый эфир, обладающий характерным приятным запахом:



Мешают  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , так как при действии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяются газы с острым запахом. При анализе смеси анионов после осаждения анионов I и II групп обнаруживают  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора, содержащего  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , прибавляют по 3 — 4 капли этанола, концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают. Затем выливают содержимое пробирки в стакан с холодной водой. Появляется запах уксусноэтилового эфира.

## 2.5. ОБНАРУЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Функциональные группы в органических соединениях обнаруживают примерно с той же целью, что и катионы или анионы в неорганических соединениях. Сравнительно немногие функциональные группы можно обнаружить химическими методами непосредственно, т. е. прямой реакцией с подходящими реагентами, в результате которой образуются соединения, имеющие характерную растворимость, определенную окраску при дневном или ультрафиолетовом свете или другие свойства, которые могут служить основой для их идентификации. Часто необходимо предварительно подвергнуть вещество реакциям конденсации, окисления и другим, чтобы образовались соединения, которые в свою очередь можно легко обнаружить с помощью подходящего реагента.

Остальная часть молекулы, в которой содержится функциональная группа, может влиять на растворимость соединения

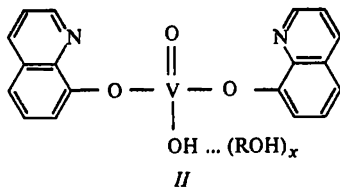
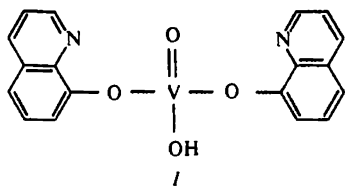
и продуктов его реакции в воде или органических растворителях, скорость и полноту протекания реакции, цвет продуктов реакции и другие свойства. Таким образом, для одной и той же реакции величина предела обнаружения может очень сильно колебаться даже при исследовании в одинаковых условиях соединений, содержащих одну и ту же функциональную группу.

Не рекомендуется начинать химическое исследование органического вещества с проб на типичные функциональные группы. Лучше так же, как и в качественном неорганическом анализе, провести ряд предварительных исследований, которые могут дать ориентировочные данные о наличии или отсутствии той или иной функциональной группы. Основной целью предварительных исследований в качественном органическом анализе является обнаружение некоторых элементов, установление кислотного или основного характера исследуемого вещества, знакомство с его окислительно-восстановительными свойствами и с другими характеристиками, такими, как окраска, запах, плавление, растворимость и др. Например, если при помощи простого предварительного исследования (прокаливание с  $\text{CaO}$  с образованием аммиака) установлено отсутствие азота, то, очевидно, нет необходимости проводить исследования на присутствие амино-, нитро-, нитрозо-, оксиамино- и других азотсодержащих групп.

Кроме того, при определении функциональных групп всегда рекомендуется проводить контрольные опыты. Для этого проводят опыты с разными концентрациями соединений, содержащих данную функциональную группу. Если существует несколько способов обнаружения данной функциональной группы, нельзя ограничиваться только одной пробой.

### 2.5.1. СПИРТЫ

1. 8-Оксихинолилат ванадия (V) (I). По образованию красных сольватов оксихинолината ванадия (II) можно обнаружить растворимые в воде низшие и растворимые в бензоле высшие спирты:



В растворителях, не смешивающихся с водой, например, в бензоле, толуоле, трихлорэтилене, соединение (I) окрашено в серо-зеленый цвет. При добавлении первичного, вторичного или третичного спиртов зеленый цвет изменяется на красный. Этой реакцией можно обнаружить (в мкг):

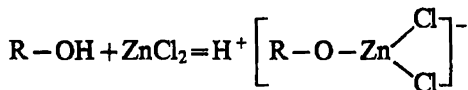
Метиловый спирт .....	20	Амиловый спирт .....	5
Этиловый спирт .....	20	Цетиловый спирт .....	6,5
Изопропиловый спирт ....	20	Бензиловый спирт .....	5
n-Бутиловый спирт .....	20	Циклогексанол .....	10

В этих условиях фенолы, кетоны, простые эфиры, тиоспирты и амины дают соответственно зеленовато-серое, зеленое и желтое окрашивание и не мешают обнаружению спиртов.

*Реагент* готовят, обрабатывая 1 мл раствора, содержащего 1 мг ванадия (V), 1 мл 25%-ного раствора 8-оксихинолина в 6%-ной уксусной кислоте, затем полученную смесь встряхивают с 30 мл бензола. Бензольный раствор реагента устойчив в течение суток.

**Выполнение реакции.** К капле анализируемого водного, бензольного или толуольного раствора добавляют 4 капли реагента. Смесь нагревают при периодическом встряхивании в водяной бане при 60 °С; через 2 — 8 мин легко заметить изменение серо-зеленой окраски раствора реагента на красную.

**2. Реактив Лукаса.** Чтобы установить, является ли изучаемое вещество первичным, вторичным или третичным спиртом, используют реактив Лукаса. Если спирт первичный, то при действии реактива Лукаса анализируемый раствор остается прозрачным, в случае вторичного спирта — раствор мутнеет, а если спирт третичный, то на дне образуется маслянистый слой алкилгалогенида. При взаимодействии первичных спиртов с  $ZnCl_2$  получают соединения



обладающие несравненно более сильными кислотными свойствами, чем соответствующие спирты. Аналогичные соединения хлорида цинка с вторичными спиртами менее растворимы в воде.

*Реактив Лукаса* готовят растворением 110 г безводного хлорида цинка в 100 мл конц.  $HCl$ .

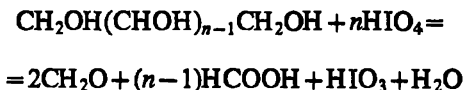
**Выполнение реакции.** К 3 каплям анализируемого раствора добавляют 0,5 мл реактива Лукаса, смесь взбалтывают и оставляют стоять на 1 — 2 мин. Наблюдают качественные реакции, характерные для определенного спирта.

3. Гексанитрат-церат(IV) аммония. Реакцию с  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  дают первичные, вторичные и третичные спирты. При этом желтая окраска раствора комплекса церия при действии спирта изменяется на красную.

Реагент готовят растворением 40 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  в 100 мл 2 М  $\text{HNO}_3$ . Для водорастворимых спиртов реакцию проводят в воде, в противном случае следует использовать водно-ацетоновые растворы.

Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора реактива добавляют 1 мл воды или диоксана и 1 — 2 капли анализируемого раствора. В присутствии спирта желтая окраска раствора изменяется на красную.

3. Периодат калия. Многоатомные спирты со смежными группами —ОН, например, гликоль, глицерин, эритрит, маннит и другие, разлагаются на холоду иодной кислотой и образуют формальдегид и муравьиную кислоту:



Таким образом, для обнаружения полиоксисоединений можно обработать исследуемое вещество периодатом и затем определить, например, формальдегид по реакции с фуксинсернистой кислотой.

Пределы обнаружения (мкг) для некоторых полиоксисоединений могут достигать следующих величин:

Этиленгликоль .....	5	Левулеза .....	12,5
Глицерин .....	2,5	Лактоза .....	25
Маннит .....	5	Сахароза .....	25
Глюкоза .....	25		

Выполнение реакции. В пробирке смешивают каплю водного или этанольного раствора изучаемого вещества с каплей 5%-ного раствора периодата калия и каплей 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и оставляют смесь в покое на 5 мин. Избыток иодной кислоты восстанавливают несколькими каплями насыщенного водного раствора  $\text{SO}_2$ , после чего пробу обрабатывают каплей фуксинсернистой кислоты. Через некоторое время появляется окраска от красной до синей.

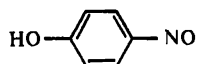
Фуксинсернистую кислоту готовят пропусканием  $\text{SO}_2$  через 0,1%-ный раствор фуксина до обесцвечивания.

## 2.5.2. ФЕНОЛЫ

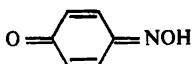
1. Хлорид железа (III). При действии Fe(III) растворы фенолов обычно окрашиваются в синий или фиолетовый цвет в результате образования комплексных соединений разного состава в зависимости от pH раствора. Однако окраска комплексов с производными фенолов может существенно отличаться. Например, фенолсульфо-кислоты дают красную или пурпурную окраску, *n*-оксибензойная кислота — желтую, а гидрохинон — сине-черную, производные пирокатехина и 2-нафтола дают зеленую окраску. В случае метазамещенных фенолов окраска при добавлении хлорида железа менее интенсивна, а иногда вообще не появляется.

Выполнение реакции. К 3 — 5 каплям исследуемого раствора добавляют 2 — 3 капли 1%-ного раствора FeCl<sub>3</sub> в 0,1 М HCl и наблюдают появление окраски.

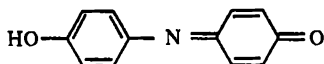
2. Азотистая кислота (реакция Либермана). Многие фенолы образуют с азотистой кислотой *n*-нитрозозамещенные (I), которые изомеризуются в *n*-хиноидоксимы (II) и затем, конденсируясь с избытком фенола в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.), переходят в индофенолы (III)



I



II



III

Таблица 2.2. Обнаружение фенолов реакцией Либермана

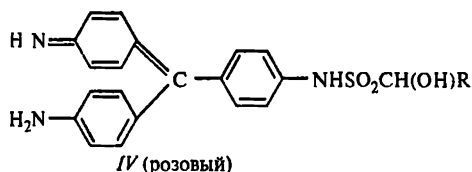
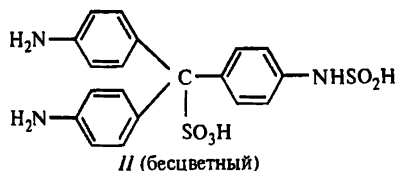
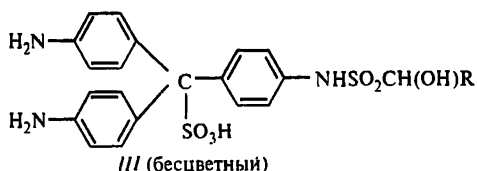
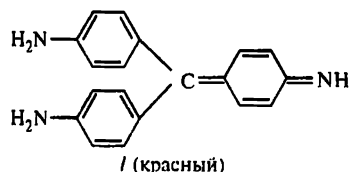
Фенол	Формула	Окраска в кислом и щелочном растворах	$C_{\text{мкл}}$ , мкг
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Синяя → красная → → зеленая	1
Резорцин	1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Красная → синяя	5
Пирокатехин	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Зеленая → красная → → кроваво-красная	5
Гидрохинон	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Зеленая → красная	10
Пирогаллол	1,2,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	Фиолетовая → бурая	10
Орсин	3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Желтая → красная → → пурпурная	5
Флороглюцин	1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	Кроваво-красная	10
Тимол	1,5,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH)(CH <sub>3</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	Зеленая → красная → → синяя	5
Фенилсалицилат (салол)	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Зеленая → красная → → синяя	4
1-Нафтол	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	Зеленая	—
2-Нафтол	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	Темно-зеленая	—

Паразамещенные фенолы и нитрофенолы не взаимодействуют с азотистой кислотой.

Выполнение реакции. В микротигле выпаривают досуха каплю эфирного раствора анализируемого вещества, обрабатывают сухой остаток каплей свежеприготовленного реагента (1%-ный раствор  $\text{NaNO}_2$  в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и оставляют на несколько минут. Затем смесь осторожно разбавляют каплей воды. Иногда образовавшаяся окраска при этом темнеет. После охлаждения смесь подщелачивают 4 М раствором  $\text{NaOH}$ , в результате чего часто происходит дальнейшее изменение окраски (табл. 2.2).

### 2.5.3. АЛЬДЕГИДЫ

**1. Фуксинсернистая кислота или малахитовый зеленый.** Парафуксин (I) обесцвечивается сернистой кислотой вследствие разрушения хиноидной структуры и образования N-сульфиновой лейкосульфоокислоты (II). После добавления альдегида бесцветные растворы приобретают фиолетовую или синюю окраску. При добавлении альдегида вначале образуется неокрашенный продукт (III), затем отщепляется сульфогруппа, связанная с атомом углерода, и образуется хиноидный краситель (IV) розового цвета:



Аналогичные изменения претерпевают и другие трифенилметановые красители.

Реакцию между альдегидом и фуксином (вариант I) или малахитовым зеленым (вариант II), предварительно обесцвеченными сульфитом, можно выполнять в виде капельных реакций на фарфоровой пластинке или на фильтровальной бумаге.

**Реагенты.** 1. Фуксинсернистую кислоту готовят, пропуская  $\text{SO}_2$  через 0,1%-ный раствор фуксина до обесцвечивания.

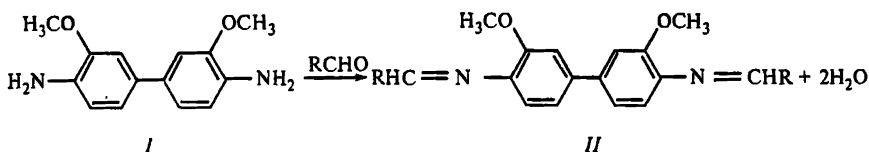
2. Индикаторная бумага, пропитанная малахитовым зеленым. Взмучивают 0,8 г малахитового зеленого в 6 мл воды и переводят в раствор, добавляя 3 г сульфита натрия при нагревании. Затем добавляют еще 2 г сульфита натрия и раствор фильтруют. В холодный желтоватый фильтрат погружают полоски тонкой фильтровальной бумаги и высушивают их на воздухе.

Выполнение реакции. *Вариант I.* Каплю этанольного или водного исследуемого раствора обрабатывают каплей сернистой кислоты и каплей фуксинсернистой кислоты. Через 20 — 30 мин, в зависимости от количества присутствующего альдегида, появляется фиолетовая или синяя окраска. Этим способом можно обнаружить ряд альдегидов с пределом обнаружения (мкг) (знаком \* помечены свежеперегнанные альдегиды):

Формальдегид .....	1	<i>м</i> -Нитробензальдегид .....	40
Ацетальдегид* .....	4	<i>о</i> -Оксибензальдегид .....	100
Фурфурол* .....	20	<i>м</i> -Оксибензальдегид .....	50
Бензальдегид* .....	30	<i>п</i> -Оксибензальдегид .....	1000
<i>о</i> -Нитробензальдегид* ....	40	Анисовый альдегид* .....	1000
		Кориичный альдегид* .....	8

*Вариант II.* Каплю нейтрального раствора альдегида помещают на индикаторную бумагу, пропитанную малахитовым зеленым, образуется зеленое пятно.

2. *о*-Дианизидин (I). Первичные ароматические амины конденсируются с алифатическими или ароматическими альдегидами в уксуснокислой среде. При этом образуются продукты конденсации Шиффовы основания, которые в ряде случаев окрашены. Для образования окрашенных Шиффовых оснований (II) особенно пригоден *о*-дианизидин



Вместо *о*-дианизида можно применять 2,7-диаминофлуорен, который с некоторыми альдегидами дает еще более яркие окраски.

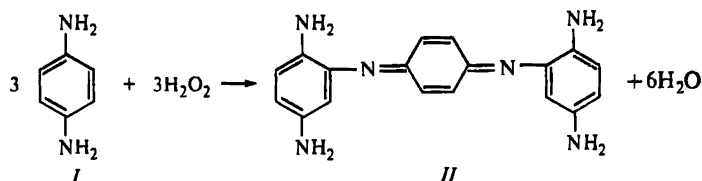
Кетоны обычно не мешают этой реакции, так как они мало активны. Однако в присутствии больших количеств некоторых кетонов, особенно при нагревании, получают продукты, окрашенные в желтый, зеленый или коричневый цвет: окраска обусловлена образованием следов кетоимидов. Эти продукты мешают обнаружению очень малых количеств альдегидов.

Таблица 2.3. Обнаружение альдегидов по реакции с *o*-дианизидином

Альдегид	Формула	Окраска		С <sub>мин</sub> , мкг
		на холоду	при нагревании	
Формальдегид	HCHO	Бледно-желтая	Оранжево-бурая	50
Ацетальдегид	CH <sub>3</sub> CHO	Оранжевая	Темно-бурая	30
Паральдегид	(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>3</sub>	Оливково-зеленая	Красно-бурая	4
Акролеин	CH <sub>2</sub> =CHCHO	Красно-бурая	Фиолетово-бурая	0,1
Кротоновый	CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	Темно-красная	Буро-красная	2
Пропионовый	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	Оливково-зеленая	Красная	20
Энантовый	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHO	Красно-бурая	Красная	9
Анисовый	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(OCH <sub>3</sub> )	Темно-оранжевая	Красная	2
Бензальдегид	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	Оранжевая	Красно-оранжевая	3
Салициловый	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(OH)	То же	Оранжевая	5
<i>o</i> -Нитробензальдегид	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(NO <sub>2</sub> )	Зелено-бурая	Красно-бурая	5
Фурфурол	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O(CHO)	Красно-фиолетовая	Сине-фиолетовая	0,02

Выполнение реакции. Каплю анализируемого раствора смешивают с 3 — 4 каплями насыщенного раствора *o*-дианизида в ледяной уксусной кислоте. Даже на холоду появляется легкое окрашивание, которое усиливается при нагревании. Реакцию можно проводить также на фильтровальной бумаге.

3. *n*-Фенилендиамин (*I*) (каталитическая реакция). Пероксид водорода в кислой или нейтральной среде окисляет (*I*) в хиноидное соединение (*II*) черного цвета, известное под названием основания Бандровского



Окисление значительно ускоряется в присутствии альдегидов. Эта реакция может быть использована для обнаружения альдегида, если ее выполнять с определенными концентрациями



реагента и кислоты, при которых скорость окисления в отсутствие катализатора очень мала и которые не оказывают заметного влияния на действие альдегида.

В нейтральных растворах все альдегиды вызывают черное окрашивание или появление черного осадка, образованию которого предшествует ряд промежуточных окрасок.

Ароматические альдегиды менее активны. В кислом растворе алифатические альдегиды ведут себя так же, тогда как большинство ароматических альдегидов образует сохраняющиеся некоторое время желтые осадки или окраску. Эти особенности в поведении алифатических и ароматических альдегидов позволяют их различать.

Таблица 2.4. Обнаружение альдегидов по каталитической реакции окисления *n*-фенилендиамина пероксидом водорода

Альдегид	Формула	Изменение окраски в растворе		С <sub>мин</sub> , мкг
		кислом	нейтральном	
Формальдегид	HCHO	Зеленая→ → черная	Черная	0,02
Ацетальдегид	CH <sub>3</sub> CHO	То же	То же	0,01
Пропионовый	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	Бурая→ → черная	Бурая→ → черная	35
Энантовый	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHO	Зеленая→ → черная	Фиолетовая→ → черная	0,3
Глицериновый	CH <sub>2</sub> (OH)CH(OH)CHO	Фиолетовая→ → черная	Зеленоватая→ → черная	12
Кротоновый	CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	Светло-бурая→ → черная	Бурая→ → черная	0,12
Бензальдегид	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	Желтая	То же	3,5
Фталевый	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO) <sub>2</sub>	То же	Черная	4
Салициловый	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(OH)	Оранжевая→ → желтая	Желтая→ → черная	0,7
o-Нитробензальдегид	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(NO <sub>2</sub> )	Фиолетовая	Фиолетовая→ → черная	0,6
Анисовый	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(OCH <sub>3</sub> )	Светло-желтая	Бурая	5
Ванилин	4,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CHO)× ×(OH)(OCH <sub>3</sub> )	Желтая	Бурая→ черная	2
Кориичный	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH-CHO	Оранжевая	Фиолетовая→ → черная	0,2

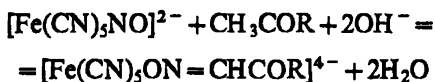
Выполнение реакции. Каплю свежеприготовленного 2%-ного этанольного раствора *n*-фенилендиамина, 2 капли 2 М уксусной кислоты и 2 капли 3%-ного раствора пероксида водорода смешивают на капельной пластинке с каплей анализируемого раствора. В присутствии альдегидов при их большом содержании немедленно появляется окраска, а при малом содержании — через непродолжительное время. Появление желтой

окраски в кислом растворе указывает на присутствие ароматических альдегидов.

**Примечание.** Рекомендуется ставить два контрольных опыта — один с каплей воды, второй — без уксусной кислоты.

## 2.5.4. КЕТОНЫ

**1. Нитропруссид натрия.** В щелочной среде метилкетоны дают с нитропруссидом натрия интенсивное красно-желтое окрашивание, которое переходит в розово-фиолетовое при подкислении уксусной кислотой



Химизм данной реакции заключается во взаимодействии NO-группы нитропрусида с метилкетоном с образованием изонитрозосоединения; одновременно Fe(III) восстанавливается до Fe(II). При этих условиях щелочной раствор нитропрусида обесцвечивается.

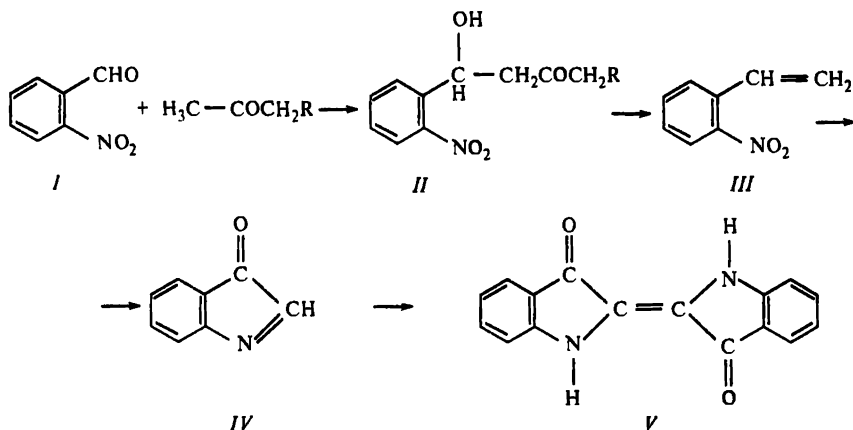
Кетоны, у которых нет метильной группы или метиленовых групп, связанных с СО-группами, не дают этой реакции. Реакция метилкетонов с нитропруссидом не является селективной, так как эту реакцию дают все соединения, содержащие активированную метиленовую группу, или в которых активная метиленовая группа может возникнуть при перемещении атома водорода. К таким соединениям относятся, например, инден, пиррол, индол, резорцин и др. Коричный альдегид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$ , по-видимому, является единственным альдегидом, который дает эту реакцию и, таким образом, может быть охарактеризован по одной этой реакции. В табл. 2.5 приведены соответствующие окраски и пределы обнаружения соединений, полученных по этой реакции.

Таблица 2.5. Обнаружение кетонов по реакции с нитропруссидом натрия

Соединение	Окраска	$C_{\text{мин}}$ , мкг
Ацетофенон	Синяя	2
Ацетон	Розовая	10
Метилэтилкетон	Розовая	10
Метилгептанон	Буро-фиолетовая	10
Метилстеарилкетон	Красная	10
Ацетилацетон	Пурпурная	2
Ацетоуксусный эфир	Оранжевая	4
Диацетил	Бледно-розовая	10
Пировиноградная кислота	В щелочной среде красная, в кислой — грязно-бурая	15
Ацетондикарбоновая кислота	Фиолетовая	15

Выполнение реакции. Смешивают каплю водного или этанольного анализируемого раствора с каплей 5%-ного раствора нитропруссиды натрия и каплей 30%-ного раствора NaOH. Через непродолжительное время, после возникновения легкого окрашивания, добавляют 1 — 2 капли ледяной уксусной кислоты. Красная или синяя окраска указывает на присутствие метилкетона.

2. *o*-Нитробензальдегид (I). При действии в щелочном растворе *o*-нитробензальдегида на метилкетоны образуется индиго. Схематично можно представить, что вначале образуется *o*-нитрофениллактикетон (II), который превращается в *o*-нитростирол (III); в результате внутримолекулярной конденсации *o*-нитростирол превращается в индолон (IV), который полимеризуется в индиго (V):



Этой реакцией можно обнаружить следующие метилкетоны с пределом обнаружения (в мкг):

Ацетон .....	100	Ацетилацетон .....	200
Метилэтилкетон .....	150	Диацетил .....	40
Метилпентанон .....	150	Ацетоуксусный эфир .....	300
Ацетофенон .....	50	Ацетальдегид .....	100

Выполнение реакции. К капле исследуемого раствора добавляют каплю насыщенного раствора *o*-нитробензальдегида в 2 М NaOH, слегка нагревают в водяной бане и охлажденную смесь встряхивают с 2 — 3 каплями хлороформа. Синяя окраска слоя хлороформа указывает на присутствие метилкетона. Спиртовые растворы метилкетонов иногда дают вместо синего — красное окрашивание слоя хлороформа, поэтому их следует избегать.

## 2.5.5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Гидрохлорид гидроксиламина. Карбоновые кислоты и ангидриды кислот можно легко перевести в гидроксамовые кислоты  $\text{RCO}(\text{NHOH})$ . В слабокислых растворах все гидроксамовые кислоты взаимодействуют с  $\text{Fe(III)}$  с образованием комплексных соединений, окрашенных в красный или фиолетовый цвет. Карбоновые кислоты нельзя перевести в гидроксамовые кислоты непосредственно воздействием гидроксиламина. Вначале, действуя тионилхлоридом, получают хлорангидрид кислоты, при обработке которого гидроксиламином и щелочью легко образуется соль гидроксамовой кислоты. Реакции протекают по следующим схемам:

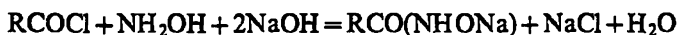


Таблица 2.6. Обнаружение карбоновых кислот переводом их в гидроксамовые

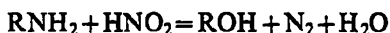
Кислота	Формула	Окраска комплекса с $\text{Fe(III)}$	$\text{C}_{\text{мин.}}$ $\text{мкг}$
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Фиолетово-красная	100
Монохлоруксусная	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	Фиолетовая	12
Дихлоруксусная	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	Красно-фиолетовая	11
1-Аминоуксусная	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	Лиловая	15
Пальмитиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Буро-фиолетовая	16
Стеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Та же	20
Кротоновая	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	Фиолетовая	33
Олеиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Красно-фиолетовая	11
Янтарная	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Фиолетовая	11
Лимонная	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH}) \times$ $\times (\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	Фиолетово-красная	—
Фенилуксусная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	Красно-фиолетовая	11
Коричная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$	Фиолетовая	33
Антралиловая	$1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COOH})$	Темно-фиолетовая	12
Тиоуксусная	$\text{CH}_3\text{COSH}$	Фиолетово-красная	—

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора выпаривают в микротигле досуха и сухой остаток или крупинку

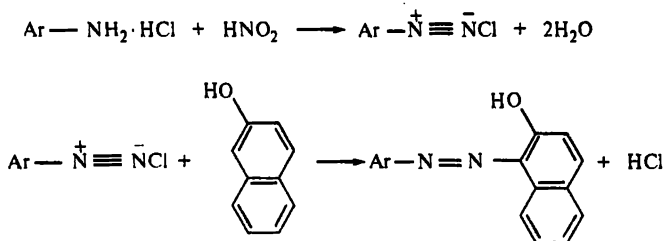
исследуемого вещества обрабатывают двумя каплями тионилхлорида. Смесь испаряют почти досуха, затем добавляют 2 капли насыщенного этанольного раствора гидрохлорида гидроксил-аминна и несколько капель 0,5 М этанольного раствора NaOH до щелочной среды по лакмусу и снова нагревают. После охлаждения смесь подкисляют несколькими каплями 0,5 М HCl и добавляют каплю 1%-ного водного раствора FeCl<sub>3</sub>. Буро-красная окраска переходит в темно-фиолетовую.

## 2.5.6. АМИНЫ

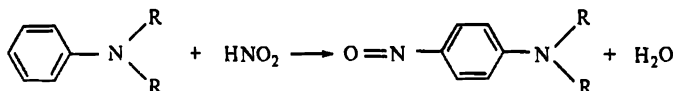
**1. Азотистая кислота.** Принадлежность аминов к первичным (алифатическим или ароматическим), вторичным или третичным ароматическим может быть установлена по реакции с азотистой кислотой. Если при обработке предварительно охлажденного до -5 °С солянокислого раствора исследуемого амина раствором NaNO<sub>2</sub> выделяется газ, вещество является первичным алифатическим амином, поскольку эти амины реагируют с азотистой кислотой с выделением азота:



Если при добавлении раствора нитрита натрия в указанных условиях никаких внешних изменений не происходит, но при добавлении полученного раствора к слабощелочному раствору 1-нафтола выпадает окрашенный осадок, то исследуемое вещество, вероятно, является первичным ароматическим амином. Появление окраски в этом случае объясняется образованием азокрасителя:



Если при добавлении нитрита натрия к охлажденному раствору солянокислого амина появляется зеленая окраска, амин можно считать третичным, так как в этих условиях последний будет нитрозироваться в паразоложение с образованием окрашенного *p*-нитрозопроизводного:



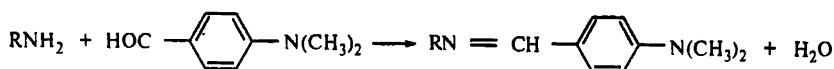
Разумеется, эта качественная реакция наблюдается только в том случае, если паразположение в ароматическом ядре свободно.

Присутствие ароматической структуры в аминах можно обнаружить по окраске, появляющейся при действии безводного  $\text{FeCl}_3$  на ароматический амин в сухом хлороформе.

Если все описанные пробы дадут отрицательный результат, исследуемое вещество можно отнести к третичным алифатическим аминам, которые не взаимодействуют с азотистой кислотой, либо ко вторичным аминам, которые с азотистой кислотой образуют бесцветный нитрозамин.

**Выполнение реакции.** На фильтровальную бумагу наносят капилляром каплю исследуемого раствора в 1%-ной  $\text{HCl}$ , через 3 мин наносят сверху каплю 1%-ного раствора  $\text{NaNO}_2$  и затем через 3 мин каплю свежеприготовленного 0,2%-ного раствора 1-нафтола в 1 М  $\text{KOH}$ . В присутствии первичного ароматического амина появляется окраска, например, в присутствии анилина — красная.

**2. *n*-Диметиламинобензальдегид.** Первичные алифатические, ароматические и гетероциклические амины конденсируются с *n*-диметиламинобензальдегидом с образованием оснований Шиффа:



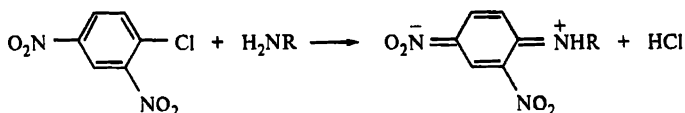
С моноаминами получают основания Шиффа желтого цвета, с ди- и полиаминами в некоторых случаях образуются оранжевые соединения. Вероятно, в этом случае конденсируются несколько аминогрупп. Предел обнаружения изменяется в интервале 0,2 — 2,5 мкг, например:

Анилин .....	0,2	Бензидин .....	0,02
1-Нафтиламин .....	1	<i>o</i> -Фенилендиамин .....	0,5
Бензиламин .....	1	2-Аминопиридин .....	1,7

**Выполнение реакции.** Каплю насыщенного водного раствора *n*-диметиламинобензальдегида помещают на фильтровальную бумагу, затем наносят каплю эфирного раствора исследуемого амина или водного раствора его соли, буферированной ацетатом натрия. Фильтровальную бумагу выдерживают 3 мин в сушильном шкафу при 100 °С. При положительной реакции появляется окрашенное пятно.

**3. 2,4-Динитрохлорбензол.** Первичные, вторичные или третичные алифатические и ароматические амины конденсируются

с практически бесцветным 2,4-динитрохлорбензолом с образованием продуктов конденсации желтого цвета. Для первичных аминов, очевидно, можно предположить следующую реакцию:



Аналогичные реакции протекают с вторичными и третичными аминами. Предположение, что образующиеся продукты конденсации представляют собой хиноидные цвиттер-ионы, подтверждается интенсивностью их желтой окраски, растворимостью в хлороформе и устойчивостью образовавшихся соединений к действию разбавленных кислот.

В процессе реакций первичных и вторичных аминов образуется хлористый водород. Из нециклических третичных аминов, возможно, вместо HCl образуются галогеналкилы или арилы. Пиридин и его замещенные также дают желтые продукты конденсации, но в этом случае образуются замещенные глутаконового альдегида.

Следует отметить, что конденсация происходит только со свободными основаниями, т. е. в отсутствие кислот и щелочей.

Алифатические аминокислоты и ароматические амины, содержащие группы  $-\text{SO}_3$  и  $-\text{COOH}$ , не дают этой реакции. Следовательно, можно обнаружить эти основания в присутствии аминокислот и ароматических аминов, содержащих карбоксильную или сульфогруппы.

Ниже приведены пределы обнаружения (в мкг) для некоторых характерных представителей таких соединений:

Бензиламин .....	1,6	Пиперидин .....	3,3
Этилендиамин .....	6	Дифениламин .....	1,6
Анилин .....	1,6	Диэтиланилин .....	1,7
1-Нафтиламин .....	1,7	Изохинолин .....	5

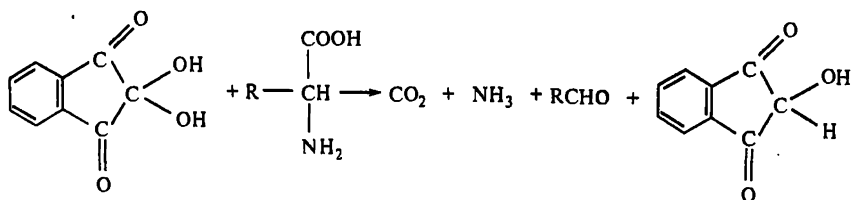
**Выполнение реакции.** 1) К капле анализируемого эфирного раствора на капельной пластинке прибавляют каплю 1%-ного эфирного раствора 2,4-динитрохлорбензола. Желтое или бурое окрашивание или кольцо, остающееся после испарения эфира, указывает на положительную реакцию.

2) При исследовании солей летучих аминов — хлоридов, сульфатов и других, к капле анализируемого раствора в микропробирке прибавляют каплю 20%-ного раствора NaOH. Отверстие пробирки накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной 1%-ным эфирным раствором 2,4-динитрохлорбензо-

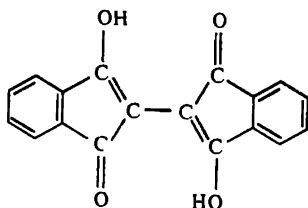
ла. Затем содержимое пробирки выпаривают досуха. На фильтровальной бумаге в присутствии амина появляется желтое кольцо.

## 2.5.7. АМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

**1. Нингидрин.** При нагревании с нингидрином аминокислот, продуктов распада белков, первичных или вторичных аминов возникает темно-синее окрашивание. Химизм этих цветных реакций сложен вследствие возникновения различных побочных реакций. При взаимодействии 1-аминокислот с нингидрином вначале происходит окисление аминокислот, сопровождающееся восстановлением нингидрина:



Наблюдаемое окрашивание присуще не какому-то одному индивидуальному соединению, а нескольким окрашенным веществам, образование которых зависит от природы исходной аминокислоты. *бис*-1,3-Дикетоинденил фиолетового цвета получается во всех случаях:



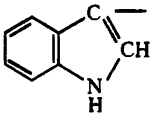
Третичные алифатические амины так же, как и все ароматические амины, не реагируют с нингидрином. Глюкоза и аскорбиновая кислота дают цветную реакцию с нингидрином, появляется красновато-бурое пятно или кольцо. Аскорбиновую кислоту можно отличить от аминокислот по их различному отношению к  $\text{NaNO}_2$ : аминокислоты разлагаются при добавлении 0,5%-ного раствора  $\text{NaNO}_2$  к нейтральному или кислому раствору этих кислот.

**Реагенты.** 1. Нингидрин, 0,1%-ный раствор в цитратном буферном растворе.

2. Буферный раствор (рН 5): растворяют 21,0 г лимонной кислоты в 200 мл 1 М  $\text{NaOH}$  и разбавляют водой до 1 л.



Таблица 2.7. Обнаружение аминокислот по реакции с нингидрином

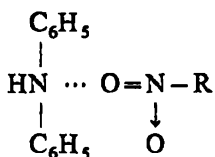
Аминокислота	Формула	С <sub>мин</sub> , мкг
Гликоколь	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	0,4
$\alpha$ -Аланин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,8
$\beta$ -Аланин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,9
Серин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,5
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,6
Изолейцин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,6
Аргинин	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	1,0
Цистин	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{S}-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	1,2
Тирозин	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	0,9
Триптофан	 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	1,0

Если не обязательно достигнуть максимальной чувствительности, можно использовать 0,1%-ный водный раствор нингидрина.

Выполнение реакции. Две капли раствора нингидрина наносят на фильтровальную бумагу и высушивают в сушильном шкафу при 100 — 105 °С. Затем наносят 2 капли исследуемого раствора и бумагу вновь сушат 5 — 10 мин при той же температуре. В присутствии аминокислот возникает синее, фиолетовое или красноватое пятно или кольцо.

### 2.5.8. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

1. Дифениламин. При добавлении нитросоединений к дифениламину и нагревании при 100 °С до образования плавов возникает оранжево-красное окрашивание. Механизм этих цветных реакций заключается в образовании молекулярных соединений:



Эти продукты растворимы в разбавленных исходных продуктах. Молекулярные соединения полинитросоединений окрашены более интенсивно и более стабильны, чем производные моонитросоединений.

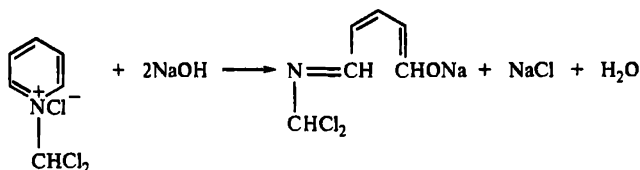
Ниже приведен предел обнаружения (мкг) некоторых нитросоединений:

Нитрометан .....	50	<i>o</i> -Нитробензальдегид .....	1
Тетранитрометан .....	0,5	<i>o</i> -Нитробензойная кислота ....	3
Нитробензол .....	0,8	2,4-Динитрохлорбензол .....	0,1
<i>n</i> ( <i>o</i> )-Динитробензол ....	1	2,4-Динитрофенол .....	0,2
1-Нитронафталин .....	1	2,4-Динитрорезорцин .....	0,1

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят каплю эфирного или бензольного раствора исследуемого вещества и каплю 5%-ного бензольного раствора дифениламина и погружают ее в кипящую водяную баню. После испарения растворителя на дне пробирки остается плав, окрашенный в желтый цвет, интенсивность окраски зависит от количества присутствующего нитросоединения.

## 2.5.9. ПОЛИГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

**1. Пиридин и гидроксид натрия.** При кратковременном нагревании полигалогензамещенных алифатических соединений, например, хлороформа, бромоформа, тетрахлорида углерода и других, с пиридином и раствором NaOH возникает красное окрашивание. Установлено, что активны только такие галогензамещенные, у которых не менее двух атомов галогена связаны с одним атомом углерода. Растворимые в воде красные продукты реакции, возможно, представляют собой Шиффовы основания глутаконового альдегида. Они образуются при раскрытии пиридинового кольца после присоединения полигалогензамещенных к атому азота. Так, для хлороформа реакцию можно написать следующим образом:



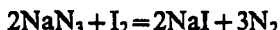
Этой реакцией обнаружены следующие полигалогензамещенные с пределом обнаружения (в мкг):

Хлороформ .....	1	Хлоральгидрат .....	0,5
Бромоформ .....	5	Трихлоруксусная кислота .....	0,5
Иодоформ .....	50	Тетрахлорид углерода .....	4,5

Выполнение реакции. Каплю анализируемого раствора обрабатывают в пробирке 2 каплями пиридина и каплей 5 М NaOH. При исследовании нерастворимых в воде соединений рекомендуется применять ацетоновый раствор. Пробирку погружают в водяную баню. В течение нескольких минут или секунд, в зависимости от содержания исследуемого вещества, слой пиридина окрашивается в красный или розовый цвет. Более продолжительное нагревание вызывает ослабление окраски или ее переход в бурую или желтую. После добавления гидрохлорида бензида и подкисления смеси разбавленной уксусной кислотой появляются фиолетовая окраска или осадок.

### 2.5.10. ТИОКЕТОНЫ И МЕРКАПТАНЫ

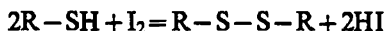
1. Иод-азидный раствор (каталитическая реакция). Окислительно-восстановительная реакция



протекающая очень медленно, катализируется не только неорганическими сульфидами и тиосульфатами, но и твердыми и растворимыми органическими соединениями, содержащими группы

$=\text{C}=\text{S}$  или  $\equiv\text{C}-\text{SH}$ . Каталитическая иод-азидная реакция специфична для тиокетонов и меркаптанов и позволяет обнаружить очень малые количества этих соединений.

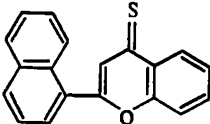
Тиокетоны и меркаптаны можно отличить друг от друга, используя то, что меркаптаны легко окисляются иодом до соответствующих дисульфидов:



которые не реагируют с иод-азидным раствором. Тиокетоны не взаимодействуют с иодом. Таким образом, если после обработки пробы при нагревании избытком этанольного раствора иода, содержащего ацетат натрия, и после охлаждения реакция с иод-азидным раствором положительна, это свидетельствует о наличии тиокетонов.

**Реагент.** Иод-азидный раствор готовят растворением 3 г азид-а натрия в 100 мл 0,05 М раствора иода.

Таблица 2.8. Обнаружение тиокислот, тиокетонов и меркаптанов по реакции с иод-азидным раствором

Название	Формула	Растворитель	$c_{\text{мин}}$ , мкг
Тиоуксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COSH}$	Ацетон + вода	0,0003
Метилвый эфир метилксантогеновой кислоты	$\text{CH}_3\text{OC(S)SCH}_3$	То же	0,03
Этилксантогенат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC(S)SK}$	Вода	0,04
Роданин	$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{C} = \text{O} \\   \quad   \\ \text{S} = \text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \end{array}$	Ацетон + вода	0,003
Фенилизотиоцианат (фениловое горчичное масло)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=C=S}$	То же	0,25
4-Тио- $\alpha$ -нафтофлавон		»	0,02
Дифенилтиокарбонат	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC(S)OC}_6\text{H}_5$	»	1
Тиомочевина	$\text{H}_2\text{NC(S)NH}_2$	Вода	0,005
Дифенилтиокарбазон (дитизон)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_6 - \text{N} = \text{N} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{S} \\ \text{H}_3\text{C}_6 - \text{NH} - \text{NH} \end{array}$	Ацетон + вода	2,5
Дитиооксамид (рубеа- новодородная кислота)	$\text{H}_2\text{NC(S)C(S)NH}_2$	То же	0,03
Тиогликолевая кислота	$\text{HSCH}_2\text{COOH}$	Вода	0,05

Выполнение реакции. Каплю раствора изучаемого вещества в воде или органическом растворителе смешивают на часовом стекле с каплей иод-азидного раствора и наблюдают за выделением пузырьков азота. Можно также непосредственно исследовать твердое вещество или остаток после удаления растворителя. В таком случае положительный эффект виден даже при очень малом содержании вещества.

## Глава 3

### МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Подготовленная для анализа проба представляет собой однофазную однородную систему, в которой могут присутствовать несколько компонентов в различных соотношениях. Используя

специфические реакции, можно обнаружить некоторые вещества такой смеси дробным методом в отдельных порциях пробы. Применяя различные приемы повышения селективности, можно значительно расширить круг обнаруживаемых компонентов. К сожалению, обнаружение многих веществ дробными реакциями не очень надежно или просто невозможно. В этом случае приходится прибегать к предварительному разделению компонентов смеси. При этом используют методы осаждения, соосаждения, экстракции, хроматографии, электролиза, электрофореза, дистилляции, сублимации, зонной плавки, флотации и др.

В основе большинства методов разделения лежит один и тот же принцип — избирательное распределение компонентов анализируемой пробы между двумя разделяющимися фазами. Обнаруживаемый компонент смеси переводят по возможности полностью в одну из фаз.

Наиболее широко в качественном анализе для разделения веществ используют осаждение, экстракцию, бумажную хроматографию и ионный обмен. Эти методы разделения лежат в основе систематического анализа смесей катионов и анионов. Систематический анализ основан на последовательном выделении небольшого числа ионов, их групп с помощью групповых реагентов с последующим дробным обнаружением, а при необходимости с дополнительным разделением в каждой группе. Существует несколько схем систематического анализа смесей катионов и анионов. Любая схема разделения предусматривает строгую последовательность отделения групп.

На практике для анализа смесей элементов используют сочетание дробного и систематического хода анализа.

### 3.1. ОСАЖДЕНИЕ

Разделение методом осаждения основано на различной растворимости соединений разделяемых ионов при действии специфических или групповых реагентов. Для повышения селективности осаждения варьируют pH раствора, используют комплексобразование, изменение степени окисления элементов и др. При правильном подборе осадителей и условий осаждения удастся разделить практически любые смеси катионов и анионов.

В качестве групповых реагентов для разделения катионов применяют как неорганические (табл. 3.1 — 3.4), так и органические осадители (8-оксихинолин, диметилглиоксим, купферон). Для разделения анионов обычно используют различную растворимость солей бария и серебра. С помощью групповых реагентов смесь катионов разделяют на группы и подгруппы, а затем в каждой обнаруживают ионы характерными для них реакциями.

Название систематического хода анализа и состав аналитических групп катионов определяются групповыми реагентами. Состав групп катионов меняется с изменением групповых реагентов.

Для разделения катионов наиболее известны сероводородная, аммиачно-фосфатная и кислотно-щелочная схемы анализа.

**Сероводородная схема анализа** основана на различной растворимости сульфидов, хлоридов, гидроксидов и карбонатов металлов (табл. 3.1). Эта схема в настоящее время утратила свое значение из-за ядовитости сероводорода.

**Аммиачно-фосфатная схема** основана на различной растворимости фосфатов и хлоридов металлов (табл. 3.2). Обычно эту схему используют для анализа объектов, содержащих фосфат-ионы (почвы, удобрения и др.). Во всех других схемах анализа фосфат-ион необходимо отделить. С этой целью его либо осаждают в виде фосфата циркония, либо отделяют ионообменным методом (см. § 3.3.3).

**Кислотно-щелочная схема** основана на различной растворимости хлоридов, сульфатов и гидроксидов катионов в минеральных кислотах, гидроксиде натрия и аммиаке (табл. 3.3). В настоящем руководстве эта схема изложена наиболее подробно.

При анализе отдельных групп в любой схеме вместо разделений с помощью осадителей можно использовать экстракцию и хроматографию.

### 3.1.1. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫМ МЕТОДОМ

Групповыми реагентами являются  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_3$  (табл. 3.3). В основе метода лежит различная растворимость в воде хлоридов, сульфатов и гидроксидов, амфотерные свойства гидроксидов некоторых металлов и способность к образованию растворимых аммиачных комплексных соединений.

Анализируемый образец может представлять собой смесь твердых солей (возможно присутствие оксидов), раствор или раствор с осадком. Половину образца отделяют и сохраняют до конца анализа. Это неприкосновенный запас, который используют в случае повторения анализа.

Прежде чем приступить к систематическому ходу анализа, выполняют некоторые предварительные испытания, которые помогают при интерпретации результатов. Следует также обнаружить ряд катионов дробным методом, используя специфические и селективные реакции, маскируя мешающие ионы.

**Предварительные испытания.** 1. Обращают внимание на окраску образца и делают предварительные выводы о возможном присутствии или отсутствии окрашенных катионов.

Таблица 3.1. Классификация катионов по сероодородной схеме анализа

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Образующиеся соединения	Характеристика группы
I	$\text{NH}_4^+$ , Na(I), Mg(II), K(I)	Нет		Сульфиды и карбонаты растворимы в воде; основной карбонат магния растворим в растворах солей аммония
II	Ca(II), Sr(II), Ba(II)	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{BaCO}_3$	Сульфиды растворимы в воде; карбонаты нерастворимы в воде
III	Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II)	$\text{H}_2\text{S}$ (при pH $\geq 7$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , MnS, $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , FeS, CoS, NiS, ZnS	Сульфиды (или гидроксиды) нерастворимы в воде, растворимы в разбавленных кислотах
IV	<i>1-я подгруппа:</i> Cu(II), Cd(II), Hg(II), Bi(III)  <i>2-я подгруппа:</i> As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV)	$\text{H}_2\text{S}$ (при pH 0,5)	CuS, CdS, HgS, $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , SnS, $\text{SnS}_2$	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах; сульфиды катионов 2-й подгруппы растворимы в полисульфиде аммония с образованием тиоанионов
V	Ag(I), Hg(I), Pb(II)	HCl	$\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbCl}_2$	Хлориды и сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах

Таблица 3.2. Классификация катионов по аммиачно-фосфатной схеме анализа

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Образующиеся соединения	Характеристика группы
I	$\text{NH}_4^+$ , Na(I), K(I)	Нет		Фосфаты растворимы в воде
II	<p><i>1-я подгруппа:</i> Mg(II), Ca(II), Mn(II), Fe(II), Sr(II), Ba(II)</p> <p><i>2-я подгруппа:</i> Al(III), Cr(III), Fe(III), Bi(III)</p>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , $\text{NH}_3$	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , $\text{CaHPO}_4$ , $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$ , $\text{FeHPO}_4$ , $\text{SrHPO}_4$ , $\text{BaHPO}_4$ , $\text{AlPO}_4$ , $\text{CrPO}_4$ , $\text{FePO}_4$ , $\text{BiPO}_4$	<p>Фосфаты нерастворимы в воде и <math>\text{NH}_3</math></p> <p>Фосфаты катионов 1-й подгруппы растворимы в <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math></p> <p>Фосфаты катионов 2-й подгруппы нерастворимы в <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math>, растворимы в <math>\text{HCl}</math></p>
III	Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II),	$\text{NH}_3$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Фосфаты растворимы в $\text{NH}_3$
IV	As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV)	$\text{HNO}_3$	$\text{HSbO}_3$ , $\text{H}_2\text{SnO}_3$ , $\text{H}_3\text{AsO}_4$	Метасурьмяная и метаоловянная кислоты нерастворимы в воде и адсорбируют мышьяковую кислоту
V	Ag(I), $\text{Hg}_2(\text{I})$ , Pb(II)	$\text{HCl}$	$\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbCl}_2$	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах



Таблица 3.3. Классификация катионов по кислотно-щелочной схеме анализа

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Образующиеся соединения	Характеристика группы
I	$\text{NH}_4^+$ ; Na(I), K(I), (Mg(II))	Нет		Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II	Ca(II), Sr(II), Ba(II)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SrSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ , ( $\text{CaSO}_4$ )	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	Ag(I), Hg(I), Pb(II)	HCl	$\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbCl}_2$	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
IV	Zn(II), Al(III), Sn(II, IV), Cr(III)	NaOH, $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , $\text{Al(OH)}_4^-$ , $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ ,	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи
V	Sb(III, V), Bi(III), Mn(II), Fe(II, III)	$\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HSbO}_3$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , $\text{MnO(OH)}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,	Гидроксиды нерастворимы в избытке аммиака
VI	Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), (Mg(II))	$\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ , $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$ , $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Cd(NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Hg(NH}_3)_4^{2+}$ , Mg(II)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака; гидроксид магния растворим в растворах солей аммония

2. Определяют рН с помощью универсального индикатора (если анализируют раствор).

3. Проверяют отношение образца к действию кислот и щелочей. Для этого отбирают в пробирку немного твердого образца или 1 — 2 капли раствора с осадком, добавляют 2 — 3 капли 6 М НСl. Если осадок растворился полностью, в его состав, вероятно, входят карбонаты и гидроксиды катионов.

Если полного растворения не происходит, возможно присутствие  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ .

Аналогично проверяют отношение образца к действию избытка 2 М NaOH или KOH. Если осадок растворяется, в его состав входят гидроксиды алюминия, цинка, хрома, свинца и олова.

Анализируемый образец помещают в пробирку и растворяют в минимальном количестве 2 М НСl. В отдельных порциях полученного раствора обнаруживают катионы дробным методом.

**Обнаружение катионов дробным методом. 1. Обнаружение  $\text{NH}_4^+$ .** Ион аммония в дальнейшем может быть внесен в анализируемую смесь с групповыми реагентами, поэтому его обязательно обнаруживают предварительно.

Для обнаружения  $\text{NH}_4^+$  используют специфическую реакцию выделения аммиака при действии щелочей (см. с. 18). Можно проделать реакцию с реактивом Несслера (см. с. 19), однако следует помнить, что эта реакция очень чувствительна и применяется обычно для подтверждения отсутствия  $\text{NH}_4^+$ , а не для его обнаружения.

2. Обнаружение К (I). Используют реакцию с  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  и микрокристаллоскопическую реакцию с  $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  (см. с. 21 — 22). Мешающие ионы предварительно осаждают в виде карбонатов, а ион аммония удаляют или маскируют.

К 1 — 2 каплям анализируемого раствора добавляют насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции (до красной окраски фенолфталеина или по индикаторной бумаге). Отделяют осадок центрифугированием. В центрифугате после подкисления 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до рН 4 — 6 обнаруживают К (I). Если в растворе был обнаружен  $\text{NH}_4^+$ , его удаляют. Для этого центрифугат переносят в фарфоровую чашку, добавляют несколько капель концентрированной  $\text{HNO}_3$ , выпаривают досуха (под тягой!). Повторяют операцию выпаривания с  $\text{HNO}_3$  до полного удаления  $\text{NH}_4^+$ . Для проверки полноты удаления растворяют осадок в чашке в 5 — 6 каплях воды, отбирают каплю раствора на предметное стекло или в пробирку, добавляют каплю реактива Несслера. Отрицательная реакция указывает на полное удаление ионов аммония.

Подкисляют раствор в чашке 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 4 — 6 (по индикатору) и определяют К (I).

Для маскирования  $\text{NH}_4^+$  используют формальдегид. К 2 — 3 каплям анализируемого раствора добавляют равный объем 40%-ного раствора формальдегида и каплю фенолфталеина. Добавляют насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до устойчивой красной окраски. Отделяют осадок центрифугированием. Центрифугат подкисляют 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и обнаруживают К (I) реакцией с  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ .

3. Обнаружение Na (I). Используют микрокристаллоскопическую и люминесцентную реакции с  $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$  (см. с. 19). Мешающие ионы удаляют в виде карбонатов.

К 1 — 2 мл анализируемого раствора добавляют каплю фенолфталеина и насыщенный раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Отделяют осадок центрифугированием. К центрифугату добавляют 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 4 — 6 и определяют Na (I).

4. Обнаружение Ca(II). Используют микрокристаллоскопическую реакцию образования гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Катионы II группы и Pb(II) образуют малорастворимые сульфаты, затрудняя обнаружение Ca(II). Поэтому предварительно отделяют мешающие ионы в виде сульфатов, используя сравнительно большую растворимость  $\text{CaSO}_4$  в воде.

К 2 — 3 каплям анализируемого раствора добавляют каплю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Отделяют осадок центрифугированием. Каплю центрифугата помещают на предметное стекло, выпаривают до появления белой каемки и рассматривают под микроскопом. В присутствии Ca(II) образуются игольчатые кристаллы гипса.

5. Обнаружение Fe(III) и Fe(II). Ионы Fe(II) и Fe(III) необходимо обнаружить в исходном растворе, поскольку степень окисления их в ходе анализа изменяется.

Для обнаружения Fe(III) используют реакцию с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (см. с. 61), для обнаружения Fe(II) — реакцию с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (см. с. 60).

6. Обнаружение Co(II). К 2 — 3 каплям анализируемого раствора добавляют лопаточку твердого  $\text{NH}_4\text{F}$  (если обнаружены Fe(II) и Fe(III)) лопаточку твердого  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и 3 — 4 капли изоамилового спирта. Встряхивают смесь в течение нескольких секунд. В присутствии Co(II) органический слой окрашивается в голубой цвет.

7. Обнаружение Mn(II). Используют реакцию окисления до  $\text{MnO}_4$  (см. с. 59). В присутствии больших количеств Fe(III), желтую окраску раствора устраняют добавлением 1 — 2 капель  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , связывающей Fe(III) в бесцветный комплекс.

8. Обнаружение  $\text{Ni(II)}$ . К 1 — 2 каплям анализируемого раствора добавляют 2 — 3 капли раствора винной кислоты, 2 капли этанольного раствора диметилглиоксима и аммиак до появления запаха. В присутствии  $\text{Ni(II)}$  образуется ало-красный осадок. Реакции мешает  $\text{Fe(II)}$ . Если  $\text{Fe(II)}$  обнаружен, его окисляют до  $\text{Fe(III)}$ , добавляя к раствору 1 — 2 капли концентрированной  $\text{HNO}_3$  при нагревании.

9. Обнаружение  $\text{Cr(III)}$ . Хром обнаруживают в уксуснокислом растворе по реакции с ЭДТА (см. с. 48).

10. Обнаружение  $\text{Mg(II)}$ . К 10 каплям анализируемого раствора добавляют немного порошка металлического цинка, взбалтывают, нагревают, добавляют 5 капель насыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (для осаждения сульфатов катионов II группы и свинца) и нагревают снова. Восстановленные металлы и сульфаты отделяют центрифугированием и отбрасывают. К центрифугату добавляют по 5 капель насыщенных растворов карбоната и оксалата аммония, концентрированного  $\text{NH}_3$  до щелочной среды и 3 — 5 капель 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , перемешивают и нагревают 1 мин на кипящей водяной бане. Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают. В центрифугате остаются катионы I группы, ионы  $\text{Mg(II)}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ , аммиачные комплексы кобальта, никеля, цинка и кадмия, которые не мешают обнаружению  $\text{Mg(II)}$ . К раствору добавляют по 5 капель растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и водный раствор  $\text{NH}_3$  до pH 8 — 9. Образуется белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Систематический ход анализа

При изложении систематического хода анализа описаны операции разделения смеси катионов на аналитические группы и внутри каждой группы, указаны реакции обнаружения катионов и даны ссылки на соответствующие страницы гл. 2. Приведена общая схема хода анализа смеси катионов (табл. 3.4). Состав и нумерация осадков и растворов в табл. 3.4 и нижеприведенном тексте совпадают.

К 1 — 2 мл анализируемого раствора (с осадком) в пробирке добавляют по 3 — 4 капли 6 М  $\text{HCl}$  и 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (избытка кислот следует избегать из-за частичного растворения хлоридов катионов III группы и сульфата свинца). Раствор с осадком слегка нагревают в водяной бане при перемешивании, охлаждают, отделяют *раствор 1* (катионы I, IV, V, VI групп и  $\text{Ca(II)}$ ) от *осадка 1* ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{SbOCl}$ ). Обратите внимание на поведение  $\text{Ca(II)}$ . Вследствие достаточно хорошей растворимости в водных растворах  $\text{CaSO}_4$  осаждается не полностью и  $\text{Ca(II)}$  остается в растворе. Для

полного осаждения  $\text{CaSO}_4$  можно добавить несколько капель этанола. Осадок 1 промывают 1 — 2 мл холодной воды, содержащей 2 — 3 капли 2 М  $\text{HCl}$  (для понижения растворимости  $\text{PbCl}_2$ ), и анализируют.

### *Анализ осадка 1*

Обнаружение свинца и удаление  $\text{PbCl}_2$ . К осадку 1 добавляют 10 капель воды и нагревают в водяной бане. Хлорид свинца, хорошо растворимый в горячей воде, переходит в раствор. Отделяют осадок центрифугированием. В центрифугате обнаруживают  $\text{Pb(II)}$  реакциями с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KI}$ , дитизоном (см. с. 32 — 34). Если  $\text{Pb(II)}$  обнаружен, обрабатывают осадок горячей водой до полного удаления  $\text{PbCl}_2$  (отрицательная реакция с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в промывной воде).

Обнаружение  $\text{Hg(I)}$  и удаление  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . К части осадка после удаления  $\text{PbCl}_2$  добавляют 1 — 2 капли концентрированного раствора  $\text{NH}_3$ . Почернение осадка свидетельствует о присутствии  $\text{Hg(I)}$ . Только в этом случае ко всему осадку добавляют несколько капель 0,5 М  $\text{HCl}$  и бромной воды. Хлорид ртути (I) растворяется с образованием  $\text{HgCl}_2$ . Осадок отделяют центрифугированием. В центрифугате обнаруживают  $\text{Hg(II)}$  реакцией с  $\text{SnCl}_4^{2-}$  (см. с. 70), подтверждая тем самым наличие  $\text{Hg(I)}$  в осадке.

Обнаружение  $\text{Ag(I)}$  и удаление  $\text{AgCl}$ . К осадку после удаления  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  добавляют 6 — 8 капель концентрированного аммиака и перемешивают. Хлорид серебра растворяется с образованием  $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ . Отделяют осадок центрифугированием. К части центрифугата добавляют концентрированный раствор  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции (по индикатору) и еще 1 — 2 капли избытка. В присутствии  $\text{Ag(I)}$  образуется белый осадок или муть  $\text{AgCl}$ . К другой части центрифугата добавляют несколько капель раствора  $\text{KI}$ . В присутствии  $\text{Ag(I)}$  выпадает осадок  $\text{AgI}$ .

Удаление  $\text{SbOCl}$  и  $\text{BiOCl}$ . К осадку после удаления  $\text{AgCl}$  добавляют несколько капель 6 М  $\text{HCl}$  и нагревают при перемешивании. Отделяют осадок от раствора центрифугированием. Центрифугат, содержащий  $\text{SbCl}_6^{3-}$  и  $\text{Bi(III)}$ , присоединяют к раствору 1 (см. табл. 3.4).

Удаление  $\text{PbSO}_4$  и обнаружение  $\text{Pb(II)}$ . Осадок после удаления хлоридов III группы обрабатывают несколькими каплями 2 М  $\text{NaOH}$  при нагревании. Отделяют осадок центрифугированием. Центрифугат, содержащий  $\text{Pb(OH)}_4^{2-}$ , подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до кислой реакции (по индикатору) и обнаруживают  $\text{Pb(II)}$  реакциями с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{KI}$  (см. с. 32, 33). Если  $\text{Pb(II)}$  обнаружен, полностью удаляют  $\text{PbSO}_4$  из осадка, обрабатывая его раствором  $\text{NaOH}$  до отрицательной реакции на  $\text{Pb(II)}$ .

Таблица 3.4. Схема разделения катионов на группы действием групповых реагентов

На раствор или раствор с осадком смеси катионов I — VI группы действуют 6 М HCl и 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Осадок 1**

Хлориды и сульфаты катионов II и III групп AgCl, PbCl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, (CaSO<sub>4</sub>), (SbOCl), BiOCl

**Раствор 1**

Катионы I, IV, V, VI групп и Ca(II).

На раствор 1 действуют избытком 2 М NaOH и 3%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Осадок 2**

Гидроксиды, основные карбонаты катионов V и VI групп и Ca(II)  
На осадок действуют 2 М HNO<sub>3</sub>

**Раствор 2**

Катионы IV и I групп [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, [Sn(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>

**Осадок 3**

HSbO<sub>3</sub>

**Раствор 3**

Катионы V и VI групп и Ca(II). На раствор 3 действуют 25%-ным раствором NH<sub>3</sub> и 1 М NH<sub>4</sub>Cl

**Осадок 4**

Гидроксиды катионов V группы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, MnO(OH)<sub>2</sub>, BiOCl

**Раствор 4**

Катионы VI группы, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, Mg(II), Ca(II).  
На раствор 4 действуют Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (крист.)

**Осадок 5**

Сульфиды Cu<sub>2</sub>S и HgS

**Раствор 5**

Катионы Cd(II), Ni(II), Co(II), Ca(II), Mg(II)

Переведение сульфатов II группы в раствор. Осадок, содержащий только сульфаты II группы, обрабатывают насыщенным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для переведения сульфатов в карбонаты, растворимые в кислотах. Для этого к осадку добавляют 20 капель насыщенного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и нагревают при перемешивании несколько минут. Отделяют осадок от раствора

центрифугированием, центрифугат выбрасывают. Повторяют обработку 2 — 3 раза для полного перевода сульфата бария в карбонат (для перевода в карбонаты сульфатов кальция и стронция достаточно однократной обработки). К осадку добавляют 3 — 5 капель 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и нагревают. Если осадок растворяется не полностью, обрабатывают его насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  еще раз, центрифугируют и добавляют к осадку 2 — 3 капли  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , объединяют оба уксуснокислых раствора.

**Обнаружение и отделение Ba(II).** К нескольким каплям полученного уксуснокислого раствора добавляют несколько капель раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В присутствии Ba(II) выпадает желтый осадок, нерастворимый в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Если Ba(II) обнаружен, его отделяют, добавляя ко всему раствору  $\text{CH}_3\text{COONa}$  до pH 4 — 5 и раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  по каплям до полноты осаждения  $\text{BaCrO}_4$ . Раствор с осадком нагревают 1 — 2 мин и центрифугируют.

**Обнаружение и отделение Sr(II).** К 2 — 3 каплям центрифугата добавляют несколько капель гипсовой воды и нагревают в водяной бане. В присутствии Sr(II) через несколько минут появляется белая муть.

Если Sr(II) обнаружен, его осаждают в виде  $\text{SrSO}_4$  добавлением к другой части центрифугата насыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и центрифугируют.

**Обнаружение Ca(II).** Для обнаружения Ca(II) используют реакцию с  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и микрокристаллоскопическую реакцию образования гипса (см. с. 26).

### *Анализ раствора 1*

К раствору 1 (катионы IV — VI групп, Ca(II)) прибавляют 2 М NaOH до щелочной реакции (по индикатору) и еще 10 капель избытка. Постепенно при перемешивании добавляют 4 — 5 капель 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После прекращения бурной реакции нагревают на водяной бане несколько минут. Центрифугируют и отделяют осадок 2 (гидроксиды, основные карбонаты катионов V, VI групп и Ca(II)) от раствора 2 (катионы IV и I групп).

### *Анализ раствора 2*

**Отделение гидроксидов алюминия и олова.** К раствору 2 (катионы IV и I групп) добавляют при перемешивании твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до насыщения и нагревают. Отделяют раствор от осадка центрифугированием. Центрифугат, содержащий

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ , анализируют, как описано ниже. К осадку, содержащему  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , добавляют 2 М  $\text{HCl}$  при нагревании до полного растворения. В полученном растворе обнаруживают  $\text{Sn(IV)}$  и  $\text{Al(III)}$ .

Обнаружение и отделение  $\text{Sn(IV)}$ . Для обнаружения  $\text{Sn(IV)}$  используют реакцию с  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и микрокристаллоскопическую реакцию (см. с. 43 — 44). Можно также получить кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ . Помещают каплю раствора на предметное стекло, добавляют каплю 1 М раствора  $\text{NH}_3$ . Если появляется муть, добавляют каплю 2 М  $\text{HCl}$ . Выпаривают до появления каемки и рассматривают под микроскопом. В присутствии  $\text{SnCl}_6^{2-}$  образуются бесцветные октаэдрические кристаллы.

Если  $\text{Sn(IV)}$  обнаружен, к 1 мл раствора добавляют немного металлического цинка и взбалтывают. В случае помутнения раствора добавляют по каплям 2 М  $\text{HCl}$  до просветления. Отделяют получившееся металлическое олово и избыток цинка центрифугированием. В центрифугате обнаруживают  $\text{Al(III)}$ .

Обнаружение  $\text{Al(III)}$ . Используют реакцию с ализариновым красным S, которую выполняют в пробирке или капельным методом (см. с. 39 — 42).

Обнаружение  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Если в исходном растворе присутствовал  $\text{Cr(III)}$ , то центрифугат, содержащий  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ , будет окрашен в желтый цвет. Для доказательства присутствия  $\text{CrO}_4^{2-}$  используют реакцию образования пероксокомплексов и реакцию с бензидином (см. с. 47).

Обнаружение  $\text{Zn(II)}$ . Используют реакцию с  $\text{Na}_2\text{S}$  с дитизоном (см. с. 37) и микрокристаллоскопическую реакцию. Для этого часть аммиачного раствора нагревают с насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (если далее будут определять  $\text{K(I)}$ ) или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (если будут определять  $\text{Na(I)}$ ) до полного удаления аммиака. Выпавший основной карбонат цинка отделяют центрифугированием и промывают разбавленным раствором карбоната калия или натрия. Осадок  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  растворяют в 2 М  $\text{HCl}$  и обнаруживают  $\text{Zn(II)}$  по реакции (см. с. 36 — 38).

Определение  $\text{Na(I)}$  и  $\text{K(I)}$ . Если результаты дробного обнаружения  $\text{Na(I)}$  и  $\text{K(I)}$  вызывают сомнения, то в центрифугате, полученном после осаждения  $\text{Zn(II)}$ , определение повторяют, используя известные реакции (см. с. 19 — 22).

### *Анализ осадка 2*

Отделение  $\text{HSbO}_3$  от катионов V и VI групп и  $\text{Ca(II)}$ . Осадок 2, содержащий гидроксиды, основные карбонаты катионов V и VI групп и  $\text{Ca(II)}$ , промывают 2 М  $\text{NaOH}$ , добавляют



2 мл 2 М  $\text{HNO}_3$ , и 2 — 3 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагревают на водяной бане и отделяют осадок 3 ( $\text{HSbO}_3$ ) от раствора 3 (катионы V, VI групп,  $\text{Ca(II)}$ ) центрифугированием.

### Анализ осадка 3

Обнаружение Sb. Осадок  $\text{HSbO}_3$  промывают 2 М  $\text{HNO}_3$  и растворяют в 5 — 6 каплях концентрированной  $\text{HCl}$ . Полученный раствор разбавляют в 2 раза водой и обнаруживают в нем  $\text{Sb(III)}$  реакциями с  $\text{Na}_2\text{S}$ , с ПАН, люминесцентной реакцией (см. с. 54 — 56).

### Анализ раствора 3

Для отделения гидроксидов катионов V группы к раствору 3, содержащему катионы V, VI групп и  $\text{Ca(II)}$ , добавляют концентрированный раствор  $\text{NH}_3$  до щелочной реакции, несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 1 — 2 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагревают при перемешивании, отделяют осадок 4 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{MnO(OH)}_2$ ) от раствора 4 (катионы VI группы,  $\text{Ca(II)}$ ).

### Анализ осадка 4

Отделение  $\text{MnO(OH)}_2$  и обнаружение  $\text{Mn(II)}$ . К осадку 4 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO(OH)}_2$ ,  $\text{BiOCl}$ ) добавляют 5 — 6 капель 2 М раствора  $\text{HNO}_3$ . Отделяют осадок, содержащий  $\text{MnO(OH)}_2$ , от раствора центрифугированием. В центрифугате, содержащем  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Bi(III)}$ , обнаруживают только висмут. Осадок растворяют в 2 М  $\text{HNO}_3$  и 2 — 3 каплях 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Удаляют избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  нагреванием в водяной бане. В полученном растворе обнаруживают  $\text{Mn(II)}$  реакцией с  $\text{NaBiO}_3$  (см. с. 59).

Обнаружение  $\text{Bi(III)}$ . Используют реакцию с  $\text{Na}_2\text{Sn(OH)}_4$  (см. с. 58), люминесцентную (см. с. 57). Если  $\text{Fe(III)}$  не обнаружен, можно выполнить капельную реакцию образования ионного ассоциата  $\text{BiI}_4^-$  с 8-оксихинолином. На фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого раствора. По периферии пятна проводят капилляром с раствором  $\text{KI}$ , а затем капилляром с раствором 8-оксихинолина. В присутствии  $\text{Bi(III)}$  образуется оранжевое кольцо.

### Анализ раствора 4

Аммиачные комплексные соединения меди и никеля окрашены в синий цвет, кобальта (III) — в бурый. По цвету раствора можно определить наличие указанных катионов.

Отделение  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Hg(II)}$  от других катионов VI группы и  $\text{Ca(II)}$ . К раствору 4 добавляют 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислой реакции, переносят раствор в фарфоровую чашку и упаривают досуха на песочной бане для удаления нитрат-ионов. К сухому остатку добавляют несколько капель воды, переносят в пробирку и постепенно вносят несколько кристаллов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Нагревают в водяной бане. Отделяют осадок 5 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{HgS}$ ) от раствора 5, содержащего  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ .

#### Анализ осадка 5

Анализ осадка  $\text{HgS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Осадок сульфидов обрабатывают 5 — 6 каплями 3 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании. В растворе обнаруживают  $\text{Cu(II)}$  реакциями с  $\text{NH}_3$  и  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  (см. с. 66), в осадке  $\text{Hg(II)}$ .

Обнаружение  $\text{Hg(II)}$ . Часть осадка  $\text{HgS}$  обрабатывают 5 — 6 каплями царской водки и выпаривают раствор на водяной бане для удаления  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . Разбавляют несколькими каплями воды и обнаруживают  $\text{Hg(II)}$  реакциями с  $\text{KI}$ ,  $\text{SnCl}_2$  и дифенилкарбазидом (см. с. 69 — 71).

#### Анализ раствора 5

Отделение и обнаружение  $\text{Ca(II)}$ . К раствору прибавляют 10%-ный раствор  $\text{NH}_3$  до появления запаха, раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до растворения осадка и раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Раствор с осадком нагревают, осадок отделяют центрифугированием, растворяют в нескольких каплях 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , добавляют раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и водный раствор  $\text{NH}_3$  (1 : 1) до pH 8 — 9. Образуется белый осадок оксалата кальция.

Отделение и обнаружение  $\text{Mg(II)}$ . К центрифугату (после осаждения  $\text{CaCO}_3$ ) добавляют немного  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и водный раствор  $\text{NH}_3$ . Выпадает белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Отделяют осадок от раствора центрифугированием. В растворе обнаруживают  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  (можно использовать метод бумажной хроматографии, раздел 3.3.1).

Обнаружение  $\text{Cd(II)}$ . К нескольким каплям центрифугата прибавляют 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до сильнокислой реакции и 1 — 2 капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . По каплям добавляют 10%-ный раствор  $\text{NH}_3$  до pH 0,5 — 1,0 (по индикатору). В присутствии  $\text{Cd(II)}$  выпадает желтый осадок  $\text{CdS}$ .

Обнаружение  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Co(II)}$ . Используют те же реакции, что и при дробном обнаружении.

Таблица 3.5. Анализ смеси катионов

Исследуемый объект	Реагент	Наблюдения	Вывод	Состав фазы после разделения	
				Осадок	Раствор
Раствор исходного образца	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$	Белый осадок	Содержатся сульфаты и хлориды катионов I и III групп	<i>осадок 1:</i> $\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ ( $\text{BiOCl}$ , $\text{SbOCl}$ )	<i>раствор 1:</i> катионы I, IV, V, VI групп и $\text{Ca(II)}$
Осадок 1	Горячая вода	Частичное растворение осадка	Возможно присутствует $\text{Pb(II)}$	<i>осадок 2:</i> $\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ ( $\text{BiOCl}$ , $\text{SbOCl}$ )	<i>раствор 2:</i> $\text{PbCl}_2$
Раствор 2	$\text{K}_2\text{CrO}_4$ , ацетатный буферный раствор	Желтый осадок	Присутствует $\text{Pb(II)}$		
Осадок 2	$\text{NH}_3$ (конц.)	Почернение осадка	Присутствует $\text{Hg(I)}$		
Осадок 2	$\text{HCl} + \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Частичное растворение осадка	»	<i>осадок 3:</i> $\text{AgCl}$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ ( $\text{BiOCl}$ , $\text{SbOCl}$ )	<i>раствор 3:</i> $\text{HgCl}_2$
Раствор 3	$\text{SnCl}_4^{2-}$	Белый шелковистый осадок	»		
Осадок 3	$\text{NH}_3$ (конц.)	Частичное растворение осадка	Присутствует $\text{Ag(I)}$	<i>осадок 4:</i> $\text{PbSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ ( $\text{BiOCl}$ , $\text{SbOCl}$ )	<i>раствор 4:</i> $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
Раствор 4	$\text{HNO}_3$ (конц.)	Белый осадок	»		

**Примечание.** Результаты исследования смесей солей оформляют, как показано в табл. 3.5. При выполнении предварительных исследований и реакций дробного обнаружения заполняют первые четыре столбца (исследуемый объект, реагент, наблюдения, вывод), при выполнении разделений на группы или внутри групп, заполняют все столбцы.

### 3.1.2. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ

Систематический ход анализа анионов основан на различной растворимости солей бария и серебра в воде и разбавленных минеральных кислотах (табл. 3.6). Групповыми реагентами являются хлорид бария и нитрат серебра.

Как и при анализе смеси катионов, систематическому ходу анализа предшествуют предварительные испытания. Большинство анионов можно обнаружить в отдельных порциях анализируемого раствора или твердого вещества дробным методом. Обнаружению анионов не мешают катионы калия, натрия и аммония. Если в анализируемом растворе присутствуют другие катионы, их удаляют кипячением с карбонатом натрия или методом ионного обмена (см. § 3.3.3).

Таблица 3.6. Классификация анионов

Номер группы	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{B(OH)}_4^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{F}^-$ ,	$\text{BaCl}_2$	Соли бария нерастворимы в воде, соли серебра растворимы в кислотах
II	$\text{S}^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{SCN}^-$	$\text{AgNO}_3$	Соли серебра нерастворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

**Предварительные испытания.** 1) Определение pH раствора. В кислой среде отсутствуют  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . В кислой среде не могут одновременно присутствовать  $\text{I}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NCS}^-$  и  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{IO}_3^-$ . В щелочной среде могут присутствовать все анионы. Не могут одновременно находиться  $\text{IO}_3^-$  и  $\text{S}^{2-}$ .

2. Проба на совместное присутствие окислителей и восстановителей. К 3 — 4 каплям анализируемого раствора добавляют 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до кислой реакции. При одновременном присут-

ствии  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{I}^-$  или  $\text{IO}_3^-$  и  $\text{I}^-$  раствор становится красно-бурым из-за выделившегося иода (при добавлении крахмала появляется синяя окраска). К 2 — 3 каплям раствора добавляют 2 М  $\text{HCl}$  до кислой реакции. При одновременном присутствии  $\text{I}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  выделяется иод. В присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  или смеси  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$  раствор медленно мутнеет.

3. Проба на присутствие анионов-восстановителей. К 2 — 3 каплям анализируемого раствора добавляют каплю 2 М  $\text{NaOH}$  и 1 — 2 капли разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$ . Нагревают в водяной бане. В присутствии анионов-восстановителей  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  выпадает бурый осадок. Если анионы-восстановители обнаружены, то к другой порции анализируемого раствора добавляют 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 — 2 капли раствора  $\text{I}_2$ . В присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  бурая окраска иода исчезает.

4. Проба на присутствие анионов-окислителей. К 3 — 4 каплям анализируемого раствора добавляют 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислой реакции, несколько капель бензола или хлороформа и 1 — 2 капли раствора  $\text{KI}$ . Смесь встряхивают. В присутствии анионов-окислителей органический слой окрашивается в розово-фиолетовый цвет.

Следует помнить, что при одновременном присутствии окислителей и восстановителей нельзя делать окончательные выводы об отсутствии тех или иных анионов на основании отрицательных результатов предварительных испытаний.

5. Проба на выделение газов. К нескольким каплям анализируемого раствора (или к нескольким крупинкам твердого вещества) добавляют 1 — 2 капли 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают. В присутствии  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  выделяется газ. Следует обратить внимание на свойства газа:  $\text{CO}_2$  — бесцветный газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды (насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $\text{SO}_2$  — бесцветный газ с характерным запахом горящей серы, вызывающий помутнение известковой воды,  $\text{NO}_2$  — бурый газ с резким запахом,  $\text{H}_2\text{S}$  — бесцветный газ с характерным запахом, вызывающий почернение бумаги, смоченной раствором  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

6. Проба на присутствие анионов I группы. К нескольким каплям анализируемого раствора (рН 7 — 9) добавляют 2 — 3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . В присутствии анионов I группы образуется осадок. Следует помнить, что  $\text{F}^-$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{IO}_3^-$  осаждаются раствором  $\text{BaCl}_2$  только из достаточно концентрированных растворов.

7. Проба на присутствие анионов II группы. К 2 — 3 каплям анализируемого раствора добавляют 2 — 3 капли раствора

$\text{AgNO}_3$  и 2 — 3 капли 2 М  $\text{HNO}_3$ . В присутствии анионов II группы образуется осадок.

**Обнаружение анионов дробным методом.** 1. Обнаружение  $\text{CO}_3^{2-}$ . Карбонат-ион обнаруживают по помутнению известковой или баритовой воды (см. с. 75). Реакции мешают  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ , также вызывающие помутнение известковой воды. Для удаления  $\text{SO}_3^{2-}$  к раствору добавляют 2 — 3 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Для обнаружения  $\text{CO}_3^{2-}$  в сухом веществе помещают на предметное стекло несколько крупинок и накрывают их другим стеклом. На границу раздела стекол наносят каплю 2 М  $\text{HCl}$ , которая проникает между стеклами. В присутствии  $\text{CO}_3^{2-}$  появляются пузырьки газа. Реакции мешает  $\text{NO}_2^-$ . Другие анионы, в том числе  $\text{SO}_3^{2-}$ , не мешают.

Таким же способом можно обнаружить  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе. Для этого упаривают каплю анализируемого раствора на предметном стекле и далее поступают, как описано выше.

2. Обнаружение  $\text{PO}_4^{3-}$ . О присутствии  $\text{PO}_4^{3-}$  судят по образованию желтого кристаллического осадка с молибденовой жидкостью (см. с. 78).

3. Обнаружение  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Лопаточку сухого вещества помещают в фарфоровую чашку, смачивают 1 — 2 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 8 — 10 капель метанола или этанола и поджигают смесь. В присутствии  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  пламя окрашивается в зеленый цвет. Если при добавлении  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяются бурые пары ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), следует осторожно нагреть смесь до прекращения выделения бурого газа, охладить, добавить спирт и поджечь.

Для обнаружения  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  в растворе помещают 5 — 6 капель в фарфоровую чашку, выпаривают досуха, охлаждают и поступают далее, как описано выше.

4. Обнаружение  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Помещают немного твердого вещества в фарфоровую ступку и растирают с твердым  $\text{KHSO}_4$  или  $\text{NaHSO}_4$ . В присутствии  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  появляется запах уксуса. Если при растирании выделяются газы с резким запахом ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ), то обнаружение  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  проводят после отделения I и II групп. Для обнаружения  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  в растворе выпаривают несколько капель в фарфоровой чашке досуха, далее поступают, как описано выше.

5. Обнаружение  $\text{SCN}^-$ . Тиоцианат-ион обнаруживают реакцией с солями  $\text{Fe}(\text{III})$  (см. с. 95).

6. Обнаружение  $\text{F}^-$ . Используют реакции с  $\text{CaCl}_2$  и цирконий-ализариновым лаком (см. с. 86). Последнюю реакцию следу-

ет проводить одновременно с контрольным опытом. Мешают  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

7. Обнаружение  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Силикат-ион обнаруживают по реакции с солями аммония (см. с. 76).

### Систематический ход анализа

Перед проведением систематического хода смеси анализа необходимо удалить  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . Для этого к 1 — 2 мл анализируемого раствора добавляют раствор  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  до прекращения выделения осадка. Центрифугируют и отбрасывают осадок. Центрифугат используют для проведения систематического хода анализа. Для приготовления раствора, содержащего  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , к раствору соли цинка по каплям добавляют 10%-ный раствор  $\text{NH}_3$  до образования осадка; полученный осадок промывают водой и растворяют в нескольких каплях 10%-ного раствора  $\text{NH}_3$ .

**Осаждение анионов I группы.** К 15 — 20 каплям анализируемого раствора, нагретого до 60 — 70 °C в водяной бане (среда нейтральная или слабощелочная), добавляют насыщенный раствор  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  до прекращения выделения осадка. Оставляют стоять 25 — 30 мин. *Осадок 1* содержит  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_3$ ,  $\text{SrHPO}_4$ . *Раствор 1* ( $\text{F}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  анионы II и III групп) не анализируют.

**Обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$ .** К части осадка 1 добавляют несколько капель раствора  $\text{BaCl}_2$  для превращения  $\text{SrSO}_4$  в  $\text{BaSO}_4$ . Добавляют 2 М  $\text{HCl}$  до кислой реакции. Если осадок не растворился, то в анализируемом растворе присутствовал  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Обнаружение  $\text{SO}_3^{2-}$ .** К части осадка 1 добавляют несколько капель 2 М  $\text{HCl}$  и по каплям раствор  $\text{I}_2$ . В присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$  иод обесцвечивается. К другой части осадка добавляют 2 — 3 капли 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по каплям разбавленный раствор  $\text{KMnO}_4$ . В присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$  розовая окраска  $\text{KMnO}_4$  исчезает.

**Осаждение анионов II группы.** К 1 — 2 мл анализируемого раствора добавляют на холоду по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$ , подкисленный 2 М  $\text{HNO}_3$ , до прекращения выделения осадка и центрифугируют. *Осадок 2* содержит  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgIO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgSCN}$ ; *раствор 2* (анионы I и II групп) не анализируют.

Схема систематического анализа осадка 2 приведена в табл. 3.7.

Если анализируемый раствор содержал  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , осадок 2 темнеет вследствие образования  $\text{Ag}_2\text{S}$  из  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Таблица 3.7. Схема анализа анионов II группы (осадок 2)

Добавление растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HNO}_3$  к смеси анионов всех групп

Осадок:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgIO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )

Обнаружение  $\text{SCN}^-$

Обработка раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Осадок:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$

Добавление раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Осадок:  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$

Добавление  $\text{Zn}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Осадок:  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$   
не анализируют

Раствор:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$   
Добавление хлорной воды и бензола

Экстракт:  $\text{I}_2$

Раствор:  $\text{Br}^-$   
Обнаружение  $\text{Br}^-$

Раствор:  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$   
Обнаружение  $\text{Cl}^-$

Раствор:  $\text{IO}_3^-$

Обнаружение  $\text{IO}_3^-$



Обнаружение  $\text{SCN}^-$ . Часть осадка 2 помещают на предметное стекло, добавляют каплю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и каплю раствора  $\text{FeCl}_3$ . В присутствии  $\text{SCN}^-$  появляется розовая окраска.

Обнаружение и отделение  $\text{IO}_3^-$ . К основной массе осадка 2 прибавляют 5 — 6 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), перемешивают, подогревают в водяной бане и центрифугируют. Осадок содержит  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ , центрифугат —  $\text{IO}_3^-$ .

Для обнаружения  $\text{IO}_3^-$  используют реакцию с цинком и хлорной водой. Центрифугат разбавляют равным объемом воды и добавляют несколько кусочков цинка или лопаточку цинковой пыли. Через 5 — 10 мин отделяют раствор и добавляют к нему 5 — 6 капель хлорной воды и несколько капель бензола. Если в анализируемом растворе находился  $\text{IO}_3^-$ , органический слой окрашивается в фиолетовый цвет.

Обнаружение  $\text{Cl}^-$  и отделение  $\text{AgCl}$ . Осадок после отделения  $\text{IO}_3^-$  промывают 2 раза водой, добавляют 10%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и перемешивают. Отделяют осадок от раствора центрифугированием. Осадок содержит  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$ . В центрифугате находится  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . К 3 — 4 каплям раствора добавляют 2 М  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции. В присутствии  $\text{Cl}^-$  появляется муть. Вместо  $\text{HNO}_3$  можно добавить 3 — 4 капли раствора  $\text{KBr}$ . В присутствии  $\text{Cl}^-$  образуется белый осадок.

Растворение  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ . К осадку после отделения  $\text{AgCl}$  добавляют несколько капель 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и несколько кусочков цинка или лопаточку цинковой пыли. Оставляют стоять 15 — 20 мин под тягой до полного прекращения выделения газов. Отделяют раствор, который содержит  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ . Осадок, содержащий металлическое серебро и  $\text{Ag}_2\text{S}$ , не анализируют.

Обнаружение  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ . Для обнаружения  $\text{I}^-$  используют реакции с  $\text{KNO}_2$  и хлорной водой. Для обнаружения  $\text{Br}^-$  — реакцию с хлорной водой.

1) Реакция с  $\text{KNO}_2$ . К 3 — 4 каплям раствора добавляют несколько капель раствора  $\text{KNO}_2$ , 2 — 3 капли 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 — 2 капли раствора крахмала. В присутствии  $\text{I}_2$  раствор окрашивается в синий цвет.

2) Реакция с хлорной водой. К 3 — 4 каплям раствора добавляют несколько капель хлороформа или  $\text{CCl}_4$ , постепенно при встряхивании по каплям добавляют свежеприготовленную хлорную воду. В присутствии  $\text{I}_2$  органическая фаза окрашивается в фиолетовый цвет. Продолжают приливать хлорную воду; фиолетовая окраска исчезает. Добавляют еще несколько капель хлорной воды. В присутствии  $\text{Br}_2$  органическая фаза окрашивается в желто-оранжевый цвет.

**Отделение анионов III группы.** Анионы III группы отделяют путем осаждения анионов I и II групп в виде солей серебра. К 1 мл анализируемого раствора ( $\text{pH} \sim 8$ ) добавляют по каплям насыщенный раствор  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  до прекращения выделения осадка. Отделяют раствор от осадка центрифугированием. В растворе содержатся анионы III группы. Осадок не анализируют.

**Проба на присутствие анионов-окислителей.** Для обнаружения анионов-окислителей используют реакцию с дифениламином. В фарфоровую чашку помещают 3 — 4 капли раствора, содержащего III группу, и добавляют 1 — 2 капли раствора дифениламина. В присутствии анионов-окислителей появляется интенсивное синее окрашивание.

**Обнаружение и удаление  $\text{NO}_2^-$ .** Для обнаружения  $\text{NO}_2^-$  используют реакции с  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{KI}$ .

1) Реакция с  $\text{KMnO}_4$ . К 2 — 3 каплям раствора добавляют 2 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислой среды и 1 — 2 капли разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$ . В присутствии  $\text{NO}_2^-$  розовая окраска исчезает или ослабевает. Рекомендуется провести контрольный опыт.

2) Реакция с  $\text{KI}$ . К 2 — 3 каплям раствора добавляют несколько капель раствора  $\text{KI}$  и 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до кислой реакции. В присутствии  $\text{NO}_2^-$  раствор бурет. При добавлении нескольких капель крахмала появляется синяя окраска. Реакции мешает  $\text{ClO}_3^-$ .

Для удаления  $\text{NO}_2^-$  используют реакции с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . К 4 — 5 каплям раствора, содержащего  $\text{NO}_2^-$ , добавляют твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до насыщения и нагревают. Проверяют полноту удаления  $\text{NO}_2^-$  реакцией с  $\text{KI}$ .

**Обнаружение  $\text{NO}_3^-$ .** Ион  $\text{NO}_3^-$  обнаруживают реакциями с  $\text{Zn}$  и  $\text{FeSO}_4$ .

1) Реакция с  $\text{Zn}$ . К 5 — 6 каплям раствора после удаления  $\text{NO}_2^-$  добавляют 5 — 6 капель 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , немного цинка и слегка нагревают. Над пробиркой помещают кусочек влажной лакмусовой бумаги. Если в растворе находился  $\text{NO}_3^-$ , лакмусовая бумага синет.

2) Реакция с  $\text{FeSO}_4$ . К нескольким каплям раствора добавляют твердый  $\text{FeSO}_4$  до насыщения и перемешивают. По стенке пробирки приливают концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В присутствии  $\text{NO}_3^-$  образуется бурое кольцо.

**Обнаружение  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .** Для обнаружения  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  используют реакции с  $\text{KHSO}_4$  и этанолом.

1) Реакция с  $\text{KHSO}_4$ . Для этого 8 — 10 капель раствора, содержащего анионы III группы, выпаривают досуха в фарфоро-

вой чашке, охлаждают и растирают с твердым  $\text{KHSO}_4$  или  $\text{NaHSO}_4$ . В присутствии  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  появляется запах уксуса.

2) Реакция с этанолом. К нескольким каплям раствора добавляют по 3 — 5 капель этанола и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В присутствии  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  появляется запах этилацетата.

**Примечание.** Результаты обнаружения анионов в смеси солей (дробным методом и в ходе систематического анализа) оформляют также, как показано в табл. 3.5.

## 3.2. ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция — это метод разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении вещества между двумя не смешивающимися фазами. В качестве одной из фаз обычно используют воду, в качестве второй — органический растворитель. Экстракционный метод разделения отличается универсальностью, поскольку он используется практически для всех элементов. Преимущества экстракции по сравнению с другими методами разделения, индивидуального и группового выделения компонентов связаны с большой скоростью достижения межфазного равновесия, быстрым отделением одной фазы от другой, а также с тем, что соэкстракция мешающих элементов мала.

### 3.2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.

#### КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. ЭКСТРАГЕНТЫ

**Основные понятия.** Соединение (обычно в органической фазе), ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют *экстрагентом*. Инертные органические растворители, такие, как хлороформ, тетрагидрид углерода, бензол, применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента, называют *разбавителями*. Органическую фазу, отделенную от водной фазы и содержащую экстрагированные соединения, называют *экстрактом*. Перевод вещества из органической фазы в водную называют *реэкстракцией*, а раствор, используемый для реэкстракции, — *реэкстрагентом*.

**Количественные характеристики.** На практике распределение каждого вещества между двумя ограниченно смешивающимися фазами характеризуют коэффициентом распределения, который равен отношению суммарной концентрации всех форм вещества в органической фазе к суммарной концентрации всех форм вещества в водной фазе:

$$D = \frac{c_{(o)}}{c_{(a)}}$$

Значение коэффициента распределения зависит от условий экстракции. При довольно высоких значениях коэффициента распределения однократная экстракция позволяет количественно извлечь вещество в органическую фазу. Эффективность однократной экстракции характеризуется степенью извлечения —  $R$  — это отношение количества  $Q$  вещества в органической фазе к общему количеству вещества в системе:

$$R = \frac{Q_{(o)}}{Q_{(n)} + Q_{(o)}}$$

Степень извлечения связана с коэффициентом распределения и объемами водной и органической фаз, выражается в процентах:

$$R, \% = \frac{100D}{D + \frac{V_{(n)}}{V_{(o)}}}$$

Для достижения максимальной степени экстракции число последовательных экстракций может быть не более 5 — 6.

Условия экстракции при разделении выбирают так, чтобы значение коэффициента разделения двух веществ  $A$  и  $B$   $\alpha_{A/B} = D_A/D_B$  было высоким и  $D_A D_B \approx 1$ . Для улучшения разделения элементов экстракцию проводят в присутствии маскирующих веществ.

**Экстрагенты.** Очень часто для экстракции применяют полидентатные органические реагенты, образующие с ионами металлов внутрикомплексные соединения. Напомним, что реагент, образующий внутрикомплексное соединение, должен содержать хотя бы одну активную группу с подвижным атомом водорода, замещаемым в процессе комплексообразования на ион металла. Образующееся комплексное соединение малорастворимо в воде, но лучше растворимо в органических растворителях.

Схемы разделения, приведенные в настоящем руководстве, основаны на избирательном действии экстракционных реагентов, образующих внутрикомплексные соединения. Ниже описаны свойства ряда таких экстрагентов — дитизона, диэтилдитиокарбамината натрия, 8-оксихинолина и ацетилацетона.

**Дитизон.** В аналитической практике применяют почти исключительно растворы дитизона в  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$ . Коэффициенты его распределения между органическими растворителями и водой высокие —  $\lg D = 4,04$  ( $\text{CCl}_4$ ) и  $\lg D = 5,3$  ( $\text{CHCl}_3$ ). Дитизон

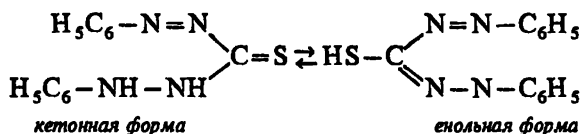
практически нерастворим в воде (50 мг/л) и минеральных кислотах. В щелочных растворах он растворяется и при этом полностью диссоциирует:



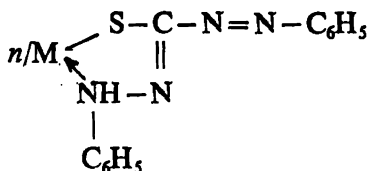
где  $\text{H}_2\text{Dz}$  — дитизон.

Константа  $pK_a = 4,49$ . Отщепление второго протона происходит при  $\text{pH} > 12$ . Дитизон легко окисляется, образуя дифенилкарбодиазон.

Дитизон может взаимодействовать как в кето-, так и в енольной формах:



Отсюда следует, что ионы металла образуют комплексы двух типов. Первичные дитизонаты типа  $\text{ML}_n$  чаще всего образует кето-форма. Структура первичных дитизонатов соответствует формуле

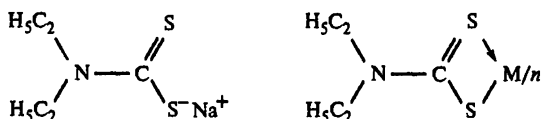


В щелочной среде или при недостаточном количестве реагента образуются вторичные дитизонаты  $\text{ML}_{n/2}$ , являющиеся производными енольной формы. Вторичные дитизонаты представляют собой, вероятно, полиядерные комплексы, в которых дитизон — двухосновной тридентатный лиганд. Структура комплексов с енольным таутомером дитизона точно не выяснена.

Дитизонаты нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях:  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . Первичные дитизонаты имеют гораздо большее аналитическое значение, так как они намного устойчивее вторичных дитизонатов и более растворимы. В виде дитизонатов экстрагируются лишь те элементы, которые имеют значительное сродство к сере и образуют сульфиды. К ним относятся переходные  $d$ -элементы. Из растворов минеральных кислот экстрагируются  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ , из растворов

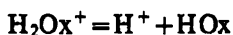
с рН 5 — 7 экстрагируются Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II). Изменяя рН раствора и вводя маскирующие реагенты, можно использовать дитизон для избирательного разделения элементов.

Диэтилдитиокарбаминат натрия представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде. Свободная кислота ( $pK_a=3,4$ ) в водном растворе разлагается, но в органических растворителях обладает большой устойчивостью. В качестве органических растворителей используют  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  (для реагента в виде кислоты  $lgD=2,39$  и  $lgD=3,37$  соответственно). Структуру образующихся комплексных соединений с ионами металла можно представить следующим образом:

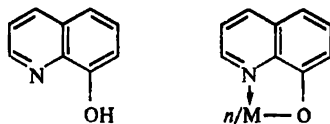


Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДЭДТК) взаимодействует со многими элементами. Избирательность реагента можно повысить, используя маскирующие реагенты, в частности ЭДТА, KCN, органические оксикислоты.

**8-Оксихинолин** — белое кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде, растворимое в кислотах, щелочах и в органических растворителях (этанол, хлороформ, бензол, толуол и др.). Коэффициенты распределения реагента для хлороформа  $lgD=2,81$ , для бензола 2,60. В водных растворах в зависимости от концентрации ионов водорода возможны кислотно-основные равновесия



Металлы, как правило, экстрагируются в виде комплексов состава  $\text{MOx}_n$ , но некоторые металлы образуют экстрагирующиеся комплексы состава  $\text{MOx}_n \cdot m\text{HOx}$

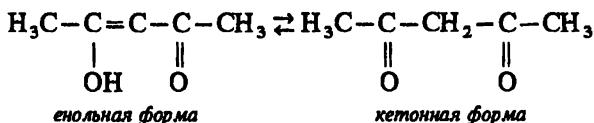


Для экстракции используют растворы 8-оксихинолина в органических растворителях (хлороформ, этанол).

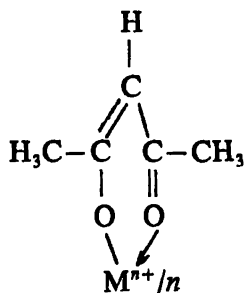
8-Оксихинолин является одним из самых универсальных групповых реагентов. Он хорошо экстрагирует элементы, образу-

ющие гидроксо- и аммиачные комплексы, и ряд других элементов. В целях повышения селективности реакций ионов металлов с 8-оксихинолином применяют маскирующие вещества: KCN, ЭДТА, тартраты и цитраты. В аммиачном растворе ( $\text{pH} > 8$ ), содержащем ЭДТА, 8-оксихинолин экстрагирует  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{V(V)}$ , при  $\text{pH} 4 - 5,5$  в присутствии ЭДТА экстрагируются  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{W(VI)}$ .

Ацетилацетон — наиболее важный представитель  $\beta$ -дикетон-ов. Реакционноспособной является енольная форма



В водных растворах реагент действует как слабая одноосновная кислота ( $\text{p}K_a = 8,9$ ). Ацетилацетон является бесцветной подвижной жидкостью, хорошо смешивается с органическими растворителями. Образует более чем с 50 элементами внутрикомплексные соединения типа  $\text{MA}_n$  или  $\text{MA}_n \cdot m\text{HA}$ . Структура образующихся соединений



Экстракционное равновесие для многих систем устанавливается медленно. В качестве маскирующих веществ для повышения избирательности применяются ЭДТА, цианиды, тартраты и цитраты. Ацетилацетон часто применяют без разбавителей; используют также его растворы в  $\text{CHCl}_3$  ( $\lg D = 1,36$ ), в  $\text{CCl}_4$  ( $\lg D = 0,52$ ).

**Органические растворители (разбавители).** Для экстракции органических веществ и координационных соединений элементов используют органические растворители различной природы:

углеводороды — гексан, циклогексан, бензол, толуол;

хлорпроизводные углеводородов — хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол;

спирты — изоамиловый, *n*-бутиловый, изобутиловый, циклогексанол;

простые и сложные эфиры — диэтиловый эфир, амилацетат, бутилацетат;

кетоны — метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон.

Природа органического растворителя в ряде случаев оказывает существенное влияние на экстракцию. Важны диэлектрическая проницаемость растворителя, его сольватирующая способность, способность участвовать в кислотно-основных взаимодействиях.

Выбор органического растворителя для экстракции зависит от состава соединения. Если в состав соединения не входят молекулы воды (координационно-насыщенные соединения, например 8-оксихинолилат алюминия, имеющий состав  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ ), то природа органического растворителя относительно мало влияет на экстракцию, и можно использовать разные органические растворители: хлороформ, бензол, спирты и др. Если в состав соединения входят молекулы воды, т. е. часть координационных мест занята молекулами воды (например, 8-оксихинолилат магния, имеющий состав  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), то такие внутрикомплексные соединения экстрагируются только растворителями с большой сольватирующей способностью; которые могут либо замещать молекулы воды, либо их блокировать. К таким растворителям относятся кислородсодержащие растворители: спирты, эфиры, кетоны. Можно использовать смеси растворителей; например, смесь хлороформа со спиртом может экстрагировать оксихинолилат магния.

**Практические рекомендации.** Экстракцию проводят в делительных воронках. После сливания всех необходимых реагентов и экстрагента делительную воронку закрывают стеклянной пробкой и, придерживая пробку указательным пальцем, взбалтывают или плавно перевертывают воронку в течение определенного времени, обычно 2 — 3 мин.

Если плотность органического растворителя больше плотности воды, органическая фаза находится снизу (хлороформ, тетрахлорид углерода), а если плотность органического растворителя меньше плотности воды, органическая фаза располагается сверху (бензол, диэтиловый эфир, метилизобутилкетон). После расслаивания фазы разделяют с помощью крана и работают с каждой фазой отдельно. Если в водной фазе необходимо далее проводить экстракцию других элементов, ее помещают в делительную воронку. Если водная фаза — нижний слой, ее сливают через кран в другую делительную воронку. Если водная фаза — верхний слой, органическую фазу сливают, а водную фазу оставляют в той же воронке.



Для извлечения вещества из органической фазы используют резкстракцию. К органической фазе в делительной воронке добавляют резкстрагент, закрывают делительную воронку пробкой и взбалтывают или плавно переворачивают воронку в течение необходимого времени (так же как при экстракции). После расслаивания разделяют фазы и обнаруживают искомый элемент в резкстракте.

Резкстракция может быть использована и для разделения элементов, находящихся в органической фазе. Для этого используют селективные резкстрагенты.

### 3.2.2. СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

#### Работа 1

#### Смесь катионов $\text{Cu(II)}$ , $\text{Hg(II)}$ , $\text{Zn(II)}$ , $\text{Cd(II)}$

Схема анализа приведена в табл. 3.8.

1. Обнаружение и отделение  $\text{Cu(II)}$ . К 3 — 5 каплям исследуемого раствора добавляют 2 — 3 капли 0,2 М  $\text{HNO}_3$ , 1 — 2 капли 1%-ного водного раствора ДЭДТК, 5 капель  $\text{CHCl}_3$ . Закрывают пробирку пробкой и встряхивают 1 мин. В присутствии меди органическая фаза окрашивается в желто-коричневый цвет.

Если  $\text{Cu(II)}$  обнаружена, ее отделяют от  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ , поскольку она мешает обнаружению последних. Для этого к 20 — 30 каплям исследуемого раствора в делительной воронке добавляют 1 — 2 капли 2 М  $\text{HNO}_3$  до pH 1 — 2, 20 капель ацетилацетона. Закрывают делительную воронку пробкой и встряхивают 1 мин. После расслаивания фазы разделяют, сливая водную фазу (нижний слой) во вторую делительную воронку для повторной экстракции. Добавляют к ней 10 капель ацетилацетона и встряхивают 1 мин. После расслаивания фазы разделяют. Водную фазу (нижний слой) сливают в делительную воронку. Водная фаза содержит  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$ . Органические фазы в первой и второй делительных воронках содержат ацетилацетонат меди и дальше не исследуются.

2. Обнаружение и отделение  $\text{Hg(II)}$ . В водном растворе после отделения  $\text{Cu(II)}$  прежде всего обнаруживают  $\text{Hg(II)}$ , поскольку  $\text{Hg(II)}$  мешает обнаружению  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$ . Для этого 2 — 3 капли водной фазы переносят в пробирку (pH 1 — 2), добавляют 5 капель  $\text{CCl}_4$  и каплю раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Закрывают пробирку пробкой и встряхивают 2 мин. В присутствии  $\text{Hg(II)}$  органическая фаза окрашивается в оранжево-красный цвет.

**Таблица 3.8. Схема анализа катионов меди,  
ртути, цинка и кадмия**

<b>1. Обнаружение ионов Cu (II)</b>			
<b>2. Экстракция ацетилацетоном при pH 1 — 2</b>			
Органическая фаза: ацетилацетонат меди	Водная фаза: ионы Hg(II), Zn(II), Cd(II)		
Обнаружение Cu(II) в органической фазе	3. Отделение Hg(II) и экстракция раствором дитизона в CCl <sub>4</sub> при pH 1-2		
	Органическая фаза: дитизонат ртути оранжевого цвета Обнаружение Hg(II)	Водная фаза: ионы Zn(II), Cd(II)	
		4. Разделение Zn(II) и Cd(II) экстракцией раствором дитизона в CCl <sub>4</sub> при pH 4 в присутствии Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		Органическая фаза: дитизонат цинка красного цвета	Водная фаза: ионы Cd(II) Обнаружение Cd(II)

Если Hg(II) присутствует, ко всей водной фазе добавляют 7 — 8 капель CCl<sub>4</sub>, 2 — 3 капли раствора дитизона в CCl<sub>4</sub>. Закрывают воронку пробкой и встряхивают 2 мин. Органическая фаза в присутствии Hg(II) окрашена в оранжево-красный цвет. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в другую делительную воронку, а водную фазу — в колбочку.

**Примечание.** Чтобы подтвердить присутствие Hg(II), резкстрагируют ее в течение 1 — 2 мин из органической фазы раствором: 20 капель 1 М KI и 3 — 4 капли 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В резкстракте обнаруживают ртуть реакцией с дитизоном. К 4 — 5 каплям резкстракта добавляют водный раствор NH<sub>3</sub> до pH 8, 5 капель CCl<sub>4</sub> и каплю раствора дитизона в CCl<sub>4</sub>, встряхивают 1 — 2 мин. Оранжево-красный цвет органической фазы указывает на присутствие дитизоната ртути.

**3. Обнаружение и отделение Zn(II).** К 2 — 3 каплям водной фазы (см. п. 2), содержащей Zn(II) и Cd(II), добавляют каплю раствора CH<sub>3</sub>COONa (pH 4 — 5), твердый Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для образования комплексного соединения Cd(II), 5 капель CCl<sub>4</sub>, каплю раствора дитизона в CCl<sub>4</sub>. Закрывают пробирку пробкой и встряхивают 1 — 2 мин. В присутствии цинка органическая фаза окрашивается в малиново-красный цвет. Если цинк присутствует, то ко всей водной фазе в делительной воронке добавляют раствор CH<sub>3</sub>COONa до pH 4 — 5, твердый Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/2 шпателя), 7 — 8

капель  $\text{CCl}_4$ , 3 — 5 капель дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Закрывают воронку пробкой и встряхивают 3 мин. После расслаивания фазы разделяют. Органическая фаза содержит дитизонат цинка. Водная фаза — комплексные соединения  $\text{Cd(II)}$  с  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

4. Обнаружение  $\text{Cd(II)}$ . 1) Несколько (3 — 5) капель водной фазы (см. п. 3) переносят в пробирку, добавляют каплю 2 М  $\text{HCl}$ , 2 М  $\text{NH}_3$  до pH 3, 5 капель  $\text{CCl}_4$ , каплю дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 1 — 2 мин. В присутствии кадмия органическая фаза окрашивается в красный цвет. Полученную окраску сравнивают с контрольным опытом, который готовят следующим образом: к нескольким каплям воды добавляют 2 М  $\text{HCl}$ , каплю раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  до pH 5, твердый  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , раствор  $\text{NH}_3$  до pH 8, 5 капель  $\text{CCl}_4$ , каплю раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Закрывают пробирку пробкой и встряхивают в течение 1 — 2 мин.

2) 3 — 5 капель водной фазы переносят в пробирку, добавляют 2 М  $\text{NH}_3$  до pH 8 — 10 и 2 — 3 капли 0,01%-ного этанольного раствора реагента на кадмий (тозилхиолин). В присутствии  $\text{Cd(II)}$  наблюдают желто-зеленую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете.

## Работа 2

### Смесь катионов $\text{Cu(II)}$ , $\text{Hg(II)}$ , $\text{Co(II)}$ , $\text{Ni(II)}$ , $\text{Cd(II)}$

Схема анализа приведена в табл. 3.9.

1. Обнаружение  $\text{Co(II)}$ . К 5 каплям исследуемого раствора добавляют сухой  $\text{NaF}$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (шпатель), 5 — 7 капель изоамилового спирта и встряхивают. В присутствии  $\text{Co(II)}$  органическая фаза окрашивается в синий цвет.

2. Обнаружение  $\text{Ni(II)}$ . К 5 каплям исследуемого раствора добавляют каплю 20%-ного раствора тартрата калия-натрия, каплю 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, каплю этанольного раствора диметилглиоксима, 10%-ный раствор  $\text{NH}_3$  до pH (5 капель). Раствор оставляют стоять 1 мин. В присутствии  $\text{Ni(II)}$  образуется красный осадок.

3. Обнаружение и отделение  $\text{Cu(II)}$ . К 5 каплям исследуемого раствора добавляют 5 капель 2 М  $\text{HCl}$ , каплю раствора ДЭДТК, 5 капель  $\text{CHCl}_3$ . Закрывают пробирку пробкой и встряхивают 1 мин. В присутствии  $\text{Cu(II)}$  органический слой окрашивается в желто-коричневый цвет. Окраску сравнивают с контрольным опытом, содержащим все катионы (кроме  $\text{Cu(II)}$ ) и все реагенты. В отсутствие  $\text{Cu(II)}$  окраска органического слоя слабо зеленовато-желтая.

**Таблица 3.9. Схема анализа катионов меди, ртути, кадмия, кобальта, никеля**

<b>1. Предварительные испытания: обнаружение Cu(II), Co(II), Ni(II)</b>			
<b>2. Экстракция ацетилацетоном при pH 1-2</b>			
Органическая фаза: ацетилацетонат меди	Водная фаза: ионы Hg(II), Cd(II), Co(II), Ni(II)		
Обнаружение Cu(II) в органической фазе	<b>3. Отделение Hg(II) и экстракция раствором дитизона в CCl<sub>4</sub> при pH 1-2</b>		
	Органическая фаза: дитизонат ртути Обнаружение Hg(II)	Водная фаза: ионы Cd(II), Co(II), Ni(II)	
		<b>4. Экстракция Cd(II), Co(II), Ni(II) раствором ДЭДТК в CHCl<sub>3</sub> при pH 2-3</b>	
		Органическая фаза: диэтилдитиокарбаминаты никеля, кобальта, кадмия	Водная фаза не исследуется
		<b>5. Резэкстракция раствором NaCl и HCl</b>	
	Органическая фаза: диэтилдитиокарбаминаты никеля, кобальта не исследуются	Водная фаза: ионы Cd(II). Обнаружение Cd(II) в водном растворе	

После обнаружения Cu(II) ее необходимо удалить, так как Cu(II) мешает обнаружению Hg(II) и Cd(II). Медь удаляют экстракцией ацетилацетоном. Для этого к 20 каплям исследуемого раствора в делительной воронке добавляют 1—2 капли 2 М HNO<sub>3</sub> (pH 1—2), 20 капель ацетилацетона. Закрывают делительную воронку пробкой и встряхивают 1 мин. После расслаивания фазы разделяют, сливая водную фазу (нижний слой) во вторую делительную воронку для повторной экстракции. Добавляют к ней 10 капель ацетилацетона, встряхивают 1 мин. После расслаивания фазы разделяют. Водная фаза содержит катионы Hg(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II). Органические фазы в первой и второй делительных воронках содержат ацетилацетонат меди и дальше не исследуются.

**4. Обнаружение и отделение Hg(II).** Для обнаружения Hg(II) в 2—3 каплях водной фазы (см. п. 3) проверяют pH, который должен быть равен 1—2, добавляют 5 капель CCl<sub>4</sub>

и каплю раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Закрывают пробирку и встряхивают 2 мин. В присутствии  $\text{Hg(II)}$  органическая фаза окрашивается в оранжево-красный цвет.

Если  $\text{Hg(II)}$  присутствует, то для ее отделения к водной фазе в делительной воронке (рН 1 — 2) добавляют 7 — 8 капель  $\text{CCl}_4$ , 2 — 3 капли раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Закрывают делительную воронку пробкой и встряхивают 2 мин. Органическая фаза в присутствии  $\text{Hg(II)}$  окрашена в оранжево-красный цвет. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в другую делительную воронку, а водную — в колбу.

Для проверки органическую фазу во второй делительной воронке сначала промывают водой, а затем реэкстрагируют ртуть раствором, содержащим 20 капель 1 М  $\text{KI}$  с добавлением 3 — 4 капель 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Встряхивают 1 — 2 мин. В реэкстракте обнаруживают ртуть с дитизоном. Для этого к 4 — 5 каплям реэкстракта в пробирке добавляют раствор  $\text{NH}_3$  до рН 8, 5 капель  $\text{CCl}_4$ , каплю раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$  встряхивают 1 — 2 мин. Оранжево-красный цвет органической фазы указывает на присутствие дитизоната ртути. Водная фаза в колбе содержит ионы  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ .

5. Экстракция  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ . К водной фазе, содержащей  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  в делительной воронке, добавляют раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (каплю) до рН 2 — 3, добавляют 1%-ный водный раствор ДЭДТК до прекращения образования осадка (10 капель), 10 — 20 капель  $\text{CHCl}_3$ . Закрывают воронку пробкой и встряхивают 1 мин. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу, содержащую диэтилдитиокарбаминаты  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  в другую делительную воронку.

6. Реэкстракция и обнаружение  $\text{Cd(II)}$ . Для реэкстракции кадмия готовят раствор: к 20 — 30 каплям 1 М  $\text{NaCl}$  добавляют твердый  $\text{NaCl}$  (1/2 шпателя) и 7 — 8 капель 2 М  $\text{HCl}$ . К органической фазе, полученной по п. 5, в делительной воронке добавляют приготовленный раствор и встряхивают 1 — 2 мин. После расслаивания фазы разделяют. В реэкстракте находится кадмий в виде хлоридного комплексного соединения. Диэтилдитиокарбаминаты  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  остаются в органической фазе. Органическая фаза не исследуется.

1) Для обнаружения  $\text{Cd(II)}$  3 — 5 капель реэкстракта переносят в пробирку, добавляют 2 М  $\text{NH}_3$  до рН 5, 5 капель  $\text{CCl}_4$ , каплю раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Закрывают пробирку пробкой и встряхивают 1 мин. В присутствии  $\text{Cd(II)}$  органическая фаза окрашена в красный цвет.

2) Можно обнаружить кадмий реакцией с дифенилкарбазидом: к 5 каплям реэкстракта добавляют 2 М раствор  $\text{NH}_3$  до рН

5 — 6 и 3 капли дифенилкарбазида. В присутствии кадмия образуется фиолетовый осадок.

3) Люминесцентная реакция. Резкстракт (3 — 5 капель) переносят в пробирку, добавляют 2 М раствор аммиака до pH 8 — 10 и 2 — 3 капли 0,01%-ного этанольного раствора реагента на кадмий (тозилхинолин). В присутствии Cd(II) наблюдают желто-зеленую флуоресценцию.

### Работа 3

#### Смесь катионов Cu(II), Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III)

Схема анализа приведена в табл. 3.10.

1. Обнаружение и отделение Cu(II). К 2 — 3 каплям исследуемого раствора в пробирке добавляют 2 — 3 капли 2 М HCl, 1 — 2 капли раствора ДЭДТК и 5 капель CHCl<sub>3</sub>. Закрывают пробирку пробкой и встряхивают 1 мин. В присутствии меди органическая фаза окрашивается в коричнево-желтый цвет.

Если медь присутствует, ее отделяют этой же реакцией. Для этого к 20 — 30 каплям исследуемого раствора в делительной воронке добавляют 20 капель 2 М HCl, несколько капель 1%-ного раствора ДЭДТК до прекращения выделения осадка (~20 капель), 20 — 30 капель CHCl<sub>3</sub> и, закрывая воронку пробкой, встряхивают 2 — 3 мин. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу, и повторяют экстракцию, для чего к водной фазе в той же делительной воронке добавляют 2 — 3 капли раствора ДЭДТК и 10 капель CHCl<sub>3</sub>. Встряхивают 2 — 3 мин и после расслаивания фазы разделяют. Водная фаза содержит катионы Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III).

2. Обнаружение Mn(II). К 5 каплям водной фазы, полученной по п. 1, добавляют 2 М NH<sub>3</sub> по каплям до pH 5 — 6, при этом в растворе возможно появление мути (может не появиться). Добавляют каплю раствора ДЭДТК и 5 капель смеси хлороформа и ацетона. Встряхивают 2 — 3 мин. В присутствии Mn(II) органическая фаза окрашивается в коричневато-фиолетовый цвет.

3. Отделение Zn(II) и Mn(II) от Mg(II) и Al(III). К 20 каплям водной фазы после отделения Cu<sup>2+</sup> (см. п. 1) в делительной воронке добавляют 2 М NH<sub>3</sub> по каплям до pH 5 — 6, добавляют 2 — 3 капли раствора ДЭДТК, 20 капель смеси хлороформ — ацетон и встряхивают 2 — 3 мин. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в другую делительную воронку, а водную фазу — в колбу. Органическая фаза содержит диэтилдитиокарбаминаты Zn(II) и Mn(II), водная — ионы Mg(II) и Al(III).

**Таблица 3.10. Схема анализа катионов меди, цинка, магния, алюминия, марганца**

1. Предварительные испытания: обнаружение ионов $\text{Cu(II)}$ , $\text{Mg(II)}$			
2. Экстракция диэтилдитиокарбаминатов хлороформом из сильноокислых растворов			
Органическая фаза: диэтилдитиокарбаминат меди	Водная фаза: ионы $\text{Zn(II)}$ , $\text{Mg(II)}$ , $\text{Mn(II)}$ , $\text{Al(III)}$		
3. Отделение $\text{Zn(II)}$ и $\text{Mg(II)}$ экстракцией ДЭДТК в хлороформ при pH 5			
Органическая фаза: диэтилдитиокарбаминаты цинка и марганца		Водная фаза: ионы $\text{Mg(II)}$ , $\text{Al(III)}$	
4. Разделение $\text{Zn(II)}$ и $\text{Mn(II)}$ реэкстракцией 1 М раствором $\text{HCl}$		5. Разделение $\text{Al(III)}$ и $\text{Mg(II)}$ экстракцией 8-оксихинолином в $\text{CHCl}_3$ при pH 5	
Органическая фаза: диэтилдитиокарбаминат марганца. Обнаружение $\text{Mn(II)}$	Водная фаза: ионы $\text{Zn(II)}$ . Обнаружение $\text{Zn(II)}$	Органическая фаза: оксихинолинат алюминия. Обнаружение $\text{Al(III)}$	Водная фаза: ионы $\text{Mg(II)}$ . Обнаружение в водном растворе $\text{Mg(II)}$

**4. Разделение  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$ .** К органической фазе, содержащей  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  (п. 3), в делительной воронке добавляют 5 мл 1 М  $\text{HCl}$  для резэкстракции  $\text{Zn(II)}$  и встряхивают 2 — 3 мин. После расслаивания фазы разделяют. Органическая фаза по-прежнему окрашена в коричневато-фиолетовый цвет и содержит диэтилдитиокарбаминат марганца, а резэкстракт — ионы  $\text{Zn(II)}$ .

**5. Обнаружение  $\text{Zn(II)}$ .** К нескольким каплям резэкстракта добавляют 2 М водный раствор  $\text{NH}_3$  до pH 5 — 6, добавляют 5 капель  $\text{CCl}_4$ , каплю раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 2 — 3 мин. В присутствии цинка органическая фаза окрашивается в малиново-красный цвет.

**6. Обнаружение и отделение  $\text{Al(III)}$ .** В полученной водной фазе, содержащей  $\text{Mg(II)}$  и  $\text{Al(III)}$  (п. 3), необходимо прежде всего обнаружить  $\text{Al(III)}$ . Для этого 2 — 3 капли водной фазы переносят в пробирку, проверяют pH, который должен быть равен 5 — 6, добавляют 5 — 6 капель раствора 8-оксихинолина в  $\text{CHCl}_3$ , закрывают пробирку пробкой и встряхивают 1 — 2 мин. В присутствии  $\text{Al(III)}$  в УФ-свете наблюдают желто-зеленую

флуоресценцию. В контрольном опыте люминесценция отсутствует. Если  $\text{Al(III)}$  присутствует, его отделяют от  $\text{Mg(II)}$  этой же реакцией.

Водную фазу помещают в делительную воронку, проверяют рН, который должен быть равен 5 — 6, добавляют 20 капель раствора 8-оксихинолина в  $\text{CHCl}_3$ , встряхивают 2 мин. Органическую фазу сливают, а к водной добавляют еще 10 капель раствора 8-оксихинолина в хлороформе и снова встряхивают 2 — 3 мин. Экстракцию повторяют до отрицательной реакции на  $\text{Al(III)}$  (отсутствие люминесценции органической фазы в УФ-свете). После расслаивания фазы разделяют; в водной фазе обнаруживают  $\text{Mg(II)}$ .

7. Обнаружение  $\text{Mg(II)}$ . Водную фазу (3 — 5 капель) переносят в пробирку, добавляют каплю раствора хинализарина, 2 — 3 капли 2 М  $\text{NaOH}$ . В присутствии  $\text{Mg(II)}$  появляется синяя окраска, отличная от фиолетовой окраски реагента в контрольном опыте, который готовят следующим образом: к 5 каплям воды в пробирке добавляют каплю раствора хинализарина, 2 — 3 капли 2 М  $\text{NaOH}$ .

### 3.3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

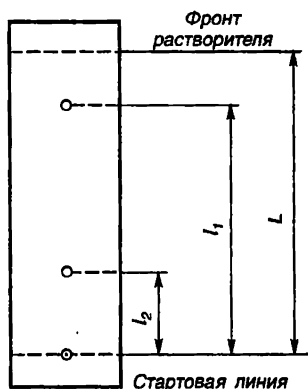
В качественном анализе для разделения и обнаружения катионов и анионов часто используют плоскостную хроматографию (бумажную и тонкослойную) и ионный обмен в колонках. Достоинства плоскостных вариантов хроматографии — простота, экспрессность, наглядность разделения, простота обнаружения хроматографических зон, возможность анализировать микрообъекты (малые количества веществ).

Ионный обмен в колонках используют для отделения катионов от анионов в объектах (смесях) сложного состава. Эта операция облегчает обнаружение как катионов, так и анионов, делает его более надежным, поскольку позволяет обнаруживать анионы в отсутствие тяжелых металлов, а катионы — в отсутствие таких анионов как фосфат, борат, силикат и др.

#### 3.3.1. БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В методе бумажной хроматографии разделение веществ происходит вследствие распределения их между водной фазой, содержащейся в целлюлозе, и любой другой подвижной фазой. В качестве подвижной фазы применяют органические растворители, смешивающиеся или несмешивающиеся с водой, воду или растворы электролитов. Механизм хроматографического разделения на бумаге сложен. В стационарной фазе вещество





может удерживаться не только из-за растворения в адсорбированной бумагой воде, но и адсорбироваться бумагой.

Для оценки хроматографического поведения веществ в определенных условиях используют величину  $R_f$ , которая равна отношению расстояния  $l$ , пройденного веществом, к расстоянию, пройденному растворителем,  $L$ :

$$R_f = \frac{l}{L}$$

Рис. 3.1. Определение  $R_f$

Обычно для расчета  $R_f$  выбирают точку в центре пятна (рис. 3.1). Разделение веществ практически возможно, если  $R_f(I) - R_f(II) \geq 0,1$ .

**Факторы, влияющие на величину  $R_f$ .** Величина  $R_f$  зависит от природы вещества, состава подвижной фазы, типа бумаги, температуры, времени хроматографирования, техники эксперимента.

**Подвижная фаза.** Для разделения неорганических веществ в качестве подвижной фазы часто применяют растворы минеральных кислот в полярных органических растворителях (спирты, простые и сложные эфиры, кетоны и др.). Растворитель для хроматографического разделения неорганических веществ до настоящего времени выбирают эмпирически. Подвижная фаза играет двойную роль — она является подвижным элюирующим компонентом и переводит разделяемые соединения в определенные химические формы с разными коэффициентами распределения. Следует иметь в виду, что добавляемая к растворителям минеральная кислота должна иметь тот же анион, что и анион хроматографируемого соединения, так как иначе может произойти размывание зон.

**Тип бумаги.** Хроматографическая бумага различается по степени гидратации и пористости, поэтому различные сорта бумаги обеспечивают разную скорость движения подвижной фазы. Необходимо учитывать, что скорость движения подвижной фазы в различных направлениях различна, поэтому полосы бумаги следует нарезать вдоль волокна, чтобы направление движения растворителя совпадало с направлением волокна. Скорость движения растворителя зависит при данной температуре от плотности и толщины бумаги и увеличивается с уменьшением плотности растворителя.

**Температура.** Для большинства веществ большим температурам соответствуют большие значения  $R_f$ . Это обусловлено увеличением скорости протекания подвижной фазы через бумагу из-за уменьшения вязкости растворителя. При этом может наблюдаться размывание зон.

**Время хроматографирования** неодинаково влияет на  $R_f$  различных веществ в разных системах растворителей. Так, в смеси ацетона с HCl (88:12) величины  $R_f$  для комплексных соединений железа, никеля и цинка не зависят от времени хроматографирования; для марганца возрастают незначительно, а для кобальта и меди различия в величинах  $R_f$  при увеличении времени хроматографирования велики.

Для системы бутанол — 3 М HCl различия в величинах  $R_f$  для всех названных соединений незначительны при изменении времени хроматографирования.

**Техника эксперимента.** Бумажные хроматограммы можно получать путем восходящего, нисходящего, горизонтального или радиального движения растворителя. При восходящей хроматографии подвижная фаза движется снизу вверх; движение жидкости обусловлено капиллярными силами. При нисходящей хроматографии подвижная фаза, содержащаяся в верхней части камеры, под действием гравитационных сил движется вниз по бумаге. Проведение этого метода связано с применением специальной аппаратуры.

В горизонтальной или радиальной хроматографии растворитель подводится к центру бумажного диска, куда нанесена капля анализируемого раствора. Кольца на хроматограмме имеют форму эллипсов, так как скорость всасывания растворителя зависит от направления волокон бумаги.

Проявление хроматограммы можно провести в двух измерениях (двумерная хроматограмма). Наибольший эффект достигается применением двух подвижных фаз, последовательно проходящих через бумагу в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

**Оформление практических работ.** При разделении и обнаружении катионов в рабочем журнале следует записать условия хроматографирования: растворитель, способ подведения растворителя, время хроматографирования, проявители. После проявления нужно измерить величины  $R_f$  и записать их в журнал, а хроматограмму наклеить. Следует помнить, что окраска зон, полученных при помощи летучих реагентов ( $\text{NH}_3$ , ацетон), со временем исчезает. Поэтому рекомендуется такие зоны раскрасить цветными карандашами.

## Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии

Восходящую хроматографию наиболее часто применяют для разделения катионов. Преимуществом этого метода является простота аппаратуры; введение подвижной фазы осуществляется простым погружением полосы бумаги в сосуд с подвижной фазой. Наиболее полного разделения веществ достигают, если их  $R_f$  значительно различаются. Максимальная длина хроматограмм обычно 30 см. Этот метод с успехом используют для разделения и обнаружения катионов в следующих смесях:

1. Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II);
2. Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II);
3. Cr(III), Ni(II), Co(II), Zn(II);
4. Al(III), Mn(II), Pb(II), Bi(III);
5. Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd(II);
6. Ni(II), Co(II), Pb(II), Zn(II);
7. Al(III), Mn(II), Co(II), Bi(III);
8. Cr(III), Al(III), Cu(II), Bi(III).

Для определения положения каждого компонента на хроматограмме необходимо знать величины  $R_f$ . Для системы растворителей HCl — ацетон (8 об. % конц. HCl, 5% воды, 87% ацетона) величины  $R_f$  приведены в табл. 3.12.

**Аппаратура.** Разделение проводят в закрытых камерах, так как необходимо избегать испарения растворителя с полосы бумаги. Можно использовать цилиндр с притертой крышечкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной 20 см.

Систему растворителей (HCl — ацетон) заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя.

**Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги.** На расстоянии 2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. Из капилляра в середине этой линии наносят каплю исследуемого раствора или раствора с осадком. При этом не следует раствор капать, а необходимо прижать

капилляр к бумаге, т. е. наносить раствор так, чтобы капля не расплывалась (чем меньше ее размер, тем более четкой будет хроматограмма). Диаметр пятна обычно составляет 2 — 3 мм. Пятно обводят карандашом и высушивают над песочной баней. Эту операцию повторяют 2 — 3 раза.

Таблица 3.12. Величины  $R_f$  некоторых катионов

Катион	$R_f$	Катион	$R_f$
Cr(III)	0,023	Cu(II)	0,7
Ni(II)	0,13	Zn(II)	0,94
Al(III)	0,15	Cd(II)	1,0
Mn(II)	0,25	Bi(III)	1,0
Co(II)	0,54	Fe(III)	1,0
Pb(II)	0,70		

**Получение хроматограммы.** Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей исследуемого раствора опускают цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. *Пятно не должно погружаться в растворитель.* Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Время хроматографирования составляет 1,5 — 2 ч. Процесс прекращают после того как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску над песочной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя  $L$ . Затем по табличным  $R_f$  и экспериментально найденной величине  $L$  вычисляют  $l$  — высоту подъема зоны каждого катиона из заданной смеси.

**Обнаружение катионов.** Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов-проявителей (табл. 3.13).

Таблица 3.13. Реагенты для обнаружения катионов на хроматограмме

Катион	Реагенты	Цвет зоны
Ni(II)	Диметилглиоксим, пары аммиака	Красный
Mn(II)	Бензидин, 2 М раствор NaOH	Синий
Co(II)	Тiocианат калия, насыщенный раствор	Синий
Cu(II)	Гексацианоферрат (II) калия	Буро-красный
Pb(II)	Иодид калия	Желтый
Zn(II)	Дитизон в $CCl_4$	Красный

Катион	Реагенты	Цвет зоны
Cd(II)	Сульфид натрия	Желтый
Fe(III)	Гексацианоферрат (II) калия	Синий
Bi(III)	Смесь 8-оксихинолина и иодида калия	Оранжевый
Cr(III)	2 М раствор NaOH, 3%-ный раствор $H_2O_2$ , бензидин	Синий
Al(III)	Ализарин, пары аммиака	Розовый

Капилляром с реагентом для обнаружения катиона прикасаются только к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе. При обнаружении ионов марганца, кобальта и хрома необходимо соблюдать следующие условия.

**Обнаружение марганца.** Соответствующий участок хроматограммы обрабатывают 2 М раствором NaOH, образующийся  $Mn(OH)_2$  быстро окисляется кислородом воздуха или  $H_2O_2$  до  $MnO(OH)_2$ ; затем действуют каплей раствора бензидина;  $MnO(OH)_2$  окисляет бензидин, и пятно синее.

**Обнаружение кобальта.** При выполнении реакции на кобальт следует учитывать, что комплекс  $Co(SCN)_4^{2-}$  неустойчив, поэтому рекомендуется вводить большой избыток тиоцианата. Для проявления зоны, содержащей кобальт, на определенный участок хроматографической полоски наносят каплю насыщенного раствора  $NH_4NCS$  и каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

**Обнаружение хрома.** Окисляют хром (III) в хром (VI). Для этого готовят в пробирке окислительную смесь: к капле 2 М NaOH прибавляют каплю 3%-ного раствора  $H_2O_2$ . Каплю смеси наносят на участок хроматограммы, соответствующий размещению зоны хрома, и прибавляют каплю раствора бензидина. В присутствии хрома пятно синее.

## Работа 5

### Разделение и идентификация фенолов

Разделение выполняют методом одномерной восходящей хроматографии. В качестве подвижной фазы используют смесь изоамиловый спирт — ксилол — вода — ледяная уксусная кислота (30 : 70 : 50 : 40). Предварительно несколько часов насыщают атмосферу камеры парами водного слоя смеси этих растворителей. В качестве проявителя используют раствор диазотирован-

ной сульфаниловой кислоты и 0,5 М этанольный раствор КОН. Готовят 1%-ные водные растворы фенолов.

На стартовую линию наносят примерно 20 мкл одного раствора фенола (или их смеси) и хроматографируют в органическом слое вышеуказанной смеси растворителей ( $L=10$  см). Затем бумажную полоску вынимают из камеры, высушивают и опрыскивают раствором диазотированной сульфаниловой кислоты и после этого 0,5 М этанольным раствором КОН. В табл. 3.14 приведены величины  $R_f$  и окраска пятен при проявлении фенолов. По этим параметрам идентифицируют фенолы в смеси. Хроматограмму вклеивают в лабораторный журнал.

Таблица 3.14. Величины  $R_f$  и окраска пятен фенолов на хроматограмме

Соединение	$R_f$	Окраска пятен
Фенол	0,96	Желтая
Пирокатехин	0,70	Розовая
Резорцин	0,58	Желтая
Гидрохинон	0,45	Коричневая
Пирогаллол	0,30	Желтая
Гидроксигидрохинон	0,11	Красно-коричневая

*Приготовление раствора диазосоединения из сульфаниловой кислоты.* К раствору 0,5 г сульфаниловой кислоты в 100 мл 1 М HCl приливают 100 мл 0,5%-ного раствора нитрата калия. Через 5 мин раствор готов к употреблению.

## Работа 6

### Разделение и обнаружение катионов методом радиальной хроматографии

Радиальная хроматография — разновидность одномерной бумажной хроматографии. Особенностью ее является горизонтальное продвижение фронта растворителя. Растворитель подводится к центру бумажного диска, куда нанесена капля анализируемого раствора. В зависимости от способа подведения растворителя различают хроматограммы с «хвостиком» и с «фитильком». Как и в случае одномерной восходящей хроматограммы, скорость продвижения вещества по бумаге можно охарактеризовать величиной  $R_f$ , которая в данном случае определяется как отношение расстояний, пройденных веществом и растворителем от центра бумажного диска по радиусу.

Преимущества радиальной хроматографии: 1) можно обнаружить группу ионов на одной хроматограмме; 2) для обнаружения

каждого иона можно использовать несколько реагентов; 3) не обязательно знать величины  $R_f$ .

Метод радиальной хроматографии использован для разделения смеси катионов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ . Ниже приведены величины  $R_f$  катионов для системы растворителей  $\text{HCl}$  — ацетон (12,5 об.% 2 М  $\text{HCl}$ , 87,5% ацетона):

Катион .....	$\text{Ni(II)}$	$\text{Co(II)}$	$\text{Cu(II)}$	$\text{Cd(II)}$	$\text{Hg(II)}$
$R_f$ .....	0,20	0,25	0,70	0,86	1,00

Величина  $R_f$  мало зависит от концентрации  $\text{HCl}$ . Исключение составляет кобальт, величина  $R_f$  которого колеблется от 0,25 до 0,74 при изменении концентрации  $\text{HCl}$  от 2 М до 6 М. Этот метод рекомендуется для обнаружения катионов VI группы, полученной в ходе анализа по кислотно-щелочной схеме катионов.

**Аппаратура.** Радиальную хроматограмму получают в камере, состоящей из двух крышек или двух оснований чашек Петри равного диаметра, между которыми помещают бумажный диск несколько большего диаметра (6,5 см или 5,5 см в зависимости от размера камеры) (рис. 3.2). В нижнюю часть камеры наливают смесь (7:1) ацетона и 2 М  $\text{HCl}$ .

При хроматографировании с «хвостиком» вырезают по радиусу бумажного диска полоску шириной 2 — 3 мм, загибают ее перпендикулярно диску и опускают в растворитель.

Для получения хроматограмм с «фитильком» пришивают одним — двумя стежками к центру диска бумажный жгутик из полоски бумаги шириной 4 — 5 мм.

**Нанесение образца на бумажный диск.** В центр бумажного диска с «хвостиком» или «фитильком» наносят каплю анализируемого раствора и подсушивают получившееся пятно над песочной баней. Если концентрация ионов в растворе мала, наносят на высушенное пятно еще одну каплю анализируемого раствора и снова подсушивают.

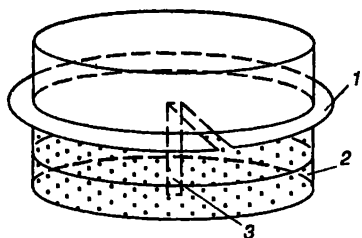


Рис. 3.2. Прибор для получения радиальной хроматограммы:

1 — бумажный диск; 2 — растворитель;  
3 — хвостик

**Получение хроматограммы.** Помещают диск в камеру, опустив «хвостик» или «фитилек» в растворитель. Время хроматографирования при подведении растворителя через «хвостик» — 2 ч; с «фитильком» — 30 мин. Высушивают бумажный диск над песочной баней. Разделяемые ионы располагаются вокруг центра диска кольцами разного диаметра.

**Обнаружение катионов.** Для обнаружения катионов используют следующие реагенты:  $KSCN$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $Na_2S$ , бензидин, диметилглиоксим, дифенилкарбазид. При проявлении хроматограммы проводят капилляром с соответствующим реагентом из центра диска по радиусу. Можно разрезать диск на секторы и обработать каждый сектор одним реагентом.

Обратите внимание, что при обработке раствором  $Na_2S$  кадмий проявляется в виде узкой черной, а не желтой полосы, по-видимому, вследствие соосаждения примесей сульфидов других катионов. В отсутствие кадмия полоска не проявляется. Кроме того, подтверждением присутствия кадмия служат голубая полоска в секторе, обработанном раствором  $K_4Fe(CN)_6$ , и оранжевая полоска в секторе, обработанном  $KSCN$ , на концентрическом кольце кадмия.

Ион ртути (II) проявляется на фронте растворителя при обработке дифенилкарбазидом в виде слабой узкой фиолетовой полоски. Ион меди обнаруживают по размытой красно-бурой полосе, проявляющейся при обработке раствором  $K_4Fe(CN)_6$ . Подтверждением присутствия меди являются голубая полоса аммиаката меди, черная полоска сульфида меди или две узкие полоски при обработке дифенилкарбазидом на концентрическом кольце меди. Хроматограмма изображена на рис. 3.3.

**Примечание.** При выполнении анализа смеси катионов по кислотно-щелочной схеме в центр бумажного диска наносят аммиачный раствор катионов VI группы. Раствор наносят 2 — 3

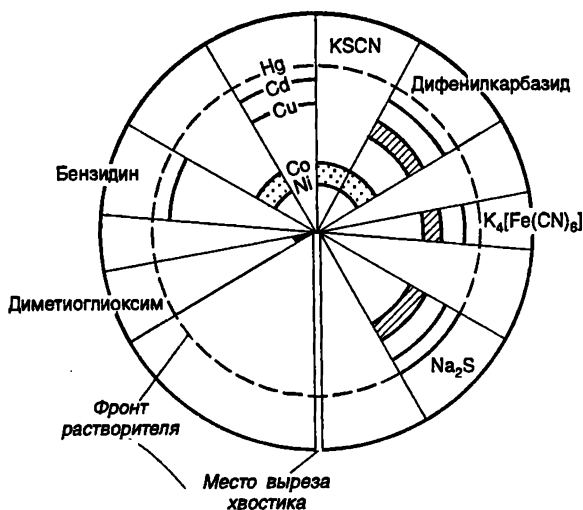


Рис. 3.3. Радиальная хроматограмма



раза, поскольку концентрация его может оказаться недостаточной для обнаружения катионов указанными реагентами.

## Работа 7

### Разделение и идентификация аминокислот

Разделение аминокислот выполняют методом одномерной восходящей бумажной хроматографии. Техника выполнения эксперимента детально описана в работе 4. В качестве подвижной фазы используют смесь изопропанол — вода (70:30), в качестве проявителя 0,2%-ный раствор нингидрина в ацетоне. Используют растворы аминокислот в подвижной фазе (0,9 — 1,0 мг/мл).

На стартовую линию капилляром наносят раствор смеси аминокислот, диаметр пятна не должен превышать 5 мм. Нанесение образца повторяют 2 — 3 раза, предварительно подсушивая пятно. Хроматографирование прекращают, когда фронт растворителя пройдет 8 — 10 см. Хроматограмму вынимают из камеры, высушивают над электроплитой или в сушильном шкафу, проявляют, опрыскивая раствором нингидрина из пульверизатора, и вновь высушивают до появления окрашенных зон. Рассчитывают величины  $R_f$  для каждого пятна. Затем по величинам  $R_f$  и окраске пятен идентифицируют состав анализируемой смеси, используя данные табл. 3.15. Хроматограмму вклеивают в лабораторный журнал.

Таблица 3.15. Величины  $R_f$  и окраска пятен аминокислот на хроматограмме

Аминокислота	$R_f$	Окраска
Лизин	0,10	Красно-фиолетовая
Глицин	0,35	Фиолетовая
Пролин	0,53	Желто-синяя
Валин	0,66	Фиолетовая
Лейцин	0,81	»

### 3.3.2. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Тонкослойная хроматография (ТСХ) отличается тем, что тонкий слой сорбента прочно связан с подложкой из стекла, пластмассы, алюминиевой фольги. Подвижная фаза и компоненты анализируемой смеси с различными скоростями перемещаются по тонкому (0,1 — 0,5 мм) слою сорбента в одном направлении под действием капиллярных сил. При этом компоненты смеси

разделяются и располагаются отдельными зонами в соответствии с коэффициентами распределения в данной хроматографической системе. Промышленность выпускает готовые пластинки для ТСХ с уже нанесенным и закрепленным (при помощи гипса) слоем сорбента (мелкодисперсные силикагель, целлюлоза, оксид алюминия, полиамид, ионообменники и др.). Подвижными фазами служат смеси органических растворителей, водных растворов кислот, солей, комплексообразующих веществ и др. В зависимости от природы хроматографической системы сорбент — элюент одновременно реализуется несколько механизмов разделения. Положение зон на хроматограмме, как и в бумажной хроматографии, характеризуется величинами  $R_f$  (с. 156), зависящими от коэффициентов распределения (адсорбции) компонента и соотношения объемов подвижной и неподвижной фаз. На разделение в ТСХ влияют состав и свойства подвижной фазы, природа, дисперсность и пористость сорбента, размеры и толщина слоя сорбента, а также температура, влажность, размеры камеры. Важно, чтобы растворители обеспечивали  $R_f$  компонентов между 0,25 и 0,75 (более высокие значения  $R_f$  приводят к размыванию пятна), кроме того, используя тонкоизмельченные сорбенты, можно получать более компактные зоны за меньшее время. Таким образом; для получения воспроизводимых результатов условия опыта стандартизуют, в этом случае можно определять  $R_f$  с относительным стандартным отклонением, равным 0,03. Поскольку в стандартных условиях  $R_f$  постоянны для данного вещества (как и в бумажной хроматографии), их используют для идентификации компонентов в смеси. Чаще всего метод ТСХ применяют в органической химии для разделения, определения степени очистки и идентификации аминокислот, липидов, пептидов, углеводов, лекарственных препаратов и др. Однако возможно определение и идентификация катионов практически всех групп элементов, многих анионов, некоторых элементов в разновалентных состояниях. Широкие возможности метода ТСХ связаны не только с варьированием сорбента, но также как и в бумажной хроматографии, с различными способами осуществления хроматографического процесса — восходящий, нисходящий, круговой, повторное элюирование, градиентное элюирование, наложение электрического поля и др.

По технике выполнения хроматографирования ТСХ аналогична бумажной хроматографии. Пластинки с закрепленным слоем устанавливают вертикально в камеру для хроматографирования и подвижная фаза поднимается по слою сорбента за счет капиллярных сил. Техника нанесения проб, развития и обработки хроматограмм, проявление невидимых зон подробно описаны в § 3.3.1.

# Разделение и обнаружение катионов Hg(II), Cd(II), Bi(III), Pb(II), Cu(II) методом одномерной восходящей ТСХ

**Аппаратура.** Разделительная камера представляет собой соответствующий размеру пластинки с тонким слоем (силуфол) сосуд, например, обычный кристаллизатор с плоским дном. Высота камеры при размере пластинки 20×20 см примерно 25 см. Пластинку поддерживают в вертикальном положении при помощи подставки — стеклянной палочки. На задней стенке камеры прикрепляют смоченную растворителем (подвижной фазой) полоску фильтровальной бумаги, доходящую до дна камеры, для лучшего насыщения камеры парами растворителя. Сверху камеру закрывают припшлифованной крышкой или стеклом.

Состав подвижной фазы: 100 мл н-бутанола, 20 мл 1,5 М HCl и 0,5 мл ацетилацетона, который способствует лучшему формированию пятен, уменьшению «хвостов».

**Нанесение образца на пластинку.** На пластинке с готовым слоем сорбента (силуфол) острой иглой проводят стартовую линию на расстоянии 2 см от нижнего края. На стартовую линию наносят тонким капилляром (2 мкл) пробу исследуемого раствора и пробы индивидуальных компонентов, входящих в состав смеси (метки, стандарты): по 2 мкл 0,1 М растворов Hg(II), Cd(II), Bi(III), Pb(II), Cu(II). Расстояние между каплями должно быть не менее 1 см. Для надежности идентификации компонентов капли подсушивают.

**Получение хроматограммы.** Пластинку вертикально помещают в камеру для хроматографирования. Нижний край ее погружают в растворитель не более, чем на 5 мм. Хроматографирование продолжают 1,5 — 2 ч. После этого пластинку вынимают, отмечают линию фронта, тщательно подсушивают над песочной баней.

**Обнаружение катионов.** Для обнаружения пятен хроматограмму вначале опрыскивают 2%-ным раствором KI, высушивают, держат над парами конц. аммиака, затем обрабатывают 10%-ным (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Появление характерной окраски пятен подтверждает наличие катиона в исследуемой смеси (табл. 1). Место обнаружения пятна отмечают и рассчитывают R<sub>f</sub>. Пятна на хроматограмме располагаются по уменьшению R<sub>f</sub> в следующем ряду: Hg(II) > Bi(III) > Cd(II) > Pb(II) > Cu(II).

Таблица 3.16. Окраска пятен на хроматограмме

Катион	Проявитель	Окраска пятна
Hg(II)	KI	Красная
Hg(II)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Коричново-черная
Bi(III)	KI	Желто-коричневая
Bi(III)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Коричнево-черная
Cd(II)	KI	Бесцветная
Cd(II)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Желтая
Pb(II)	KI	»
Pb(II)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Коричневая
Cu(II)	KI	»
Cu(II)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Темно-коричневая

## Работа 9

### Разделение галогенидов методом одномерной восходящей ТСХ

Работу выполняют аналогично предыдущей. Состав подвижной фазы: 65 мл ацетона, 20 мл *n*-бутанола, 10 мл конц. аммиака, 5 мл дистиллированной воды.

На готовую пластинку (силуфол) наносят пробу (объемы проб 5 мкл) анализируемой смеси галогенид-ионов (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) и одновременно растворы сравнения этих же анионов (по 5 мкл 1 М растворов NaF, NaCl, KBr, KI). Анионы продвигаются по пластинке в виде аммонийных солей, катионы щелочных металлов остаются на старте. Для обнаружения пятен (после развития хроматограммы и высушивания пластинки) хроматограмму опрыскивают 0,1%-ным раствором бромкрезолшурпурного в этаноле, к которому добавлена 1 капля аммиака или 1%-ным раствором аммиачного раствора нитрата серебра и 0,1%-ным раствором флуоресцеина в этаноле. В первом случае аммонийные соли дают желтые пятна, а ионы щелочных металлов — ярко-синие (на старте). Во втором случае обнаружение ведут в УФ-свете. Для обнаружения фторид-ионов пластинку опрыскивают 0,1%-ным раствором циркониевоалizarинового лака. При этом наблюдается исчезновение красного окрашивания лака.

Рассчитывают  $R_f$  анионов, как описано ранее;  $R_f$  анионов уменьшаются в ряду: F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>.

### Разделение смеси ферроцена и ацетилферроцена и их идентификация методом ТСХ

Для разделения смеси ферроцена и ацетилферроцена используют хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия «для хроматографии» (степень активности не ниже III). Растворяют 0,1 — 0,2 г смеси ферроцена и ацетилферроцена в 8 — 10 мл петролейного эфира и выливают в колонку. По мере прохождения раствора по колонке появляется желто-оранжевая зона ферроцена, которая полностью отделяется от более темного основного слоя. Осторожно добавляя петролейный эфир по 2 — 3 мл, ферроцен элюируют в приемник. (Новую порцию подвижной фазы добавляют только после того как уровень раствора в колонке опускается практически до верхнего уровня адсорбента!) Когда элюент становится бесцветным, добавление петролейного эфира прекращают и заменяют приемник. Ацетилферроцен элюируют в этот приемник диэтиловым эфиром. Основную массу растворителей из обоих растворов отгоняют на ротаторном испарителе.

На пластинке «силуфол» размером 20 × 40 мм проводят иглой черту на расстоянии 5 мм от короткой стороны, наносят на черту тонкими капиллярами три капли: первая — раствор смеси ферроцена и ацетилферроцена в петролейном эфире; вторая — раствор чистого ферроцена в петролейном эфире; третья — раствор чистого ацетилферроцена в диэтиловом эфире (последние два раствора получены при препаративном разделении соединений на колонке с оксидом алюминия). Диаметр цветных пятен на пластинке должен быть не более 2 мм, расстояние между пятнами 5 мм. Пластинку с нанесенными растворами помещают в стакан (25 — 30 мл), в который налита смесь петролейного и диэтилового эфира (1 : 1) на высоту не более 3 мм. Закрывают стакан часовым стеклом и следят за прохождением фронта растворителя.

После того как растворитель поднимется почти до верха пластинки, ее вынимают, отмечают иглой положение фронта растворителя. Измеряют длину пробега пятен ( $l$ ) и фронта растворителя ( $L$ ), рассчитывают  $R_f$ . Убеждаются в том, что препаративное разделение на колонке прошло хорошо: имеется только одно пятно в чистых образцах ферроцена и ацетилферроцена. Пятна на хроматограмме обводят иглой, пластинку вклеивают в лабораторный журнал.

## Работа 11

### Разделение и идентификация глицерина, этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля

Для разделения используют пластинки с силикагелем G. В качестве подвижной фазы используют смесь хлороформа, ацетона и 5 М водного раствора аммиака (10:80:10). На пластинку наносят раствор, содержащий приблизительно 5% трехатомного и 10% двухатомного спиртов, диаметр пятен на старте около 2 мм. Для проявления хроматограмму опрыскивают аммиачным раствором нитрата серебра, который готовят смешением 9 объемов 5%-ного раствора нитрата серебра и 1 объема 25%-ного раствора аммиака, и сушат 15 — 20 мин при 100 °С. Многоатомные спирты, содержащие не менее двух свободных гидроксильных групп, дают темно-коричневые или коричнево-черные пятна на желто-коричневом фоне.

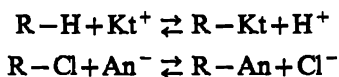
Спирт .....	Глицерин	Этиленгликоль	1,2-Пропилен- гликоль
$R_f$ .....	0,35	0,70	0,85

### 3.3.3. ИОННЫЙ ОБМЕН

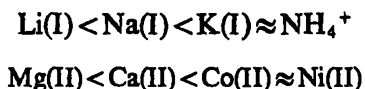
Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака. Между катионообменником и раствором происходит обмен катионов, между анионообменником и раствором — обмен анионов. К природным ионообменникам относятся глины и цеолиты. Синтетические ионообменники представляют собой высокомолекулярные материалы. Почти все они имеют в качестве основы матрицу из сшитого полистирола. В качестве сшивающего реагента обычно применяют дивинилбензол (ДВБ). В матрице закреплены ионогенные группы — у катионообменников кислотного характера ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ), у анионообменников основного характера ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$ ,  $\equiv\text{NH}^+$  и др.).

Свойства ионообменника зависят от трех основных факторов: природы ионогенных групп; степени сшивания, характеризуемой процентом ДВБ; числа фиксированных ионов на 1 г ионообменника в данной ионной форме.

Если матрицу с фиксированным ионом обозначить R, обратимый процесс обмена противоионов на ионы раствора можно записать в виде реакций



Экспериментально установлено, что для ионов одинакового заряда разная сорбция обусловлена размером гидратированного иона, например:



Ионообменник преимущественно сорбирует ион с наибольшим зарядом, если раствор разбавлен, и с наименьшим зарядом, если раствор имеет высокую концентрацию.

Современные представления о ионообменной селективности заключаются в следующем. Ионообменник рассматривают как концентрированный раствор электролита. От обычного концентрированного водного раствора он отличается тем, что ионы одного типа неподвижно закреплены на матрице ионообменника, и матрица изменяет структуру воды внутри ионообменника. Селективность ионного обмена определяется относительным сродством обменивающихся ионов к каждой фазе — ионообменника и раствора. Сильное взаимодействие одного из ионов с фиксированными группами ионообменника не гарантирует высокой селективности ионообменника по отношению к этому иону, потому что данный ион может столь же сильно взаимодействовать с ионами или молекулами воды в растворе.

Например, если из двух ионов А и Б ион А гидратирован сильнее, чем ион Б, значит ион А при прочих равных условиях будет находиться в водной фазе, где имеется больше «свободных» молекул воды для его гидратации, чем в концентрированной фазе ионообменника. Значит, ион Б переходит в фазу ионообменника не потому, что он обладает каким-то особым сродством к этой фазе, а потому, что склонность иона А к гидратации выражена сильнее. Если к тому же ион А сильнее, чем ион Б, взаимодействует с ионами в растворе, селективность ионообменника по отношению к иону Б будет еще больше. При этом селективность определяется комплексообразованием иона А в растворе, а не взаимодействием иона Б с ионообменником. Если противоионы неодинаково взаимодействуют с фиксированными группами ионообменника, т. е. ион А взаимодействует с ними сильнее, то селективность ионообменника к иону Б понизится. При этом даже возможно обращение порядка селективности ионов А и Б: если различие в силе взаимодействия ионов А и Б с ионообменником столь велико, что перекроет большую

склонность иона А к гидратации в фазе раствора, то ионообменник уже будет проявлять селективность по отношению к иону А.

Таким образом, селективность ионообменников определяется рядом конкурирующих реакций обменивающихся противоионов — их взаимодействием с фиксированными ионами ионообменника, ионами в растворе и молекулами растворителя в обеих фазах.

Явление селективности ионообменников можно использовать в качественном анализе — для разделения и обнаружения окрашенных катионов в растворе; для отделения мешающих анализу анионов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.), для отделения катионов тяжелых металлов от анионов для определения анионов в растворе. Наиболее часто ионообменное разделение используют для решения двух последних задач.

## Работа 12

### Отделение анионов от катионов с помощью катионообменников

Сущность метода разделения анионов и катионов состоит в следующем: исследуемый раствор пропускают через колонку с катионообменником в Н-форме (например КУ 2 × 8), при этом катионы сорбируются, а анионы остаются в растворе. После промывания колонки водой элюируют катионы 4 М НСl.

Этот метод можно использовать для удаления фосфат-ионов и других анионов, мешающих селективному обнаружению и разделению катионов по кислотно-щелочной схеме анализа. Кроме того, так как после сорбции катионов в элюате отсутствуют ионы тяжелых металлов, это позволяет проводить обнаружение анионов в растворе.

При проведении работы нужно принимать во внимание следующее.

1. Процесс обмена обратим  $\text{R}-\text{H} + \text{Kt}^{m+} \rightleftharpoons \text{R}_m\text{Kt} + m\text{H}^+$ , поэтому значение рН исходного раствора имеет решающее значение. Если у исследуемого раствора очень высокая кислотность, катионы могут остаться в растворе, поэтому раствор должен иметь максимальное значение рН, но не содержать осадка. Для этого рекомендуется перед пропусканьем раствора через катионообменник растворить осадок в минимальном количестве 2 М НСl. Если раствор сильноокислый, к нему следует добавить раствор  $\text{NH}_3$  до появления слабой мути, растворить ее в нескольких каплях 2 М НСl. Если в растворе находится нерастворимый в кислотах осадок сульфатов, необходимо предварительно доосадить и отделить сульфаты.



2. Большее значение имеет контакт катионообменника с раствором. Для полного контакта нужно, чтобы уровень жидкости в колонке был не ниже уровня катионообменника.

3. Исследуемый раствор и элюент, а также воду следует прибавлять в колонку небольшими порциями, спуская каждый раз уровень жидкости до уровня катионообменника.

4. После каждого процесса разделения катионообменник регенерируют, т. е. полностью отмывают от катионов 2 М  $\text{HCl}$  и затем водой до отрицательной реакции на хлорид-ион.

Выполнение работы. В колонку загружают катионообменник с помощью воды так, чтобы он полностью был покрыт водой. В исследуемом растворе создают нужную кислотность (см. выше), разбавляют раствор водой до объема 30 мл и пропускают через катионообменник со скоростью 1 — 2 капли в секунду. В вытекающем из колонки растворе (элюате) проверяют полноту сорбции катионов. Для этого к 1 — 2 мл элюата добавляют насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Если катионы сорбировались не полностью (в растворе появляется муть), то снова создают нужную кислотность и еще раз пропускают раствор через колонку. Затем промывают катионообменник водой до полного удаления анионов (до pH 5 элюата). Элюат собирают в стакан, упаривают до объема 5 — 10 мл и обнаруживают анионы.

Элюирование катионов проводят 5 — 10 мл 4 М  $\text{HCl}$ , пропуская ее со скоростью 1 — 2 капли в секунду. Элюат упаривают до объема 5 мл и обнаруживают катионы. Если катионы в полученном растворе обнаруживаются нечетко, полезно еще раз пропустить  $\text{HCl}$  через катионообменник.

## Глава 4

### АНАЛИЗ КОНКРЕТНЫХ ОБЪЕКТОВ

Перед выполнением анализа полезно рассмотреть образец под микроскопом, обращая внимание на цвет и форму отдельных частиц. Иногда это позволяет получить предварительные данные об однородности образца и о числе компонентов в нем.

Закончив визуальное исследование, приступают к подготовке образца к анализу. Твердые вещества измельчают растиранием в агатовой или в фарфоровой ступке, так как измельченное вещество легче растворяется. Кроме того, если анализируемый объект представляет собой смесь веществ или природный объект (минерал, руда), при измельчении достигают равномерного смешения всех составных частей объекта. Кусок сплава с помощью напильника или сверла превращают в стружки или опилки. Измельченный образец делят на три (в случае сплавов или метал-

лов — на две) части. Одну из них используют для предварительных испытаний и остаток сохраняют на случай повторения анализа. В остальных частях обнаруживают катионы и анионы.

Какое количество образца нужно взять для выполнения анализа? Нельзя брать слишком много вещества, так как это может привести к получению искаженной информации о способности образца растворяться в том или ином растворителе. Не следует брать и слишком мало анализируемого образца, так как в этом случае некоторые ионы сложно обнаружить. Оптимальной является навеска порядка 25 мг, если после растворения образца объем раствора доводят приблизительно до 1 мл.

#### 4.1. АНАЛИЗ ИСКУССТВЕННОЙ СМЕСИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ (СОЛЕЙ ИЛИ ОКСИДОВ)

**Предварительные испытания.** 1) Обнаружение катионов, способных окрашивать пламя. Небольшое количество анализируемой смеси помещают на предметное стекло или в пробирку, смачивают концентрированной HCl, на тщательно очищенной нихромовой проволочке вносят в пламя горелки и наблюдают окраску пламени (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Окрашивание пламени горелки

Окраска	Могут присутствовать
Желтая, исчезающая при рассматривании пламени через синее стекло	Na
Фиолетовая или пурпурная при рассматривании пламени через синее стекло	K
Буро-красная	Ca
Карминовая	Sr
Желто-зеленая	Ba*
Зеленовато-голубая	Cu, Pb

\* Если пламя горелки окрасилось в зеленый цвет, вывод о присутствии бария можно сделать лишь при отсутствии солей меди, борной кислоты и ее солей.

2) Обнаружение анионов, способных при действии кислот образовывать летучие продукты. При действии кислоты на анализируемую смесь твердых веществ в зависимости от природы и концентрации кислоты могут выделяться:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  (2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ );  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (2 M  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{NO}_2$  (концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );

Если при обработке анализируемой смеси кислотой замечено выделение газа, для его идентификации следует воспользоваться характерными реакциями обнаружения анионов.

3) Обнаружение окислителей. При наличии в смеси окислителей, например,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , и галогенид-ионов при обработке сильными кислотами будет наблюдаться выделение  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ .

4) Обнаружение некоторых ионов. Непосредственно из смеси полезно обнаружить следующие ионы: ион аммония по реакции выделения аммиака в газовой камере, борат-ион по реакции образования борноэтилового эфира, ацетат-ион по реакции с твердым гидросульфатом калия.

**Растворение анализируемого образца.** Чтобы ответить на вопрос, из каких же соединений состоит анализируемая смесь, не следует пытаться найти такой растворитель, который бы полностью растворил данный образец. Рекомендуется воспользоваться *методом отдельных вытяжек*, т. е. провести последовательную обработку анализируемого объекта водой 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2 М  $\text{HCl}$ , концентрированной  $\text{HNO}_3$ . В отдельных случаях нерастворимый в  $\text{HNO}_3$  остаток можно обработать концентрированным  $\text{NH}_3$ , концентрированной щелочью, насыщенным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Приготовление вытяжек — ответственная операция, от которой во многом зависит успех дальнейшей работы и правильность истолкования полученных результатов. Следует очень внимательно наблюдать за изменениями при использовании указанных реагентов и не торопиться перейти к следующему, прежде чем окончательно не убедились, что в предыдущем образце не растворяется или растворение какой-то составной части закончилось.

Каждую из вытяжек исследуют отдельно, за исключением полученных при действии 2 М и концентрированной  $\text{HCl}$ , которые, как правило, объединяют. Общая схема анализа вытяжек: проводят дробное обнаружение катионов характерными реакциями, затем с помощью групповых реагентов обнаруживают отдельные группы катионов и разделяют на группы по кислотно-щелочной схеме. После разделения из полученных осадков или растворов обнаруживают те катионы, которые нельзя обнаружить дробным методом. Попутно проверяют присутствие катионов, обнаруженных дробным методом. Целесообразно использовать метод хроматографии на бумаге. Остановимся на описании отдельных вытяжек.

**Водная вытяжка.** Небольшое количество анализируемой смеси обрабатывают водой при нагревании и перемешивании. Если полного растворения не произошло, отделяют осадок центрифугированием, а 2 — 3 капли прозрачного центрифугата выпаривают досуха на предметном стекле и сравнивают количество сухого остатка с остатком после выпаривания 2 — 3 капель дистиллированной воды. Надежными признаками частичного

растворения смеси в воде является также появление окрашивания водного раствора и изменение pH по сравнению с pH воды.

Если анализируемая смесь полностью растворяется в воде, то, взяв уже необходимое количество образца, растворяют его в 25 — 30 каплях воды при нагревании. В случае частичного растворения анализируемой смеси в воде ее обрабатывают свежими порциями до тех пор, пока налет при выпаривании центрифугата не будет отличаться от налета, полученного при выпаривании воды.

Объединенные водные вытяжки выпаривают в фарфоровой чашке на песочной бане до небольшого объема и переносят в пробирку. Обращают внимание на окраску и pH полученного водного раствора. Это дает предварительные сведения о наличии или отсутствии окрашенных катионов ( $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ) и анионов ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), а также о присутствии анионов слабых кислот (если  $\text{pH} > 7$ ).

Если в водной вытяжке присутствуют  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , их восстанавливают формальдегидом в присутствии  $\text{HCl}$ . Для удаления избытка формальдегида раствор нужно прокипятить.

В водную вытяжку может быть извлечено довольно большое количество катионов и анионов, образующих при совместном присутствии растворимые в воде соединения, поэтому для обнаружения отдельных катионов их необходимо разделить на аналитические группы. Заметим, что катионы  $\text{K(I)}$ ,  $\text{Na(I)}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  могут находиться только в водной вытяжке.

В водной вытяжке анионы обнаруживают либо непосредственно из полученного раствора, либо после осаждения катионов тяжелых металлов, если они присутствуют, насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Осадок отделяют центрифугированием, центрифугат осторожно нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до нейтральной реакции.

Уксуснокислая вытяжка. Не растворившийся в воде остаток (или исходную смесь, если растворения в воде не происходит) обрабатывают 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при нагревании. В раствор переходят карбонаты (внимательно следите за выделением пузырьков газа) практически всех катионов, фосфаты двухзарядных катионов. Могут растворяться также хромат стронция, оксиды магния и цинка. Катионы обнаруживают по схеме, указанной выше. Из анионов имеет смысл обнаруживать только карбонат- и фосфат-ионы.

Солянокислая вытяжка. Остаток после обработки  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывают при нагревании 2 М  $\text{HCl}$ . В этих условиях растворяются фосфаты трехзарядных катионов, сульфиды марганца, цинка, железа (II), оксиды железа, никеля, коба-

льта, свинца (на присутствие свинца укажет белый осадок, выпадающий при охлаждении и исчезающий при нагревании). Частично растворяются оксиды меди и висмута, хроматы серебра и свинца.

Нерастворившийся остаток обрабатывают концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании. В раствор переходят сульфиды кадмия, олова, сурьмы (следите за выделением  $\text{H}_2\text{S}$ !), диоксиды марганца и свинца (следите за выделением  $\text{Cl}_2$ !), оксиды висмута и сурьмы. Выпадение белого осадка, растворяющегося при кипячении, практически однозначно указывает на присутствие ионов свинца.

Обе солянокислые вытяжки объединяют и используют для обнаружения катионов. Из анионов в солянокислой вытяжке целесообразно обнаруживать только сульфид-, фосфат- и хромат-ионы, если вытяжка окрашена. Если в дальнейшем необходима обработка  $\text{HNO}_3$ , не растворившийся в  $\text{HCl}$  остаток нужно хорошо промыть водой.

Азотнокислая вытяжка. Азотнокислую вытяжку готовят только в том случае, если после обработки анализируемой смеси  $\text{HCl}$  останется темного цвета остаток. Он может состоять из сульфидов кобальта, никеля, меди, висмута, свинца, растворимых в  $\text{HNO}_3$ . Обработав хорошо промытый водой черный остаток концентрированной  $\text{HNO}_3$  при нагревании, полученный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в воде, отделяют серу центрифугированием и используют для обнаружения катионов. В полученном водном растворе обнаруживают сульфат-ион для подтверждения того, что перешедшие в азотнокислую вытяжку катионы были в смеси в виде сульфидов. Другие анионы не обнаруживают.

Иногда после обработки перечисленными реагентами может остаться красный или белый остаток. Тогда поступают следующим образом.

Обработку царской водкой (смесь  $\text{HCl}$  с  $\text{HNO}_3$ ) проводят в том случае, если после растворения в  $\text{HNO}_3$  остался остаток красного цвета. Это может быть сульфид ртути. Полученный раствор упаривают почти досуха, растворяют в 2 М  $\text{HCl}$  и используют для обнаружения ионов ртути (II).

Если остался белый остаток, логично предположить, что в нем могут находиться сульфаты бария, стронция и свинца либо хлорид, бромид или иодид серебра.

Щелочная вытяжка. При нагревании остатка с 30%-ным раствором  $\text{K}(\text{Na})\text{OH}$  в раствор перейдет  $\text{PbSO}_4$ . Раствор подкисляют и используют для обнаружения ионов свинца и сульфата.

Аммиачная вытяжка. Если белый остаток не растворился или частично растворился в щелочи, его обрабатывают 25%-ным

раствором  $\text{NH}_3$ . При этом в раствор перейдет  $\text{AgCl}$  и частично  $\text{AgBr}$ .

Обработка насыщенным раствором карбоната натрия. Белый осадок, оставшийся после аммиачной вытяжки, возможно  $\text{BaSO}_4$  или  $\text{SrSO}_4$ . Для его растворения проводят многократную обработку свежими порциями насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученный осадок карбонатов растворяют в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и анализируют.

## 4.2. АНАЛИЗ СПЛАВОВ

Для выбора способа растворения сплава и схемы последующего обнаружения катионов предварительно определяют тип сплава характерными для основного элемента сплава реакциями.

**Сплавы алюминия.** Кусочек сплава (или опилки, стружки) помещают в пробирку, прибавляют несколько капель 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . Если сплав содержит алюминий, через некоторое время начнется обильное выделение пузырьков газа. Эта реакция характерна только для алюминиевых сплавов.

**Сплавы магния.** Кусочек сплава обрабатывают 2 каплями 3%-ного раствора сульфата железа (III), подкисленного  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если сплав содержит магний, очень быстро начинается выделение газа, а через 2 — 5 мин появляется бурый осадок основного сульфата железа (III).

**Сплавы железа.** Кусочек сплава обрабатывают 2 — 3 каплями концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании, прибавляют каплю 6 М  $\text{HNO}_3$  и каплю 10%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Появление ярко-красной окраски указывает на присутствие железа.

**Сплавы цветных металлов.** К сплавам цветных металлов прежде всего относятся сплавы меди (латуни, бронзы), олова и свинца (баббит), олова, сурьмы, свинца (типографские сплавы).

Несколько крупинок сплава нагревают с 2 — 3 каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Если раствор окрасится в синий цвет, анализируемый сплав скорее всего представляет собой латунь или бронзу. Для проверки рекомендуется к капле раствора прибавить 2 — 3 капли 25%-ного раствора  $\text{NH}_3$ . Появление синей окраски подтверждает присутствие меди. Если при действии азотной кислоты выделяется белый осадок, сплав может содержать олово или сурьму. Отделив осадок центрифугированием, к капле фильтрата прибавляют 2 — 3 капли воды и 1 — 2 капли 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Образование обильного белого осадка указывает на присутствие свинца.

**Анализ сплавов алюминия.** Стружки или опилки сплава растворяют в пробирке в 10 каплях 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$  на

холоду, а затем при осторожном нагревании в водяной бане. Добавляют 2 — 3 капли насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для осаждения кальция.

**Анализ осадка.** Осадок (гидроксиды и основные карбонаты или карбонаты  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ) отделяют центрифугированием, промывают водой и растворяют в 10 — 15 каплях  $\text{HNO}_3$  (1 : 1). Из отдельных порций полученного раствора обнаруживают медь (II) (реакция с концентрированным  $\text{NH}_3$  или  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{NH}_3$ ), железо (III) (реакция с  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), марганец (II) (реакция с  $\text{NaBiO}_3$  или  $\text{PbO}_2$ ) и никель (реакция с диметилглиоксимом). К оставшемуся раствору прибавляют раствор сульфида натрия или аммония, нагревают, отделяют центрифугированием осадок сульфидов  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Ni}$  и отбрасывают; в фильтрате обнаруживают кальций (реакция образования гипса) и магний (реакция с 8-оксихинолином).

Ионы  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  удобно обнаружить методом хроматографии на бумаге.

**Анализ щелочного раствора.** В растворе кроме  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  могут содержаться  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ . Раствор анализируют по кислотно-щелочной схеме анализа смеси катионов.

**Анализ сплавов магния.** Опилки или стружки сплава растворяют в пробирке в  $\text{HCl}$  (1 : 1). После прекращения выделения газа прибавляют 1 — 2 капли концентрированной  $\text{HNO}_3$  для растворения  $\text{Cu}$ , нагревают до полного растворения и прекращения выделения оксидов азота, разбавляют до 1 — 2 мл водой. Осадок кремниевой кислоты отбрасывают.

Сплавы  $\text{Mg}$  обычно содержат до 7%  $\text{Al}$ , до 3%  $\text{Zn}$ , а также до нескольких десятков долей процента  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Si}$ . Для обнаружения  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Cu}$  можно воспользоваться теми же реакциями, что указаны в разделе, посвященном сплавам алюминия. Ионы  $\text{Al}(\text{III})$  и  $\text{Zn}(\text{II})$  обнаруживают после разделения катионов по кислотно-щелочной схеме.

**Анализ сплавов железа.** В сталях и чугунах обычно определяют  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$  и редкие металлы  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ . Содержание перечисленных элементов, как правило, невелико, поэтому для приготовления раствора не следует брать слишком мало пробы.

Сплав растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 5) при нагревании на песочной бане. Черный осадок (графит, кремний, карбиды) можно отбросить, если не требуется определять неметаллы ( $\text{C}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{S}$ ). После полного прекращения выделения водорода прибавляют концентрированную  $\text{HNO}_3$  и нагревают до исчезновения черных точек (карбиды). Раствор с осадком переносят в пробирку и отделяют осадок вольфрамовой кислоты центрифугированием.

**Анализ осадка.** Осадок промывают горячей водой, к промытому осадку прибавляют 1 — 2 капли концентрированной HCl и кусочек металлического цинка или 2 — 3 капли раствора хлорида олова (II). На присутствие вольфрама указывает образование вольфрамовой сини.

**Анализ раствора.** Раствор после отделения осадка вольфрамовой кислоты может содержать кроме ионов Fe также Mn, Cr, Ni, Co, Al, Cu, Ti, Mo и V. К раствору очень осторожно добавляют раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (необходимо, чтобы после прибавления  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  раствор остался кислым), нагревают и отделяют центрифугированием осадок сульфидов меди и молибдена. Осадок растворяют в 3 — 5 каплях 6 М  $\text{HNO}_3$ , отделяют серу и раствор выпаривают в фарфоровой чашке на песочной бане с 2 — 5 каплями 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до появления белых паров. По охлаждении переносят в пробирку, разбавляют водой и из отдельных порций раствора обнаруживают медь (II) (по реакции с концентрированным  $\text{NH}_3$ ) и молибден (VI) (капельная реакция с хлоридом олова (II) и  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ).

Раствор после отделения сульфидов меди и молибдена подкисляют 2 каплями 6 М  $\text{HNO}_3$  и 4 каплями 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выпаривают на песочной бане до появления белых паров; после охлаждения переносят в пробирку, разбавив 5 — 10 каплями воды. К полученному раствору прибавляют 30%-ный раствор NaOH до щелочной реакции и 4 — 5 капель избытка, нагревают, отделяют осадок центрифугированием. К центрифугату, содержащему  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , прибавляют 4 М HCl до pH 3 — 5 и из отдельных порций обнаруживают ванадий (V) (по реакции с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и алюминий (по реакции образования гидроксида либо по реакции с ализарином или алюминоном).

Осадок, содержащий Ti, Mn, Cr, Ni, Co и Fe, растворяют в 10 каплях 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (для растворения  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  рекомендуется прибавить несколько кристалликов  $\text{KNO}_2$ ). Из отдельных порций раствора обнаруживают титан (IV) (по реакции с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии фосфорной кислоты), марганец (II) (по реакции с  $\text{NaBiO}_3$  или  $\text{PbO}_2$ ), хром (III) (по реакции образования пероксокомплексов хрома), кобальт (II) (по реакции с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии NaF).

**Анализ сплавов цветных металлов.** Сплавы меди. Главные сплавы меди — латуни (сплав меди с цинком) и бронзы (сплав меди с оловом). Различить их можно с помощью капельной реакции с  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ . Крупинку сплава растворяют в нескольких каплях  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), прибавляют твердый  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ . Если сплав является латунью, то образуется темно-фиолетовый осадок изоморфных кристаллов



$\text{CuZnHg}(\text{SCN})_4$ . В случае бронзы, т. е. при малом содержании Zn, образуется зеленый осадок  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ .

В качестве примесей латуни могут содержать Sn, Pb, Fe, Mn, Al (в сумме до 6%), а бронзы — Zn, Al, Fe, Ni (в сумме до 10%).

Стружки или опилки сплава растворяют в 10 каплях 6 М  $\text{HNO}_3$  в фарфоровой чашке при нагревании на песочной бане, добавляя кислоту порциями. По окончании бурного выделения газа добавляют 20 — 25 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  и нагревают до полного растворения сплава. Если сплав содержит Sb и Sn (или один из этих металлов), выделившийся белый осадок отделяют центрифугированием и промывают горячим раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Анализ осадка. Осадок растворяют в нескольких каплях концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании и в отдельных порциях раствора обнаруживают сурьму (с 1-(2-пиридилазо)нафтолом или люминесцентной реакцией) и олово (с хлоридом ртути (II) после восстановления олова (IV) до олова (II) металлическим железом или магнием).

Анализ раствора. Азотнокислый раствор сплава после отделения осадка выпаривают в фарфоровой чашке на песочной бане, прибавляют 2 — 3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), выпаривают до появления белых паров, охлаждают, осторожно прибавляют 20 — 30 капель воды и переносят в пробирку. Если выпадает белый осадок, его отделяют центрифугированием, растворяют в  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и подтверждают присутствие свинца реакцией с  $\text{KI}$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Раствор после отделения осадка сульфата свинца кроме  $\text{Cu}(\text{II})$  может содержать  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$ . Из отдельных порций раствора обнаруживают железо (III) (реакцией с  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) и марганец (II) (реакцией с  $\text{NaBiO}_3$  или  $\text{PbO}_2$ ). Реакции обнаружения остальных катионов выполняют после разделения на аналитические группы по кислотно-щелочной или сероводородной схеме.

Сплавы олова и свинца. Стружки или опилки сплава растворяют в 10 — 15 каплях 6 М  $\text{HNO}_3$  в фарфоровой чашке при нагревании на песочной бане. По окончании бурного выделения газа прибавляют 5 капель воды, 5 капель раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и нагревают до полного растворения. Если образуется осадок оловянной и сурьмяной кислот, его отделяют центрифугированием и анализируют, как описано в разделе, посвященном анализу сплавов меди. К центрифугату прибавляют 10 капель 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отделяют осадок сульфата свинца, растворяют его в ацетате аммония и подтверждают присутствие свинца реакцией с  $\text{KI}$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Раствор после отделения осадка  $PbSO_4$  может содержать ионы  $Zn(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ . После дробного обнаружения железа (III) (реакцией с  $NH_4SCN$ ) и меди (II) (реакцией с концентрированным  $NH_3$ ) разделяют катионы на аналитические группы по кислотно-щелочной схеме и обнаруживают цинк и кадмий.

Ионы  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Fe(III)$  и  $Cu(II)$  можно обнаружить хроматографически для проверки полученных в ходе анализа результатов.

### 4.3. АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

Для выбора способа перевода минерала в раствор и составления схемы анализа целесообразно предварительно определить тип минерала по его способности растворяться в воде, 2 М  $HCl$  и концентрированной  $HNO_3$ . При определении типа минерала ориентировочно можно руководствоваться следующим:

1) минерал растворяется в воде — вероятно, это природная соль;

2) минерал растворяется в 2 М  $HCl$  с выделением  $CO_2$  — это карбонат;

3) минерал растворяется в 2 М  $HCl$ , но  $CO_2$  не выделяется — возможно, это фосфат или борат;

4) минерал растворяется в концентрированной  $HCl$  с выделением  $H_2S$  — это сульфид;

5) минерал растворяется в концентрированной  $HNO_3$  с выделением серы — это сульфид;

6) минерал не растворяется в концентрированной  $HNO_3$  — возможно, это сульфат (обычно минерал светлого цвета) или сульфид (минерал темный, например,  $HgS$  или  $FeS_2$ ).

Далее следует подтвердить присутствие ионов  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $BO_2^-$  или  $S^{2-}$  характерными для них реакциями.

Карбонат-ион обнаруживают реакцией с баритовой водой.

Для обнаружения фосфат-иона пригодна реакция образования молибдофосфата. К тонко растертой пробе прибавляют раствор молибдата аммония в азотной кислоте до прекращения вскипания. Образование желтых крупинок на частичках минерала указывает на присутствие фосфат-иона.

Для обнаружения борат-иона можно использовать реакцию образования борноэтилового эфира; реакцию с хинализарином; реакцию окрашивания пламени горелки  $BF_3$ . Измельченную пробу смешивают с  $CaF_2$  и  $K_2S_2O_7$  и нагревают в ушке нихромовой проволоки. В присутствии бора пламя горелки окрашивается в зеленый цвет.

Сульфид-ион обнаруживают по реакции образования черного осадка  $PbS$ . Для этого фильтровальную бумажку, смоченную раствором соли свинца, держат 1 — 2 мин над пробиркой, в которой растворяют минерал в 2 М  $HCl$ . Почернение укажет на присутствие сульфид-иона.

**Анализ природных солей.** Природные соли кристаллизуются из соляных водоемов и образуют отложения ископаемых и озерных соляных пород. Они представлены главным образом хлоридами и сульфатами, реже нитратами натрия, калия и магния. Состав их может быть простым в случае индивидуальных (арканит  $K_2SO_4$ , галит  $NaCl$ , сильвин  $KCl$ , тенардит  $Na_2SO_4$ , эпсомит  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , мирабилит  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) и достаточно сложным в случае двойных (карналлит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , глауберит  $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ ) или тройных (полигалит  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) минералов. Основные примеси  $Ca$ ,  $Na$ ,  $Fe$ ,  $SO_4$ .

Анализ соляной породы включает обнаружение главных составляющих минералов:  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $K(I)$ ,  $Na(I)$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ . Обнаружение проводят из водного раствора минерала после отделения нерастворимого осадка центрифугированием.

Если нерастворимый остаток довольно велик, целесообразно водную вытяжку не делать, а для перевода минерала в раствор использовать 2 М  $HCl$ . В этом случае хлорид-ион обнаруживают из отдельной пробы, растворив небольшое количество минерала в воде.

Поскольку набор катионов ограничен, схема анализа весьма проста: обнаруживают ионы кальция по реакции образования гипса, отделяют кальций, если он присутствует, в виде  $CaCO_3$  с помощью карбоната аммония в присутствии аммиака и хлорида аммония. Затем удаляют  $NH_4^+$  и из отдельных порций раствора сухого остатка в воде обнаруживают  $K(I)$ ,  $Na(I)$  и  $Mg(II)$ . Удобно и полезно при анализе природных солей использовать пирохимические реакции.

После обнаружения катионов устанавливают с помощью групповых реагентов, какие из групп анионов присутствуют, и выполняют проверочные реакции на ионы  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ .

**Анализ карбонатов.** Наиболее часто встречающиеся в природе карбонаты — кальцит  $CaCO_3$ , доломит  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  и магнезит  $MgCO_3$ . Эти минералы, особенно смесь кальцита и доломита, образуют мощные залежи карбонатных пород. В качестве примеси они могут содержать карбонаты  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Sr$  и  $SiO_2$ . Из других карбонатов известны витерит  $BaCO_3$  (содержит примесь  $PbSO_4$ ), смитсонит  $ZnCO_3$  ( $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Mg$ ,  $Cu$ ,  $Cd$ ), родохрозит

$\text{MnCO}_3$  (Fe, Al, Mg), анкерит  $\text{Ca (Mg, Fe) (CO}_3)_2$ , перуссит  $\text{PbCO}_3$ , сидерит  $\text{FeCO}_3$  (Pb, Cu, Mn, S).

Почти все карбонаты легко растворяются в кислотах. Скорость взаимодействия с кислотами различна и увеличивается при повышении температуры, концентрации кислоты и степени измельчения минерала. При прочих равных условиях скорость растворения возрастает при переходе от магнезита к доломиту и кальциту. Это может быть использовано для ориентировочного определения:

кальцит — легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  без нагревания;

доломит — медленно растворяется в разбавленных минеральных кислотах и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на холоду и легко при нагревании;

магнезит — медленно растворяется в минеральных кислотах при нагревании.

Труднее растворяются карбонаты, содержащие значительное количество силикатов или сульфидов (например, сидерит). При анализе таких минералов оставшийся после растворения в 2 М  $\text{HCl}$  остаток отбрасывают. Из полученного раствора обнаруживают основные элементы и примеси.

**Анализ фосфатов.** Почти 95% фосфора земной коры связано с кальцием и встречается в природе в виде минерала апатита  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Na, F, Cl})_2$ . Кальций может частично замещаться на Mn, Fe(II), Mg. Реже, чем апатит, встречается вивианит  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и продукт его окисления — керченит  $(\text{FeOH})_2 \times \times (\text{Mn, Ca, Mg})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Анализируемый фосфат растворяют в 2 М  $\text{HCl}$  при нагревании. Нерастворившийся остаток (силикаты) отбрасывают.

Установив с помощью характерных реакций, какой из главных элементов (Ca или Fe) присутствует, приступают к обнаружению примесных элементов, т. е. Mn, Fe и Mg, если анализируемый минерал — апатит, и Mn, Ca и Mg, если минерал — вивианит или керченит.

**Анализ боратов.** Наиболее распространенными минералами бора являются гидроборацит  $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , улесит  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , иньоит  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  и калиборит  $\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_9 \times \times 9\text{H}_2\text{O}$ . Гидроборацит может содержать в небольших количествах примеси Na и K, а улесит — K, Mg и Fe.

Все минералы бора практически нерастворимы в воде и легко, особенно при нагревании, растворяются в 2 М  $\text{HCl}$ . В полученном растворе обнаруживают катионы I и II аналитических групп, входящие в состав этих минералов.

**Анализ сульфидов.** Природные сульфиды, как правило, имеют характерную окраску: киноварь  $\text{HgS}$  — ярко-красную, галенит  $\text{PbS}$  — от светло-стальной до черной, с металлическим блеском, сфалерит  $\text{ZnS}$  ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cd}$ ) — чаще всего черную, халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ) — латунно-желтую, пирит  $\text{FeS}_2$  — золотистую, арсенопирит  $\text{FeAsS}_2$  ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) — оловянно-белую, халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$ ) — свинцово-серую, ковеллин  $\text{CuS}$  ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}$ ) — индигово-синюю. Содержание указанных в скобках примесей может колебаться от 1 до 9%.

Сульфиды относятся к наиболее труднорастворимым соединениям, поэтому их растворяют в концентрированных кислотах при нагревании. В концентрированной  $\text{HCl}$  сравнительно легко растворяется сфалерит. Для растворения большинства сульфидов применяют  $\text{HNO}_3$ , а для наиболее труднорастворимых (киноварь) — царскую водку.

**Анализ сульфатов.** В природе кроме сульфатов щелочных металлов (см. природные соли) встречаются барит  $\text{BaSO}_4$ , гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , целестин  $\text{SrSO}_4$  и мелантерит  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . За исключением мелантерита все эти минералы трудно растворяются в кислотах.

Природные сульфаты, в отличие от полученных осаждением из раствора, трудно перевести в карбонаты кипячением с раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Это возможно при длительном кипячении. Но лучше воспользоваться сплавлением с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Плав выпщелачивают водой. Не растворившийся в воде осадок отделяют центрифугированием, промывают 2%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 2 — 3 раза водой. Центрифугат после отделения осадка испытывают на присутствие сульфат-иона. Осадок карбонатов растворяют в 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при нагревании и в полученном растворе обнаруживают  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$  или  $\text{Sr(II)}$ .

#### 4.4. АНАЛИЗ РУД

**Руды марганца.** Основными минералами марганцевых руд являются пиролюзит  $\text{MnO}_2$  (черный), гаусманит  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (черный), родонит  $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$  (черный), родохрозит  $\text{MnCO}_3$  (розовый). Всегда присутствуют также  $\text{SiO}_2$ , оксиды  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ , карбонаты и силикаты  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и иногда барит  $\text{BaSO}_4$ .

Указанные минералы и оксиды  $\text{Mn}$  растворяются в концентрированной  $\text{HCl}$ , при этом марганец переходит в низшую степень окисления и выделяется хлор. Соляная кислота легко растворяет также оксиды  $\text{Fe}$  и карбонаты элементов-примесей.

Если после действия концентрированной  $\text{HCl}$  осадок не велик, то его отбрасывают и анализируют полученный раствор.

Если же осталось много темного осадка, его отфильтровывают и после промывания сплавляют с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Плав разлагают разбавленной  $\text{HCl}$ , выпаривают для выделения  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , отфильтровывают осадок и фильтрат присоединяют к основному солянокислому раствору. В этом растворе дробным методом обнаруживают  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Mg(II)}$ .

Солянокислый раствор для обнаружения иона  $\text{Mn(II)}$  не пригоден, поэтому его несколько раз выпаривают с  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) до полного удаления хлора, затем обнаруживают  $\text{Mn(II)}$ .

**Руды хрома.** Хромовые руды состоят из хромитов (хромшпинелидов) общей формулы  $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ . Они могут содержать 18 — 62%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0 — 18%  $\text{FeO}$ , 6 — 16%  $\text{MgO}$ , 0 — 33%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 — 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Хромиты очень трудно разлагаются кислотами. Можно использовать  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или смесь  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Наиболее удобный способ разложения хромитов — сплавление с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{KNaCO}_3$ . Разложение хромитов протекает практически полно при нагревании в пламени горелки. В процессе разложения хром полностью окисляется до  $\text{Cr(VI)}$  и при обработке плава водой отделяется от  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$  и  $\text{Mg(II)}$ , переходя в раствор. Полученный водный раствор используют для обнаружения  $\text{Cr(VI)}$ . Осадок гидроксидов растворяют в  $\text{HCl}$  (1 : 4) и в растворе обнаруживают  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$  и  $\text{Mg(II)}$ .

**Руды титана.** Основным минералом этих руд является титаномагнетит, частью твердый раствор, частью механическая смесь ильменита  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Содержание  $\text{TiO}_2$  — 12 — 14%,  $\text{Fe}$  — 45 — 51%. Могут присутствовать также  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4,6%),  $\text{MgO}$  (4 — 5%) и  $\text{SiO}_2$  (3 — 9%).

Руды и минералы титана плохо растворяются в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . Титаномагнетит с высоким содержанием  $\text{Fe}$  легко растворяется в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , особенно в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Намного быстрее и легче разложение идет при сплавлении с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  или с  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ .

Для разложения руд титана с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  лучше всего использовать смесь  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Руды железа.** Наиболее ценная руда железа содержит безводные оксиды — магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (72,36%  $\text{Fe}$ ) и гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (69,96%  $\text{Fe}$ ). Основные примеси  $\text{SiO}_2$  (до 15%) и  $\text{TiO}_2$ .

Вторая по значению руда железа — бурые железняки, содержащие гидратированные оксиды (~ 59%  $\text{Fe}$ ). Основными минералами этих руд являются гидрогематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n < 1$ ),

гетит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гидрогетит  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , лимонит  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \times \times 3\text{H}_2\text{O}$ . Основные примеси:  $\text{SiO}_2$  (до 10%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 7%) и  $\text{MgO}$  (до 3%).

Лучше всего руды железа растворять в  $\text{HCl}$  (1 : 1) при нагревании. Скорость растворения растет с повышением концентрации  $\text{HCl}$  и температуры. Сопутствующие силикаты, в том числе железосодержащие, довольно легко растворяются в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до выделения паров  $\text{SO}_3$ .

## Раздел II

---

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ — область деятельности аналитиков, которая связана с определением концентраций или количества химических веществ, входящих в состав анализируемых объектов.

Количественному анализу обычно предшествует выяснение качественного состава образца, так как важно не только подтвердить наличие в образце того или иного определяемого компонента, но и выяснить, какие другие вещества сопутствуют определяемому соединению. Ранее уже отмечалось, что разделение на качественный и количественный анализ относительно и зависит от содержания определяемого компонента и возможностей выбранного метода химического анализа.

Выбор метода анализа и методики определения конкретного компонента в конкретном анализируемом объекте определяется прежде всего задачей, стоящей перед химиком-аналитиком: необходимостью определять элементы, функциональные группы, химические соединения; провести анализ без разрушения образца или на расстоянии; определить компонент очень быстро и т. д.

Различие и многообразие решаемых в количественном анализе задач и различные требования к избирательности, экспрессности и особенно чувствительности и точности определения химических веществ приводят к тому, что аналитическая химия располагает большим числом химических, физических и биологических методов химического анализа, а химик-аналитик должен хорошо знать возможности этих методов, в частности, их метрологические характеристики.



# ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ, ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

## 1.1. ИЗМЕРЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Первые этапы химического анализа — это отбор и подготовка пробы к анализу. После этих двух стадий наступает стадия, на которой определяют концентрацию или количества компонента. Для этого измеряют *аналитический сигнал* — физическую величину, функционально связанную с содержанием компонента. Это может быть сила тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т. д. Среднее из результатов измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента, — это и есть аналитический сигнал.

При обнаружении какого-либо вещества надежно фиксируют появление аналитического сигнала, при определении количества вещества измеряют величину сигнала.

Функциональная зависимость аналитический сигнал — содержание ( $y=f(C)$ ) устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание при этом может быть выражено по-разному — через абсолютное количество определяемого компонента в молях (моль, ммоль, мкмоль), единицах массы (г, мг, мкг, нг, пг) или через соответствующие молярные (М, мМ, мкМ), процентные концентрации и концентрации по массе на объем (г/л, мг/л, мг/мл, мкг/мл и т. д.).

Важно при этом фиксировать полезный аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона. Аналитический сигнал фона — это аналитический сигнал, обусловленный примесями определяемого компонента (в реактивах, растворителе), а также компонентов, мешающих определению (в том числе в матрице анализируемого образца). В аналитический сигнал фона включаются обычно также «шумы» приборов, т. е. сигналы, возникающие в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре, не имеющие отношения к определяемому компоненту, но накладываются на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить величину аналитического сигнала фона и сделать стабильными и минимальными его колебания. Часто величину аналитического сигнала фона учитывают при проведении *контрольного опыта* («холостого опыта»),

когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента.

Измерив аналитический сигнал и используя существующую между ним и содержанием функциональную зависимость, находят содержание определяемого компонента.

Обычно при этом применяют один из трех методов: метод градуировочного графика, метод стандартов или метод добавок.

Наиболее часто используют *метод градуировочного графика*. В этом методе строят график в координатах аналитический сигнал — содержание компонента с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив величину аналитического сигнала анализируемой пробы, находят неизвестное содержание определяемого компонента по градуировочному графику (рис. 1.1).

Заметим, что здесь и далее используют *образцы сравнения*. Это могут быть образцы, приготовленные из химически чистых, устойчивых веществ известного состава (стандартные вещества). Содержание определяемого компонента тогда вычисляют по химической формуле стандартного вещества. Возможно приготовление образцов сравнения в отдельной лаборатории, учреждении, отрасли, когда содержание компонента устанавливают разными методами, на разных приборах многие специалисты. Наиболее надежные результаты получают, когда в качестве образцов сравнения используют *стандартные образцы* (СО) — специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными метрологическими учреждениями.

Другим методом определения неизвестной концентрации компонента является «метод стандартов». В этом случае измеряют величины аналитических сигналов в образце сравнения с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе. При условии, что аналитический сигнал прямо пропорционален содержанию определяемого компонента, можно записать:  $y_{oc} = S c_{oc}$  и  $y_x = S c_x$ , где  $S$  — коэффициент пропорциональности. Если определенная в совершенно идентичных условиях величина  $S$  заранее известна, то можно произвести расчет по формуле  $c_x = y_x / S$ . Обычно же используют соотношение

$$y_{oc}/y_x = c_{oc}/c_x,$$

откуда

$$c_x = y_x c_{oc} / y_{oc}.$$

В тех случаях, когда матрица образца влияет на величину аналитического сигнала, про-

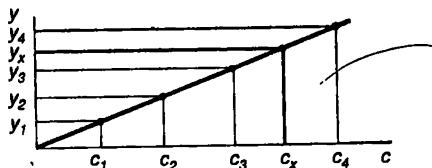


Рис. 1.1. Метод градуировочного графика

порционально увеличивая или уменьшая его, для устранения этого влияния часто используют *метод добавок*. На практике, как правило, применяют графический вариант метода добавок.

При этом для определения компонента графическим методом берут  $n$  аликвот анализируемой пробы:  $1, 2, 3, \dots, n$ . В аликвоты  $2, 3, \dots, n$  вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах аналитический сигнал — содержание определяемого компонента; приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в аликвоте без добавки (аликвота 1). Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию ( $c_x$ ) определяемого компонента (рис. 1.2).

При построении градуировочного графика по образцам сравнения может иметь место значительный разброс результатов измерения, особенно при работе с малыми концентрациями определяемых веществ. Это затрудняет определение правильного хода градуировочного графика, который может быть в таком случае построен только по методу наименьших квадратов (МНК).

Основное положение МНК состоит в следующем. Пусть требуется описать экспериментальную зависимость теоретической кривой. Тогда среди всего семейства возможных кривых оптимальной будет такая, для которой сумма квадратов отклонений точек от кривой ( $\delta$ ) будет минимальна:

$$\sum_{i=1}^m \delta_i^2 = \min. \quad (1.1)$$

Под «отклонением точки от кривой» понимается длина отрезка прямой, параллельной оси ординат, от экспериментальной точки до пересечения с теоретической кривой.

В химическом анализе чаще всего используют прямолинейные градуировочные графики, построенные для определенного диапазона *определяемых содержаний*, т. е. в области значений опреде-

ляемых содержаний, предусмотренных данной методикой. Уравнение прямой можно записать в виде  $y = a + bx$ . Если мы имеем  $m$  экспериментальных точек  $(x_1, y_1); (x_2, y_2); \dots (x_m, y_m)$ , то, используя

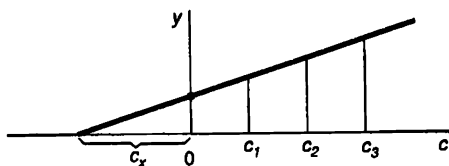


Рис. 1.2. Метод добавок

постулат МНК, можем найти параметры прямой  $a$  и  $b$ , обеспечивающие выполнение условия (1.1.) и, следовательно, наилучшим образом удовлетворяющие экспериментальным данным. Можно показать, что условие (1.1) выполняется, если (суммирование ведется по  $i$  от 1 до  $m$ )

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (1.2)$$

$$b = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (1.3)$$

Для градуировочной прямой, проходящей через начало координат и описываемой уравнением  $y = bx$ , по методу наименьших квадратов  $b$  равно:

$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}. \quad (1.4)$$

Заметим, что параметры  $a$  и  $b$  находятся тем точнее и, следовательно, построенный градуировочный график тем ближе к теоретическому, чем в более широком диапазоне определяемых содержаний строится график и чем большее число образцов сравнения  $m$  было взято для его построения.

При выполнении экспериментальных работ величину аналитического сигнала измеряют несколько раз в идентичных условиях, т. е. имеется  $n$  параллельных измерений. Обычно экспериментатор имеет  $n$  данных как в случае промежуточных измерений аналитического сигнала (например, при построении градуировочного графика), так и  $n$  конечных результатов химического анализа (обычно количество или концентрация определяемого компонента).

Все эти данные обрабатывают с применением методов математической статистики.

## 1.2. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Обычно аналитик имеет реальное число ( $n < 20$ ) результатов, которое называют *выборочной совокупностью*.

Перед обработкой данных с применением математической статистики необходимо выявить промахи и исключить их из

числа рассматриваемых результатов выборочной совокупности. Для этого можно использовать достаточно простой метод с применением  $Q$ -критерия. Суть этого метода заключается в расчете величины  $Q_{\text{эмп}}$ , равной отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата к размаху варьирования (разности наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности) и в сравнении  $Q_{\text{эмп}}$  с критическим значением  $Q_{\text{крит}}$  при доверительной вероятности  $P=0,90$ . Если  $Q_{\text{эмп}} > Q_{\text{крит}}$ , выпадающий результат является промахом и его отбрасывают; при  $Q_{\text{эмп}} < Q_{\text{крит}}$  результат не отбрасывают.

Таблица 1.1. Значения  $Q$ -критерия  
(доверительная вероятность 0,90)

$n$	$Q_{\text{крит}}$	$n$	$Q_{\text{крит}}$
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

При обработке данных рассчитывают следующие основные характеристики выборочной совокупности.

*Среднее* для выборки из  $n$  результатов

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (1.5)$$

*Дисперсию*, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad (1.6)$$

В знаменателе выражения (1.6) стоит число, равное  $n-1$ . Оно представляет собой так называемое число степеней свободы и в общем случае обозначается как  $f$  (от англ. freedom). Число степеней свободы — это число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними.

*Стандартное отклонение*

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (1.7)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (1.8)$$

Дисперсия стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение — характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа.

Обычно при обработке данных химического анализа определяют также величину *доверительного интервала* измеряемой величины для заданной доверительной вероятности (при отсутствии систематических погрешностей в этом интервале с соответствующей вероятностью находится истинное значение  $x_{\text{ист}}$ ). Этот интервал можно рассчитать, пользуясь выражением

$$\bar{x} - x_{\text{ист}} = \pm \frac{t_{P, f} s}{\sqrt{n}}, \quad (1.9)$$

где  $t_{P, f}$  — распределение Стьюдента;  $s$  — стандартное отклонение измеряемой величины, рассчитанное для выборочной совокупности из  $n$  данных, а  $f = n - 1$ . Доверительную вероятность  $P$  обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от характера решаемой задачи ее можно полагать равной 0,90, 0,99 или какой-либо другой величине (табл. 1.2). Если известно истинное значение  $x_{\text{ист}}$ , то доверительный интервал ( $\Delta \bar{x}$ ) характеризует как воспроизводимость результатов химического анализа, так и их правильность.

Таблица 1.2. Значения  $t$  для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы	Доверительная вероятность			
	0,90	0,95	0,99	0,999
1	6,31	12,7	63,6	636
2	2,92	4,30	9,93	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,50	5,41
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59

Число степеней свободы	Доверительная вероятность			
	0,90	0,95	0,99	0,999
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
$\infty$	1,66	1,96	2,58	3,29

Обработанные данные можно представить в виде табл. 1.3.

Таблица 1.3. Представление экспериментальных данных

$x_i$	$n$	$\bar{x}$	$V(s$ или $s_p)$	$\Delta\bar{x} = \frac{t_{pfs}}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_{pfs}}{\sqrt{n}}$

С применением методов математической статистики можно не только оценить результаты и случайные погрешности единичной серии результатов химического анализа, но *сравнивать данные двух совокупностей*. Это могут быть результаты анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, различными аналитиками.

*Сравнение двух дисперсий* проводится при помощи  $F$ -распределения (распределения Фишера). Если имеются две выборочные совокупности с дисперсиями  $V_1$  и  $V_2$  и числами степеней свободы  $f_1 = n_1 - 1$  и  $f_2 = n_2 - 1$  соответственно, то значение  $F_{\text{эсп}}$  рассчитывают по формуле

$$F_{\text{эсп}} = V_1/V_2 \text{ при } V_1 > V_2.$$

Полученное значение сравнивают с табличным значением  $F$ -распределения (табл. 1.4). Если  $F_{\text{эсп}} > F_{\text{табл}}$  при выбранной доверительной вероятности (обычно  $p = 0,05$ ), то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совоку-

ности различаются по воспроизводимости. Если  $F_{\text{эсп}} \leq F_{\text{табл}}$ , то различие в дисперсии имеет случайный характер. В табл. 1.4 число степеней свободы большей дисперсии приводится в горизонтальном ряду, меньшей — в вертикальном.

Таблица 1.4. Значения  $F$  для доверительной вероятности 0,95 (уровень значимости  $p=0,05$ )

$f_2 \backslash f_1$	1	2	3	4	5	6	12	24	$\infty$
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
$\infty$	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0



Если расхождение между дисперсиями незначимо, можно сравнивать средние  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  двух выборочных совокупностей, т. е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов, представленных этими сериями. Для этого предварительно рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий

$$\bar{s}^2 = \frac{f_1 V_1 + f_2 V_2}{f_1 + f_2},$$

а затем — величину

$$t_{\text{экс}} = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\bar{s}^2}} \right| \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}.$$

Значение  $t_{\text{экс}}$  сравнивают с  $t_{\text{табл}}$  при числе степеней свободы  $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$  и доверительной вероятности  $P = 0,99$ . Если  $t_{\text{экс}} > t_{\text{табл}}$ , то расхождение между  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  значимо, выборки не принадлежат одной генеральной совокупности. Если  $t_{\text{экс}} < t_{\text{табл}}$ , то расхождение между средними двух серий незначимо. Следовательно, все данные обеих серий можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность из  $n_1 + n_2$  результатов.

**Пример.** При определении железа в руде двумя титриметрическими методами получены следующие результаты (%):

- 1) *дихроматометрический*: 53,5; 53,0; 52,5; 52,4; 51,1;
- 2) *комплексометрический*: 52,4; 52,8; 53,0; 53,2; 54,8.

Следует ли исключить величину 51,1% для первого титрования и 54,8% для второго титрования?

Рассчитываем  $Q_{\text{экс}}$  для первого и второго титрования:

$$Q_{1(\text{экс})} = (52,4 - 51,1) : (53,5 - 51,1) = 0,54,$$

$$Q_{2(\text{экс})} = (54,8 - 53,2) : (54,8 - 52,4) = 0,67.$$

Таким образом,  $Q_1 < Q_{\text{крит}}$  и результат 51,1 остается в выборочной совокупности, а  $Q_2 > Q_{\text{крит}}$  и результат 54,8 является промахом и в выборочную совокупность не включается.

Обрабатываем данные, полученные двумя титриметрическими методами (табл. 1.5 и 1.6):

**Таблица 1.5. Результаты, полученные при определении железа  
дихроматометрическим титрованием ( $f=4$ ;  $P=0,95$ ;  $t=2,78$ )**

$x_i$ , %	$n$	$\bar{x}_1$ , %	$V_1$	$s_1$ , %	$s_r$	$\bar{x}_1 \pm \Delta\bar{x}_1$ , %
53,5 53,0 52,5 52,4 51,1	5	52,5	0,805	0,897	0,017	$52,5 \pm 1,1$

**Таблица 1.6. Результаты, полученные при определении железа  
комплексометрическим титрованием  $f=3$ ;  $P=0,95$ ;  $t=3,18$ )**

$x_i$ , %	$n$	$\bar{x}_2$ , %	$V_2$	$s_2$ , %	$s_r$	$\bar{x}_2 \pm \Delta\bar{x}_2$ , %
52,4 52,8 53,0 53,2	4	52,85	0,117	0,344	0,0065	$52,85 \pm 0,55$

Проводим сравнение двух дисперсий с применением  $F$ -распределения:

$$F_{\text{эмп}} = V_1/V_2 = 0,805/0,117 = 6,9 \quad (f_1=4; f_2=3).$$

Сравниваем полученное значение  $F_{\text{эмп}}$  с табличным  $F_{\text{табл}}=9,1$  (см. табл. 1.4). Так как  $F_{\text{табл}} > F_{\text{эмп}}$ , то расхождение между дисперсиями незначимо.

Поскольку расхождение между дисперсиями двух методов незначимо, то можно оценить расхождение между средними  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  при помощи  $t$ -критерия:

$$s^2 = (4 \cdot 0,805 + 3 \cdot 0,117)/(4+3) = 0,51,$$

$$t_{\text{эмп}} = \left( \frac{52,5 - 52,85}{\sqrt{0,51}} \sqrt{5,4/(5+4)} \right) = 0,72.$$

Так как  $t_{\text{табл}}=3,5$  при  $f=5+4-2=7$  значительно больше  $t_{\text{эмп}}$ , то все данные этих методов можно объединить и рассматривать их как одну выборочную совокупность из  $(n_1+n_2)$  результатов (табл. 1.7):

**Таблица 1.7. Результаты анализа руды ( $f=8$ ;  $P=0,95$ ;  $t=2,31$ )**

$x_i$ , %	$n$	$\bar{x}$ , %	$V$	$s$ , %	$s_r$	$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ , %
53,5 53,0 52,5 52,4 51,1 52,4 52,8 53,0 53,2	9	52,66	0,48	0,69	0,013	$52,66 \pm 0,53$

С применением математической статистики можно рассчитать доверительные интервалы и для параметров  $a$  и  $b$  градуировочного графика  $y=a+bx$ , построенного с применением МНК. При этом дисперсия, характеризующая рассеяние экспериментальных значений  $y_i$  относительно рассчитанной прямой  $Y=a+bx$ , определяется выражением

$$V_0 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2}{m-2},$$

где  $m$  — число образцов сравнения, использованных для построения градуировочного графика.

Входящую в это выражение сумму квадратов отклонений экспериментальных значений  $y_i$  от рассчитанных  $Y_i$  можно вычислить как

$$\sum (y_i - Y_i)^2 = \sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i.$$

Дисперсии параметров  $a$  и  $b$  связаны с  $V_0$  следующим образом:

$$V_a = V_0 \frac{\sum x_i^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = V_0 \frac{\sum x_i^2}{m \sum (x_i - \bar{x})^2},$$

$$V_b = V_0 \frac{m}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = V_0 \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2},$$

где  $\bar{x} = (\sum x_i)/m$  — среднее арифметическое из всех значений  $x_i$ . Из этих дисперсий можно вычислить соответствующие стандартные отклонения, а из них — доверительные интервалы значений  $a$  и  $b$

$$\Delta a = t_{P, f} s_{a_0}$$

$$\Delta b = t_{P, f} s_{b_0}.$$

При этом число степеней свободы  $f = m - 2$ .

Поскольку параметры  $a$  и  $b$ , рассчитываемые по МНК, являются случайными величинами, то и значения  $Y_i = a + bx_i$  тоже являются случайными. Доверительный интервал для вычисленного значения  $Y_x$  рассчитывается как

$$\Delta Y_x = t_{P, f} \sqrt{V_0 \left( \frac{1}{m} + \frac{m(x_k - \bar{x})^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \right)}.$$

# ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

## 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Гравиметрия является простым и точным, хотя довольно продолжительным методом анализа. Сущность гравиметрии заключается в том, что определяемую составную часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которое затем взвешивают. Гравиметрические методы подразделяют на методы отгонки и осаждения. Наибольшее значение имеют последние. В этих методах определяемый компонент выделяют в осадок в виде малорастворимого соединения, которое после соответствующей обработки (отделение от раствора, промывание, высушивание или прокаливание) взвешивают. При осаждении всегда нужно брать некоторый избыток осадителя. Для получения чистых, однородных по дисперсности, возможно крупнокристаллических осадков (если вещество кристаллическое), или хорошо скоагулированных осадков (если вещество аморфное) необходимо соблюдать ряд правил. Состав вещества, подлежащего взвешиванию (гравиметрическая форма), должен строго отвечать определенной химической формуле.

В гравиметрии осаждение проводят, как правило, из горячих разбавленных растворов медленным добавлением раствора осадителя при непрерывном перемешивании. Перед осаждением в раствор добавляют вещества, повышающие растворимость осадка (в случае осаждения кристаллических осадков), или способствующие коагуляции коллоидных растворов (в случае осаждения аморфных осадков). В условиях аналитического осаждения кристаллических осадков осадок быстро формируется и поэтому образуются кристаллы разных размеров и несовершенные по форме. Немалый вклад в улучшение структуры кристаллических осадков вносит старение осадка, т. е. настаивание осадка под маточным раствором. При этом уменьшается общая поверхность осадка за счет укрупнения кристаллов и совершенствуется форма кристаллов.

При выдерживании под маточным раствором аморфных осадков только через несколько недель наблюдается переход их в скрытокристаллическое состояние. Однако общая большая поверхность таких осадков практически не уменьшается. Эти осадки склонны к загрязнению, поэтому их перед фильтрованием настаивают под маточным раствором, а отфильтровывают сразу же после осаждения.

Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают в абсолютных величинах или в процентах к навеске вещества. Например, если в силикате определяют содержание  $\text{SiO}_2$ , то для вычисления пользуются формулой

$$\text{SiO}_2, \% = \frac{\text{масса осадка SiO}_2}{\text{масса навески}} 100,$$

так как гравиметрической формой является определяемое вещество.

Однако чаще массу определяемого компонента непосредственно не взвешивают. Например, при определении сульфат-ионов взвешивают осадок сульфата бария. Поэтому для пересчета массы осадка в массу определяемого компонента вводят гравиметрический фактор  $F$ , который равен

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{\text{молярная масса определяемого вещества}}{\text{молярная масса гравиметрической формы}},$$

где  $a$  и  $b$  — целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе было химически эквивалентно.

Например, если гравиметрической формой является  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , то для пересчета в  $\text{MgO}$  следует использовать  $F = 2\text{MgO}/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Величину навески пробы для выполнения одного определения можно рассчитать по формуле

$$g = \frac{mF}{P} 100,$$

где  $g$  — искомая навеска, г;  $m$  — масса гравиметрической формы;  $F$  — гравиметрический фактор;  $P$  — содержание определяемого компонента, %.

Масса гравиметрической формы определяется, с одной стороны, погрешностью весов, с другой — оптимальной массой осаждаемой формы. Погрешность обычных аналитических весов составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Поскольку относительная погрешность определения обычно не превышает 0,1%, погрешность весов должна составлять не больше 0,1% от минимальной массы гравиметрической формы. Отсюда

$$m \geq \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-1}} 100, \text{ т. е. } m \geq 0,1 \text{ г.}$$

В зависимости от структуры осадка масса осаждаемой формы может колебаться в следующих интервалах (в г):

аморфный ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и т. п.) .....	0,07 — 0,1
кристаллический, легкий ( $\text{CaCO}_3$ и т. п.) .....	0,1 — 0,15
кристаллический, тяжелый ( $\text{BaSO}_4$ и т. п.) .....	0,2 — 0,4
кристаллический, очень тяжелый ( $\text{PbSO}_4$ и т. п.) .....	до 0,5

Эти примерные критерии служат основанием для оценки массы гравиметрической формы и массы пробы соответственно.

Например, какую навеску стали, содержащей около 0,5% никеля, следует взять для определения никеля в виде диметилглиоксимата? Диметилглиоксимат никеля — мелкокристаллический осадок, внешне напоминающий аформный, поэтому можно принять массу осаждаемой формы равной 0,1 г. Гравиметрическая и осаждаемая формы в данном случае совпадают, следовательно,  $m=0,1$  г, гравиметрический фактор  $F=0,2032$ . Отсюда величина навески

$$g = \frac{0,1 \cdot 0,2032}{0,5} 100 = 0,4 \text{ г.}$$

**Примечание.** Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, в котором отражены все этапы работы и все экспериментальные данные. Нужно придерживаться такой последовательности записей в журнале: 1) дата начала анализа; 2) название работы; 3) краткая сущность метода и методика; 4) последовательное представление данных измерений.

## 2.2. ТЕХНИКА РАБОТЫ

**Взятие точной навески.** Одним из основных приборов в количественном анализе являются аналитические весы — прибор для определения массы вещества. Обычно они позволяют определять массу с точностью до 0,0001 г. Вес и масса связаны соотношением:

$$F = mg,$$

где  $F$  — вес — сила, с которой тело притягивается к Земле;  $g$  — ускорение силы тяжести, величина переменная, зависящая от географической широты и высоты над уровнем моря;  $m$  — масса тела, величина постоянная во всех точках земного шара.

Весы служат для нахождения неизвестной массы вещества путем сравнения ее с известной массой разновесок.

## Правила обращения с аналитическими весами.

1. Нагрузка на чашки весов не должна превышать предельной, указанной для данной системы весов.

2. Взвешиваемый предмет и разновески можно помещать на чашки весов и снимать с чашек только при закрытом арретире.

3. Температура взвешиваемого предмета и температура окружающего веса воздуха должны быть одинаковыми (нельзя взвешивать теплые предметы!).

4. Взвешиваемые вещества должны находиться в чистой, сухой таре (бюксы, тигли, часовые стекла и т. п.). Вещества нельзя непосредственно помещать на чашки весов. Летучие и гигроскопичные вещества нужно взвешивать в хорошо закрытых сосудах.

5. Дверцы весов во время взвешивания должны быть закрыты.

6. Все взвешивания для данного анализа должны производиться на одних и тех же весах.

Весы нужно содержать в чистоте, случайно рассыпанное вещество нужно удалить специальной кисточкой. При неисправности весов следует обращаться к преподавателю.

Анализ начинается со взятия точной навески анализируемого вещества. Перед этим необходимо выбрать ее примерную величину, которая зависит от ряда факторов, в частности величина навески определяется примерным содержанием определяемого компонента в пробе. В общем случае навеска не должна быть ни слишком большой, ни слишком малой. Величина навески зависит от характера осаждаемой формы. Осадок должен выделяться в таких количествах, чтобы его можно было легко отфильтровать и промыть. Поэтому, если речь идет о кристаллических осадках (типа  $\text{BaSO}_4$ ), то нужно брать такую навеску, чтобы масса гравиметрической формы составляла  $\sim 0,3 - 0,5$  г. Если выделяется объемистый аморфный осадок (например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), то навеска анализируемого вещества должна быть такой, чтобы масса гравиметрической формы составляла  $\sim 0,1 - 0,2$  г. Навеска одного и того же анализируемого вещества может быть различной в зависимости от выбранного метода анализа. Если осаждают алюминий в виде гидроксида (аморфный осадок), навеска должна иметь одну величину, если этот элемент осаждают 8-оксихинолином (кристаллический осадок) — другую.

Навески твердых веществ берут обычно в бюксах, стеклянных стаканчиках, на часовых стеклах. Бюксами пользуются обязательно при взвешивании гигроскопичных и летучих веществ.

Существуют два основных метода взятия точной навески.

1. Взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г) чистый сухой бюкс (стаканчик, часовое стекло). Затем помещают его на технические весы, насыпают в него и отвешивают (с точностью до 0,01 г) анализируемое вещество. После чего бюкс

с веществом взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г). Разность двух взвешиваний на аналитических весах дает массу взятой навески. Взвешенное вещество осторожно, не распыляя, пересыпают в химический стакан (или через сухую воронку в колбу), после чего смывают в стакан водой из промывалки оставшиеся в бюксе и в воронке частицы вещества.

2. На технических весах вначале взвешивают пустой бюкс, а затем с анализируемым веществом. Помещают бюкс с веществом на аналитические весы и взвешивают (с точностью до 0,0001 г). Осторожно пересыпают, не распыляя, вещество в стакан (или через сухую воронку в колбу). Бюкс с оставшимися частицами вещества вновь взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний на аналитических весах находят массу навески. Этот способ называется «взятием навески по разности», он наиболее часто применяется в гравиметрии.

Жидкости для анализа тоже берут по разности, всегда пользуясь для этого бюксами.

**Переведение навески в раствор.** Важным этапом анализа является выбор растворителя для растворения анализируемого вещества. Некоторые вещества растворимы в воде, но чаще для растворения приходится использовать другие растворители, их нужно выбирать так, чтобы растворение было полным. При выборе растворителя нужно учитывать и химический состав анализируемого материала. Например, не рекомендуется применять соляную кислоту, если анализируемый объект содержит мышьяк, ртуть (II), так как при растворении эти элементы могут быть частично потеряны из-за летучести их хлоридов. Наиболее часто для растворения используют кислоты: соляную, серную, азотную, хлорную или их смеси; реже применяют растворы гидроксидов щелочных металлов.

Растворение навески обычно проводят в химических стаканах вместимостью 200 — 500 мл, при этом надо следить, чтобы не потерялась часть вещества при растворении за счет разбрызгивания раствора, если реакция растворения протекает бурно, или если при растворении выделяются пузырьки газов, которые могут увлечь за собой часть раствора. Поэтому стакан обязательно закрывают часовым стеклом так, чтобы его выпуклая часть была обращена внутрь стакана. Растворитель добавляют постепенно, небольшими порциями, осторожно приливая его по внутренней стенке стакана.

Иногда для ускорения растворения следует нагревать содержимое стакана. Для нагревания используют водяную или песочную баню, можно пользоваться электроплиткой с терморегулятором. Нагревание должно быть постепенным и равномерным. После окончания растворения вещества нужно ополоснуть водой



из промывалки часовое стекло и стенки стакана, сливая промывные воды в тот же стакан. Иногда после растворения раствор имеет слишком большой объем, в этом случае его следует упарить. Кипение раствора недопустимо, так как могут быть потери вещества за счет разбрызгивания раствора.

Ряд веществ невозможно перевести в растворимое состояние с помощью жидких реагентов. В этих случаях прибегают к сплавлению с помощью плавней. В качестве плавней применяют безводные карбонаты натрия и калия (часто их смесь для понижения температуры плавления), гидросульфат, пиросульфат калия или натрия, едкий натр, пероксид натрия и др., т. е. вещества кислотного или основного характера в зависимости от состава анализируемого материала.

Если анализируемое вещество предполагается сплавлять, его предварительно очень тонко измельчают в ступке; для сплавления применяют фарфоровые, кварцевые, платиновые, железные, никелевые тигли. Размер тигля выбирают так, чтобы он был заполнен массой для сплавления не более чем наполовину. Берут навеску, взвешивая на аналитических весах пустой тигель и тигель с анализируемым веществом (см. выше). Затем в тигель с навеской постепенно, небольшими порциями, вносят 5 — 8-кратное количество плавня, каждый раз тщательно перемешивая содержимое тигля маленьким шпателем или стеклянной палочкой; последней порцией плавня «ополаскивают» шпатель или палочку. Закрывают тигель крышкой, ставят в фарфоровый треугольник и слабо нагревают в течение нескольких минут на небольшом пламени газовой горелки, чтобы не произошло потери вещества за счет выделения воды и газов. Затем проводят сплавление при нужной температуре (300 — 1200 °C) на газовой горелке или в электрической печи. По окончании сплавления тигель медленно охлаждают (до темно-красного каления), берут его тигельными щипцами (с платиновыми наконечниками) и медленно вращают, чтобы плав распределился тонким слоем по стенкам тигля для облегчения отделения плава от тигля, после чего тигель резко охлаждают, погружая его в чашку с холодной водой (это приводит к растрескиванию плава и облегчает его отделение от стенок тигля). Охлажденный тигель помещают в фарфоровую или платиновую чашку и переводят плав в раствор, обрабатывая его водой или раствором кислоты. После полного отделения плава от тигля (или после полного растворения плава) тигель с помощью стеклянной палочки вынимают из чашки и тщательно ополаскивают водой из промывалки над чашкой или стаканом, в котором будут проводить осаждение.

К сплавлению стараются не прибегать, так как оно имеет ряд недостатков и в первую очередь тот, что исследуемый раствор,

полученный в результате сплавления, значительно загрязнен посторонними веществами, так как плавни, как сказано выше, берутся в больших количествах.

**Осаждение.** В гравиметрии применяют различные осадители. Это могут быть неорганические реагенты, например соляная или серная кислота (для осаждения ионов серебра или бария), хлорид бария (для осаждения сульфат-ионов), водный раствор аммиака (для осаждения гидроксидов) и т. д. Большое значение имеют органические осадители, обладающие рядом преимуществ перед неорганическими. Наиболее часто применяют 8-оксихинолин, диметилглиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол, тетрафенилборат натрия и др. Осаждение проводят в химических стаканах вместимостью 200 — 400 мл, как правило, из горячих разбавленных растворов путем медленного прибавления раствора реагента-осадителя при непрерывном перемешивании раствора.

Прежде всего следует рассчитать нужный объем раствора-осадителя с учетом его небольшого избытка (избыток обычно составляет ~10%). Рассчитывают объем растворителя исходя из взятой навески образца и примерного содержания в нем определяемого компонента. Рассчитанное количество раствора осадителя помещают в бюретку и закрепляют ее в штативе (иногда осадитель добавляют в осаждаемый раствор не из бюретки, а из пипетки, но это менее удобно и требует хороших навыков работы). Исследуемый раствор разбавляют до нужного объема, добавляют в него необходимые вспомогательные реагенты и нагревают, не доводя до кипения (чтобы не произошло потерь из-за разбрызгивания раствора), поместив стакан на асбестовую сетку над газовой горелкой или на электроплитку с терморегулятором. Помещают в стакан стеклянную палочку с резиновым наконечником так, чтобы наконечник был снаружи (стеклянные палочки являются важным инструментом в гравиметрии, служащим для перемешивания растворов, для фильтрования жидкостей, перенесения их из одного сосуда в другой; эти палочки диаметром 4 — 6 мм снабжены с одного конца резиновым наконечником, рис. 2.1). Ставят стакан под бюретку так, чтобы носик бюретки находился внутри стакана, и медленно, по каплям, добавляют раствор осадителя при непрерывном перемешивании осаждаемого раствора палочкой (следует избегать касания палочкой стенок стакана). Раствор осадителя должен литься по внутренней стенке стакана, а не падать каплями в середину, во избежание разбрызгивания. После добавления рассчитанного количества осадителя следует убедиться в полноте осаждения. Для этого дают осадку осесть на дно стакана и к просветленному раствору добавляют несколько капель осадителя, наблюдая, не появится ли муть в местах падения капель осадителя. Если муть не появляется, то можно считать, что полнота осаждения достигнута.

**Отфильтровывание и промывание осадков.** Кристаллические осадки отфильтровывают после их настаивания под маточным раствором в течение нескольких часов. Не вынимая стеклянную палочку, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют. Аморфные осадки отфильтровывают через 5—10 мин после осаждения, дав осадку собраться на дне стакана. Отделять осадок от раствора можно с помощью специальных фильтрующих тиглей или фильтровальной бумаги. Фильтрующие тигли бывают двух типов: фарфоровые и стеклянные. Первые имеют неглазурованное пористое дно, причем тигли различаются по номерам в зависимости от размеров пор дна и могут быть применены для отфильтровывания осадков различной дисперсности. В стеклянных тиглях дно представляет собой пористую стеклянную пластинку; они также различаются по номерам в зависимости от размеров пор фильтрующей пластинки. Фарфоровые тигли выдерживают прокаливание выше  $500^{\circ}\text{C}$ , стеклянные тигли можно лишь высушивать при температуре не выше  $150^{\circ}\text{C}$ .

Перед работой тигли тщательно промывают кислотами (соляной или азотной) для очистки пор, иногда раствором аммиака (для очистки от остатков осадка  $\text{AgCl}$ ). Затем их промывают водопроводной водой и, наконец, несколько раз ополаскивают дистиллированной. Промывание тиглей и отфильтровывание через них осадков проводят с отсасыванием жидкости под вакуумом. Для этого тигель вставляют в просверленную резиновую пробку (прокладку), которой закрывают колбу для отсасывания жидкости, присоединенную через предохранительную склянку к водоструйному насосу (рис. 2.2). Техника фильтрования через



Рис. 2.1. Стеклянная палочка с резиновым наконечником

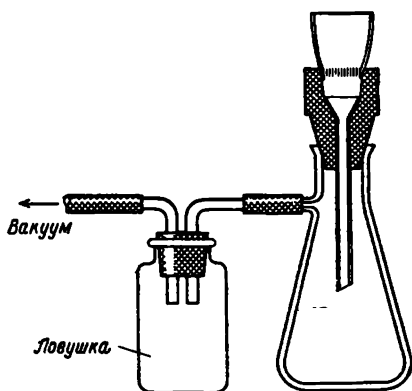


Рис. 2.2. Установка для вакуумного фильтрования

фильтрующие тигли аналогична технике фильтрования через бумажные фильтры; доведение фильтрующих тиглей до постоянной массы аналогично доведению до постоянной массы обычных тиглей (см. ниже).

Чаще, чем фильтрующие тигли, в гравиметрии применяют специальные бумажные фильтры. Взвешивать осадок вместе с фильтрами нельзя из-за гигроскопичности бумаги, поэтому фильтр вместе с отфильтрованным на него осадком помещают в фарфоровый или платиновый тигель и сжигают. Фильтры для гравиметрии называются беззольными. После сжигания фильтра остается зола, масса которой мала (около 0,1 мг) и заведомо известна, поэтому при необходимости в результате взвешивания можно внести поправку. Беззольные фильтры выпускаются разной степени пористости, которую обозначают специальной лентой, опоясывающей пачку фильтров. Различают фильтры с синей лентой («синяя лента») — это наиболее плотные фильтры, на них отфильтровывают мелкокристаллические осадки типа  $\text{BaSO}_4$ . Фильтры с «белой лентой» служат для отфильтровывания осадков средней дисперсности типа  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Фильтры с «красной лентой» наименее плотные, на них отфильтровывают крупнокристаллические и аморфные осадки. Таким образом, выбор фильтра определяется характером осадка. Фильтры бывают разных размеров, наиболее часто употребляемые имеют диаметр 6, 9 и 12 см. Размер фильтра выбирают не по объему жидкости, которую нужно профильтровать, а по объему осадка — он должен занимать не более половины сложенного конусом фильтра.

Фильтрование — процесс достаточно длительный, но он может быть еще более замедлен, если не соблюдать приведенных ниже правил работы.

Для фильтрования выбирают подходящий по пористости и размерам фильтр. Осторожно, чистыми сухими руками перегибают его по диаметру пополам, затем полученный полукруг перегибают еще раз пополам, но так, чтобы боковые линии и верхние четверти круга не совпадали на 3 — 5 мм. Отрывают уголок у приспущенного сектора (рис. 2.3) (такой способ подготовки фильтра дает возможность плотно вложить его в воронку). Затем разворачивают фильтр, чтобы образовался конус (край с оторванным уголком должен находиться снаружи конуса), и вставляют его в стеклянную воронку, телесный угол которой должен составлять  $\sim 60^\circ$ . Слегка смачивают фильтр из промытой дистиллированной водой и осторожно прижимают пальцами края фильтра к стенкам воронки так, чтобы фильтр плотно без зазоров прилегал к воронке одинарным слоем бумаги. Правильно вложенный в воронку фильтр показан на рис. 2.4. Край

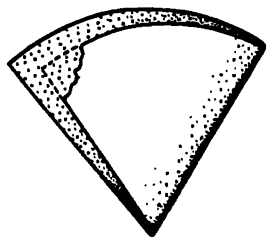


Рис. 2.3. Правильно сложенный фильтр

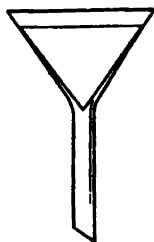


Рис. 2.4. Правильно вложенный в воронку фильтр

фильтра должен отстоять от края воронки на 5 — 8 мм. Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива (воронка должна плотно и устойчиво держаться в кольце), подставляют под воронку чистый стакан для сбора фильтрата таким образом, чтобы носик воронки касался внутренней стенки стакана, и приступают к фильтрованию. Осадок должен находиться на дне стакана, его не следует взмучивать (если взмутить осадок, то после внесения на фильтр первых порций жидкости с осадком фильтрование сильно замедлится, так как частицы осадка забьют поры фильтра).

Берут стакан с осадком правой рукой, подносят к воронке, осторожно левой рукой вынимают палочку из стакана, чтобы ни одна капля раствора не попала мимо фильтра, ставят палочку почти вертикально над воронкой, опуская ее конец на глубину воронки примерно на 2 см в той части фильтра, где он имеет три слоя (палочка не должна касаться фильтра!), подносят стакан, прижимают его носик к палочке и, наклоня стакан, сливают жидкость на фильтр. Уровень жидкости на фильтре должен быть всегда на 4 — 5 мм ниже его края (рис. 2.5). Если жидкость быстро проходит сквозь фильтр, то следует держать стакан в наклонном положении и непрерывно сливать по палочке жидкость. Если жидкость проходит сквозь фильтр медленно, следует прерывать ее приливание на фильтр — привести стакан в вертикальное положение, не удаляя его от воронки, опустить в него палочку, не взмутив осадок (палочка должна быть или в руке, или в стакане, ни в коем случае нельзя класть ее на стол!), и поставить стакан на стол. Повторять процесс приливания жидкости на фильтр, как описано выше.

После того как вся прозрачная жидкость будет слита с осадка, следует внимательно посмотреть фильтрат: не проскочили ли частицы осадка, и если жидкость абсолютно прозрачна и не нужна для дальнейшей работы, ее следует вылить и поставить

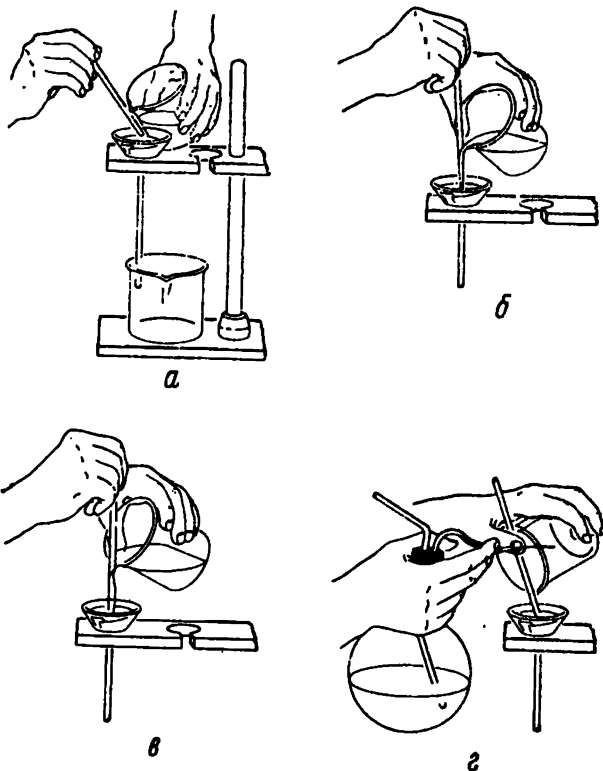


Рис. 2.5. Операция фильтрования. Приемы декантации (а, б, в) и перенесения осадка (г)

под воронку пустой стакан. Иногда при перенесении на фильтр первых порций жидкости с осадком наблюдается частичное прохождение его через фильтр; в этом случае рекомендуется перефильтровать фильтрат через тот же фильтр. Естественно, что удобнее перефильтровывать меньшие объемы раствора. После этого приступают к промыванию осадка декантацией и перенесению его на фильтр. Предварительно выбирают промывную жидкость. Ею может быть вода, но чаще это разбавленные растворы электролитов, которые при высушивании или прокаливании осадка улетучиваются. Промывной раствор должен находиться в промывалке.

Промывание декантацией заключается в том, что струей промывной жидкости, направленной из промывалки, взмучивают осадок, перемешивают его палочкой, дают ему отстояться несколько минут, и просветленную жидкость сливают по палочке на

фильтр, оставляя основную часть осадка в стакане. Эту операцию повторяют 2 — 3 раза. После этого с помощью небольших порций промывной жидкости, взмучивая осадок и не давая ему отстаиваться, переносят его на фильтр. Однако часть осадка всегда остается на стенках стакана и палочке. Для перенесения этой части осадка на фильтр поступают следующим образом. Осторожно ополаскивают над стаканом с оставшимся осадком палочку промывной жидкостью из промывалки, берут маленький кусочек беззольного фильтра и протирают им палочку, снимая частицы осадка, этот кусочек фильтра присоединяют к осадку на фильтре. Перевертывают палочку и с помощью резинового наконечника и небольших порций промывной жидкости протирают дно и стенки стакана, освобождая приставший осадок и перенося его на фильтр. Можно закончить операцию перенесения осадка на фильтр, протерев стенки стакана кусочком беззольного фильтра с помощью палочки. Этот кусочек фильтра тоже нужно поместить в фильтр с осадком.

После перенесения осадка на фильтр следует внимательно осмотреть стенки стакана, чтобы убедиться, что в стакане не осталось частиц осадка. Осадок на фильтре промывают 3 — 4 раза, давая полностью стекать жидкости. Затем с помощью подходящего реагента проверяют полноту промывания осадка. Например, если его отмывают от хлорид-ионов, то собирают несколько капель фильтрата в пробирку с раствором нитрата серебра в среде 2 М  $\text{HNO}_3$ . Когда осадок отмыт, дают полностью стечь промывной жидкости и слегка подсушивают осадок вместе с фильтром. Для этого воронку с фильтром помещают на небольшое время в сушильный шкаф с температурой 100 — 150 °С (воронку ставят вертикально либо в отверстия, имеющиеся в полочках шкафа, либо помещают в горло конической колбы, чтобы воронка не перевернулась). Фильтр после подсушивания должен оставаться слегка влажным; если он пересохнет, то станет ломким и будет невозможно без потерь перенести его вместе с осадком в тигель.

После того, как фильтр с осадком подсушен, его извлекают из воронки. С помощью тоненького металлического шпателька или стеклянной лопаточки отделяют край фильтра от стенок воронки и загибают их над осадком, полностью закрывая последний. Пакетик с осадком извлекают из воронки и помещают в тигель. Так как после сжигания фильтра осадок взвешивают в тигле, масса последнего должна быть постоянной и точно известной. Однако часто при прокаливании тигли изменяют свою массу, масса их может изменяться и за счет гигроскопичности. Поэтому важной операцией в гравиметрии является доведение тиглей до постоянной массы, эта операция длительна и потому проводится

параллельно с другими операциями с самого начала проведения гравиметрического определения.

**Доведение тиглей до постоянной массы. Высушивание или прокаливание осадков.** Чисто вымытый тигель высушивают или прокаливают в течение часа в тех температурных условиях, в которых будут высушивать или прокаливать осадок. Затем тигель с помощью тигельных щипцов переносят в эксикатор — специальный сосуд, служащий для защиты предметов от поглощения влаги из воздуха. В нижней части эксикатора находится осушающее вещество. Эксикатор снабжен притертой крышкой; чтобы открыть или закрыть эксикатор, крышку, шлиф которой смазан вазелином, сдвигают в сторону (рис. 2.6.) Если в эксикатор помещают сильно нагретый тигель, то не следует сразу плотно его закрывать, нужно слегка сдвинуть крышку для выхода воздуха, а затем уже плотно закрыть. Тигель охлаждают в эксикаторе до температуры весовой комнаты и взвешивают. После этого повторяют высушивание или прокаливание тигля в течение 15 мин, охлаждают в эксикаторе и вновь взвешивают. Операцию повторяют до тех пор, пока два взвешивания будут отличаться друг от друга не более чем на 0,2 мг. (Аналогично доводят до постоянной массы и фильтрующие тигли.)

В процессе работы тигель должен находиться либо в нагревательном приборе, либо в эксикаторе, либо на чашке весов. Хранить его на воздухе недопустимо!

В доведенный до постоянной массы тигель помещают фильтр с осадком, тигель ставят в фарфоровый треугольник, помещенный на кольцо штатива, и медленно нагревают его на маленьком пламени газовой горелки (дно тигля должно отстоять от пламени горелки ~ на 10 см). Сильно и быстро нагревать не следует, так как, если осадок влажен, может произойти выбрасывание его частиц. Когда вся влага будет удалена, слегка опускают тигель и увеличивают пламя горелки, чтобы фильтр постепенно обуг-



Рис. 2.6. Способы переноса эксикатора



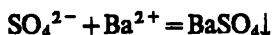
ливался. Он не должен загораться, иначе пламя может унести частицы осадка. Если загорание произошло, нужно сейчас же удалить горелку и с помощью щипцов плотно закрыть тигель крышкой, затем вновь открыть ее. Когда бумага полностью превратится в уголь, приступают к его выжиганию и прокаливанию осадка при той температуре (на горелке или в электрической печи) и в течение того времени, которое указано в методике. После прокаливания тигель охлаждают в эксикаторе до температуры весовой комнаты, взвешивают и повторяют прокаливания и взвешивания до достижения постоянной массы тигля с осадком.

## Практические работы

### Работа 1

#### Определение серы в растворимых сульфатах (например, в смеси $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Определение серы в веществах, содержащих растворимые сульфаты, основано на осаждении кристаллического осадка  $\text{BaSO}_4$ :



Осадок выделяют из нагретого слабокислого раствора. Прокалывают осадок при температуре около  $800^\circ\text{C}$  (газовая горелка). Гравиметрической формой является  $\text{BaSO}_4$ . Гравиметрический фактор для расчета массы  $\text{SO}_4^{2-}$  равен  $F_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,4116$ , массы серы —  $F_s = 0,1374$ .

#### Реагенты

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 2 М раствор.

Хлорид бария,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5%-ный раствор.

Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 2 М раствор.

Выполнение определения. Взвешивают на аналитических весах точную навеску (0,3 — 0,4 г) анализируемого вещества, переносят навеску в стакан вместимостью 300 — 400 мл, в который помещена стеклянная палочка, растворяют вещество в воде и разбавляют полученный раствор примерно до 150 — 200 мл, прибавляют к раствору 2 — 3 мл 2 М  $\text{HCl}$ , нагревают раствор почти до кипения и приливают к нему по каплям из бюретки

раствор хлорида бария. Количество осадителя рассчитывают, принимая навеску за чистый сульфат натрия + 10% избытка. Во время прибавления осадителя раствор перемешивают палочкой. Дают осадку собраться на дне стакана и проверяют полноту осаждения, прибавив несколько капель осадителя. Если полнота осаждения не достигнута, прибавляют еще несколько миллилитров раствора хлорида бария. Не вынимая стеклянную палочку, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют стоять не менее 12 ч. Созревание осадка можно ускорить, если перед осаждением добавить в исследуемый раствор 2 — 3 мл 1%-ного раствора пикриновой кислоты. В этом случае раствор с осадком достаточно оставить перед фильтрованием на 1 — 2 ч в теплом месте (например, на водяной бане).

Осадок фильтруют на фильтр «синяя лента», сливая сначала на фильтр прозрачную жидкость и собирая фильтрат в чистый стакан. Первые порции фильтрата полезно проверить на полноту осаждения. Когда большая часть прозрачной жидкости пройдет сквозь фильтр, а осадок почти весь останется в стакане, где проводили осаждение, выливают фильтрат и ставят под воронку пустой стакан. Затем промывают осадок в стакане холодной дистиллированной водой декантацией 2 — 3 раза и переносят осадок на фильтр небольшими порциями холодной дистиллированной воды из промывалки. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, снимают палочкой с резиновым наконечником. Когда весь осадок будет перенесен на фильтр, его на фильтре промывают 3 — 4 раза водой. Последние промывные воды проверяют на полноту промывания раствором  $\text{AgNO}_3$  в среде 2 М  $\text{HNO}_3$  (допустима лишь слабая опалесценция). Затем воронку с фильтром помещают на несколько минут в сушильный шкаф, подсушивают фильтр с осадком и, согнув края фильтра к центру, помещают слегка влажный фильтр с осадком в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель (тигель прокаливают на полном пламени газовой горелки). Вставляют тигель в треугольник и, держа его высоко над маленьким пламенем горелки, досушивают фильтр и обугливают его. Когда обугливание закончится, увеличивают пламя горелки, опускают треугольник с тиглем, дают выгореть углю, после чего прокаливают осадок на полном пламени горелки 10 — 15 мин. По охлаждении в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Повторяют 10-минутные прокаливании до достижения постоянной массы (0,2 мг). Рассчитывают содержание сульфат-ионов или серы в образце в процентах.

## Работа 2

### Определение бария в воднорастворимых веществах (например в смеси $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ )

#### Реагенты

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 2 М раствор.

Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

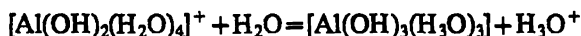
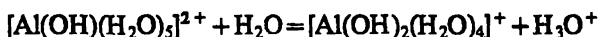
Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 2 М раствор.

Выполнение определения. Барий определяют по выше-приведенной методике определения сульфат-ионов. Естественно, что в этом случае осадителем является серная кислота. Количество ее 2 М раствора, необходимое для осаждения сульфата бария, рассчитывают, считая навеску чистым  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 100\%$  избытка. Найденное количество миллилитров серной кислоты разбавляют водой до 12 — 15 мл, переносят в бюретку и проводят осаждение, фильтрование и прокаливание осадка  $\text{BaSO}_4$ , как указано выше. Гравиметрический фактор  $F_{\text{Ba}} = 0,5884$ .

## Работа 3

### Определение алюминия

Одним из гравиметрических методов определения алюминия является осаждение его в виде гидроксида с последующим прокаливанием осадка до оксида. Добавлением подходящего основания ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и т. п.) смещают равновесие в растворах солей алюминия в сторону выделения гидроксида:



При осаждении гидроксида алюминия нужно иметь в виду его амфотерность и вести осаждение при контролируемом значении pH (изоэлектрическая точка лежит в интервале pH 6,5 — 7,5). Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а вернее,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  теряет воду и становится негигроскопичным только при прокаливании при температуре 1200 °С и выше. Гравиметрической формой является  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , гравиметрический фактор  $F_{\text{Al}} = 0,5292$ .

## Реагенты

Хлорид аммония,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , кристаллический.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , концентрированная с пл. 1,17.

Аммиак,  $\text{NH}_3$ , раствор 1:1.

Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

Нитрат аммония,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2%-ный раствор.

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 2 М раствор.

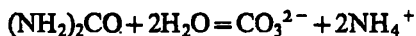
Индикатор метиловый красный, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. Исследуемый раствор разбавляют водой до 200 мл, вводят 4 — 5 г хлорида аммония (или 5 мл конц.  $\text{HCl}$ ), несколько капель метилового красного, раствор нагревают почти до кипения и прибавляют к нему по каплям из бюретки раствор аммиака (1:1) до изменения окраски раствора из красной в желтую. Во время прибавления аммиака раствор непрерывно перемешивают. Нагревают раствор 1 — 2 мин, затем дают осадку отстояться в течение 5 мин и отфильтровывают на фильтр «красная лента». Осадок промывают 3 — 4 раза декантацией, переносят на фильтр и промывают осадок на фильтре горячим раствором нитрата аммония, предварительно нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Полноту промывания контролируют раствором нитрата серебра, подкисленным 2 М азотной кислотой. Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф и слегка подсушивают осадок. Затем фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы при температуре около 1200 °С тигель, осторожно на горелке обугливают фильтр, после чего помещают тигель в муфельную печь и прокаливают осадок 1 ч при температуре около 1200 °С. Прокаливание оксида алюминия повторяют до получения постоянной массы.

## Работа 4

### Осаждение гидроксида алюминия мочевиной (гомогенное осаждение)

При нагревании водного раствора, содержащего мочевины, происходит реакция



Ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  образуются медленно, нейтрализация раствора происходит очень постепенно, благодаря чему гидроксид алюминия выделяется в виде хорошо скоагулированного, компактного осадка.

## Реагенты

Хлорид аммония,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , кристаллический.

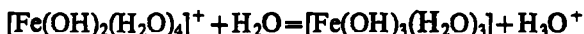
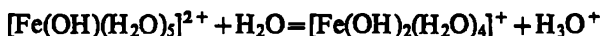
Мочевина,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , кристаллическая.

Выполнение определения. Анализируемый раствор соли алюминия разбавляют водой примерно до 100 мл, добавляют 5 г хлорида аммония, 15 г мочевины, закрывают стакан часовым стеклом и ставят его на кипящую водяную баню. Раствор выдерживают 1 ч на водяной бане, затем осадок отфильтровывают и проводят все операции согласно вышеприведенной методике.

## Работа 5

### Определение железа (III)

Железо осаждают в виде водного гидроксида, смещая вправо протолитические реакции добавлением аммиака:



Гидроксид железа прокаливают на горелке при температуре  $800^\circ\text{C}$  до оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , гравиметрический фактор  $F_{\text{Fe}} = 0,6994$ .

Прокаливание осадка при температуре около  $1200^\circ\text{C}$  может привести к погрешностям определения за счет реакции



Если анализируемый раствор содержит железо (II), то его предварительно окисляют азотной кислотой.

## Реагенты

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 2 М раствор, концентрированная с пл. 1,40.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , концентрированная с пл. 1,17.

Аммиак,  $\text{NH}_3$ , раствор 1:1.

Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

Выполнение определения. К анализируемому раствору до его разбавления добавляют 5 мл конц.  $\text{HCl}$  и 1 — 1,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , раствор нагревают на песочной бане и слабо кипятят

3 — 5 мин. Раствор разбавляют водой примерно до 150 мл, нагревают почти до кипения и приливают к нему при перемешивании раствор аммиака до появления явного запаха. Дают осадку собраться на дне стакана и фильтруют на фильтр «красная лента». Осадок промывают 3 — 4 раза декантацией горячим 1%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , переносят на фильтр, оставшиеся на стенках стакана частицы осадка снимают палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают горячим 1%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , проверяют на полноту промывания раствором нитрата серебра, подкисленным раствором 2 М азотной кислоты (допустима лишь слабая опалесценция). Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф, подсушивают осадок и помещают фильтр с осадком в тигель, доведенный до постоянной массы. Осторожно обугливают фильтр и прокаливают осадок на полном пламени горелки. Прокаливание (по 10 — 15 мин) повторяют до получения постоянной массы.

## Работа 6

### Определение железа и алюминия при совместном присутствии

#### Реагенты

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 2 М раствор, концентрированная с пл. 1,40.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , концентрированная с пл. 1,17.

Аммиак,  $\text{NH}_3$ , раствор 1:1.

Нитрат аммония,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2%-ный раствор.

Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

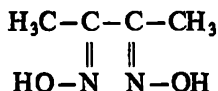
Индикатор метиловый красный, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. К исследуемому раствору (до его разбавления) добавляют 5 мл конц.  $\text{HCl}$  и 1 — 1,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ . Раствор нагревают на песочной бане и слабо кипятят 3 — 5 мин, затем раствор разбавляют водой до 150 — 200 мл, нагревают почти до кипения, добавляют несколько капель метилового красного и прибавляют при перемешивании раствора по каплям из бюретки раствор аммиака (1:1) до изменения окраски раствора из красной в желтую (или до слабого запаха аммиака). Нагревают раствор с осадком 1 — 2 мин, дают осадку собраться на дне и отфильтровывают его на фильтр «красная лента». Осадок промывают 2 — 3 раза декантацией горячим раствором нитрата аммония, предварительно нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Переносят оставшиеся в стакане частицы осадка и промывают осадок на фильтре. Проверяют пол-

ноту промывания раствором нитрата серебра, подкисленным 2М  $\text{HNO}_3$ . Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф, подсушивают фильтр с осадком и помещают его в доведенный до постоянной массы тигель, обугливают фильтр на маленьком пламени горелки, затем прокаливают осадок в муфельной печи при 1000 — 1050 °С. Прокаливание повторяют до получения постоянной массы.

## Работа 7

### Определение никеля в стали



Диметилглиоксим количественно осаждает никель из слабощелочных растворов в виде кристаллического осадка ярко-красного цвета. Осадок высушивают при 120 °С. Гравиметрической формой является  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ . Если в исследуемом растворе присутствуют элементы, образующие в условиях осаждения никеля гидроксиды, их следует предварительно замаскировать. Например, железо (III) маскируют винной или лимонной кислотой. Гравиметрический фактор  $F_{\text{Ni}} = 0,2032$ .

#### Реагенты

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 1:1 и 2 М раствор.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , раствор 1:1.

Винная кислота,  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , кристаллическая.

Диметилглиоксим, 1%-ный аммиачный раствор.

Аммиак,  $\text{NH}_3$ , 10%-ный раствор.

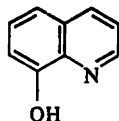
Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску стали 0,1 — 1 г в зависимости от содержания никеля помещают в стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 30 мл воды, 25 мл  $\text{HCl}$ , 5 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1), стакан накрывают часовым стеклом и помещают его на песочную баню. При слабом кипении растворяют навеску и удаляют оксиды азота. Если после растворения стали раствор остается мутным (кремниевая кислота, углерод и др.), то нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр «белая лента», собирая фильтрат и промывные воды (нерастворимый остаток промывают горячей водой) в стакан вместимостью 400 — 500 мл. Если раствор после растворения стали был прозрачным, его

количественно переносят в стакан вместимостью 400 — 500 мл. Прозрачный раствор разбавляют водой примерно до 200 мл, прибавляют к нему 6 — 8 г винной кислоты (в зависимости от навески стали) и нагревают до 60 — 70 °С. После нагревания вливают в раствор 35 мл раствора диметилглиоксима и прибавляют из бюретки по каплям при перемешивании раствор аммиака до появления слабого запаха. Содержимое стакана нагревают при перемешивании до начала кипения и оставляют на 30 — 60 мин при комнатной температуре. Затем отфильтровывают осадок в стеклянный фильтрующий тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Оставшиеся в стакане частицы осадка переносят на фильтр горячей водой. Промывают осадок горячей водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы в фильтрате (проба раствором нитрата серебра, подкисленным 2 М  $\text{HNO}_3$ ). Фильтрат следует проверить на полноту осаждения прибавлением к нему нескольких капель раствора диметилглиоксима. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 110 — 120 °С до постоянной массы.

## Работа 8

### Определение магния 8-оксихинолином



8-Оксихинолин при рН 9,5 — 12,7 количественно осаждает магний в виде желтого кристаллического осадка оксихинолината магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение может являться гравиметрической формой, если осадок высушивать при 105 °С. При высушивании при 130 °С осадок теряет воду и гравиметрической формой является  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ . При осаждении магния в растворе должны отсутствовать все элементы, кроме щелочных металлов. Гравиметрический фактор  $F_{\text{Mg}} = 0,0778$  (130 °С).

#### Реагенты

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , концентрированная с пл. 1,17.

8-Оксихинолин, 5%-ный раствор в 2 М уксусной кислоте.

Аммиак,  $\text{NH}_3$ , раствор 1:1.

Индикатор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.



Выполнение определения. Исследуемый раствор соли магния разбавляют водой примерно до 150 мл, добавляют 5 мл HCl, 5 — 7 капель фенолфталеина и нагревают примерно до 80 °С, добавляют 15 мл раствора 8-оксихинолина и прибавляют по каплям из бюретки при перемешивании раствор аммиака до слабого запаха (раствор окрашивается в розовый цвет). Раствор с осадком нагревают на водяной бане 30 — 40 мин. Затем отфильтровывают осадок в стеклянный фильтрующий тигель, промывают осадок горячей водой пока фильтрат не станет бесцветным. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 130 °С до постоянной массы.

## Работа 9

### Определение цинка 8-оксихинолином

8-Оксихинолин осаждает цинк (II) в виде желтого кристаллического осадка из уксуснокислых и щелочных растворов (в присутствии тартрат-ионов) в интервале pH 4,5 — 13,5. Оксихинолинат цинка  $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot xH_2O$ , высушенный при 100 — 105 °С, содержит 1,5 моль воды, а при 130 — 140 °С полностью теряет воду, переходя в гравиметрическую форму  $Zn(C_9H_6NO)_2$ ; гравиметрический фактор равен 0,1850. При осаждении оксихинолината цинка из уксуснокислых растворов отделяются щелочные и щелочноземельные элементы; в щелочных растворах, содержащих тартрат-ионы, осаждению цинка не мешают Al(III), Cr(III), Fe(III), Pb(II), Bi(III), Sb(V), As(V), а также Co(II), Ni(II) и Mn(II), если их количества не превышают 50 мг в 100 мл раствора. Цинк можно отделить от магния осаждением из уксуснокислых растворов. Медь хорошо маскируется тиомочевинной. Так как растворимость 8-оксихинолината цинка очень низка, этот реагент можно использовать для микрогравиметрического определения цинка. При определении цинка получают удовлетворительные результаты при использовании эмпирического гравиметрического фактора 0,1861 вместо теоретически рассчитанного 0,1850.

#### Реагенты

8-Оксихинолин, 3%-ный этанольный, ацетоновый или уксуснокислый раствор.

Ацетат натрия,  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , кристаллический.

Уксусная кислота,  $CH_3COOH$ , 3%-ный раствор.

Гидроксид натрия, NaOH, 2 М раствор.

Винная кислота,  $H_2C_4H_4O_6$ , кристаллическая.

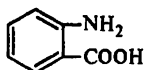
Индикатор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

**Выполнение определения. Определение в щелочной среде.** В исследуемый раствор, содержащий 15 — 20 мг цинка, добавляют 5 г винной кислоты, 5 — 7 капель раствора фенолфталеина и при перемешивании прибавляют из бюретки по каплям раствор NaOH до бледно-розовой окраски. Вводят 10 — 15 мл раствора NaOH, разбавляют водой до 100 мл и осаждают на холоду ацетоновым или этанольным раствором 8-оксихинолина вводят небольшой избыток до бледно-желтой окраски раствора. При содержании цинка до 10 мг осадок появляется только через несколько минут. Раствор с осадком нагревают на водяной бане 30 — 40 мин, полученный осадок отфильтровывают в стеклянный тигель с фильтрующим дном и промывают на фильтре горячей водой до бесцветных промывных вод. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 130 — 140 °С до постоянной массы.

**Определение в уксуснокислой среде.** К нейтральному или слабokислому раствору, содержащему 15 — 20 мг цинка, прибавляют 1 — 5 г ацетата натрия и 5 мл уксусной кислоты. Раствор нагревают до 60 °С, вводят уксуснокислый раствор 8-оксихинолина с небольшим избытком и оставляют на кипящей водяной бане до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают в стеклянный тигель с фильтрующим дном, промывают горячей водой до бесцветных промывных вод и высушивают в сушильном шкафу при 130 — 140 °С до постоянной массы.

## Работа 10

### Определение цинка антраниловой кислотой



Антраниловая кислота осаждает цинк из нейтральных и слабokислых растворов (pH 4,5 — 7,0) в виде белого кристаллического осадка состава  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . После высушивания до постоянной массы при 110 °С состав осадка соответствует формуле  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$  с теоретическим фактором пересчета на цинк 0,1937. Если осаждение проводить из кипящего раствора, то лучшие результаты получают при использовании эмпирического фактора пересчета 0,1924. Произведение растворимости равно  $5,9 \cdot 10^{-10}$ . Кроме щелочных и щелочноземельных элементов все остальные катионы, включая ионы аммония, мешают определению цинка.

#### Реагенты

Антраниловая кислота, 3%-ный раствор, 3 г антраниловой кислоты хорошо растирают в фарфоровой ступке, затем растворяют в 22 мл 1 М раствора NaOH (раствор

по лакмусу должен быть слабокислым). Полученный раствор фильтруют и разбавляют водой до 100 мл. Для промывания осадка готовят 0,15%-ный раствор: 5 мл исходного раствора разбавляют водой до 100 мл. Уксусная кислота,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 3%-ный раствор.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий 10 — 100 мг цинка, разбавляют водой до 100 — 150 мл, добавляют 1 — 2 мл уксусной кислоты ( $\text{pH} \sim 5$ ), нагревают до кипения и прибавляют при перемешивании по каплям 20 — 25 мл 3%-ного раствора антраниловой кислоты. Раствор с осадком оставляют стоять на 15 — 20 мин. Охлажденный до комнатной температуры раствор с осадком отфильтровывают в стеклянный тигель с фильтрующим дном. Осадок промывают 0,15%-ным раствором антраниловой кислоты, затем водой и 7 — 10 мл этанола и высушивают при 100 — 110 °С до постоянной массы. При малом содержании цинка осадок антранилата цинка выпадает только через 15 — 20 мин после прибавления реагента.

## Глава 3

# ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### 3.1. ВВЕДЕНИЕ

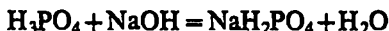
В титриметрическом анализе количество химических веществ определяют чаще всего путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в определенную реакцию. Реагент берут в количестве, эквивалентном определяемому веществу. Методы титриметрического анализа можно классифицировать, например, по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ. Эти реакции относятся к различным типам — реакциям соединения ионов и реакциям окисления — восстановления. В соответствии с этим титриметрические определения подразделяют на следующие основные методы: метод кислотно-основного титрования, методы комплексометрического и окислительно-восстановительного титрования.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ( $n_1 = n_2$ ). Эквивалент — условная или реальная частица, которая может присоединять, высвобождать, замещать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или быть эквивалентна одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Если определяемое вещество А реагирует с титрантом В по уравнению



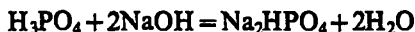
то из этого уравнения следует, что одна частица А эквивалентна  $b/a$  частицам вещества В. Отношение  $b/a$  называют фактором эквивалентности и обозначают  $f_{\text{эк}}$ .

Например, для кислотно-основной реакции



$$f_{\text{эк}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,$$

а для реакции



$$f_{\text{эк}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2.$$

В окислительно-восстановительной полуреакции



$$f_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 1/5,$$

но в полуреакции



$$f_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 1/3.$$

Молярной массой эквивалента вещества называют массу одного моля эквивалента этого вещества, которая равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Так как число эквивалентов веществ, вступающих в реакцию, равно  $n = cV \cdot 10^{-3}$  (где  $c$  — молярная концентрация эквивалента,  $V$  — объем), то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо равенство

$$c_1 V_1 = c_2 V_2.$$

Если молярная концентрация одного вещества известна, то, измеряя объемы реагирующих веществ, можно рассчитать неизвестную концентрацию второго вещества.

Молярная концентрация  $c$  — отношение числа молей растворенного вещества к объему. Например,  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  или  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  М; это означает, что в 1 л раствора содержится  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,1$  условных частиц  $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$  или в 1 л растворено 4,9 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

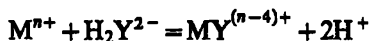
Например, раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  стандартизовали по 0,1280 М раствору  $\text{HCl}$ . Для титрования 46,25 мл раствора кислоты потребовалось 31,76 мл раствора основания. Следовательно,

$$c(1/2 \text{ Ba(OH)}_2) = (46,25 \cdot 0,1280) / 31,76 = 0,1864 \text{ M}$$

и

$$m = cMf_{\text{экв}} = 0,1864 \cdot 171,34 \cdot 1/2 = 15,97 \text{ г/л.}$$

В реакциях комплексообразования для вещества довольно трудно определить понятие молярная масса эквивалента. В данном случае обычно базируются на стехиометрии реакции. Например, в комплексонометрии независимо от заряда катиона реакции протекают по уравнению



### 3.2. ТЕХНИКА РАБОТЫ

**Мерные колбы.** Мерные колбы служат для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до определенного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка (рис. 3.1). Колбы калибруют на содержание в них определенного объема жидкости (на вливание). Объем, указанный на стенке колбы, соответствует объему жидкости (при температуре калибрования), если колба наполнена так, что нижняя часть мениска жидкости касается метки, причем доведение объема жидкости до метки должно осуществляться так, чтобы глаза наблюдателя и метка находились на одном уровне (метка сливается в прямую линию). На горле колбы над меткой не должно быть капель жидкости, внутренние стенки колбы должны быть чистыми, и жидкость

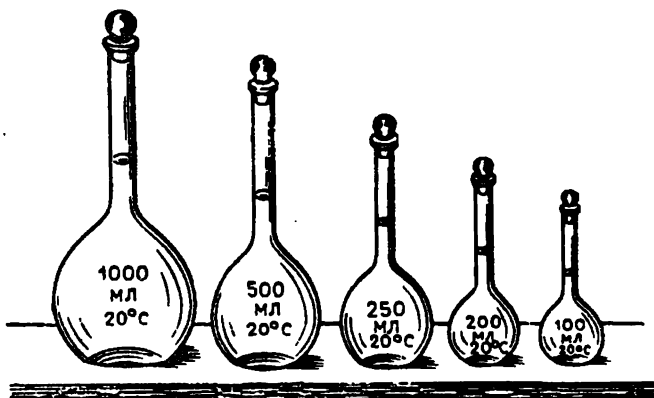


Рис. 3.1. Мерные колбы

должна смачивать их ровным слоем. Закрывают колбы специальными притертыми пробками.

Нагревать мерные колбы нельзя, иначе может произойти деформация стекла, что повлечет за собой изменение их вместимости. Мерные колбы различаются по вместимости: 25; 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл. Единицей является литр (л) — объем, занимаемый 1 кг воды при 3,98 °С и нормальном атмосферном давлении; тысячная доля литра — миллилитр (мл).

**Бюретки.** Бюретки позволяют отмерять нужные объемы жидкости и калиброваны на выливание. В зависимости от назначения бюретки бывают разных размеров и разных конструкций. Обычные лабораторные макробюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном, или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой (рис. 3.2). В резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик; если слегка нажимать резинку в том месте, где помещен шарик, то между ней и шариком образуются узкие каналы, по которым жидкость вытекает из бюретки. По вместимости эти бюретки бывают разные (обычно от 10 до 100 мл). Их калибруют в миллилитрах и их десятых долях (т. е. каждое маленькое деление бюретки соответствует 0,1 мл). Нулевое деление находится в верхней части бюретки.

Перед работой бюретки следует тщательно вымыть моющими смесями и водой так, чтобы жидкость стекала с внутренних стенок ровным слоем, не оставляя капель. Перед работой бюретку нужно три раза ополоснуть раствором, который будет в нее налит, этим раствором должна быть промыта вся внутренняя поверхность, чтобы при последующем заполнении бюретки раствором он не менял свою концентрацию за счет разбавления водой, смачивающей стенки бюретки. После ополаскивания бюретки ее закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют раствором до уровня, превышающего нулевую отметку на 2 — 3 см. Нужно проследить, чтобы вся бюретка целиком до самого кончика была заполнена раствором. В бюретке не должно быть пузырьков воздуха, особенно часто они возникают в суженной ее части. Для удаления пузырьков воздуха из бюретонок (рис. 3.2, а) обычно дают вытечь части раствора сильной струей, для бюретонок (рис. 3.2, б) отгибают вверх стеклян-

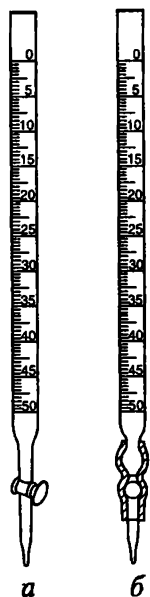


Рис. 3.2. Бюретки

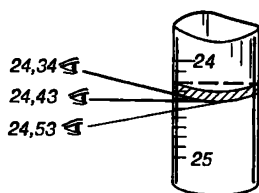


Рис. 3.3. Различное положение глаза при отсчете делений на бюретке

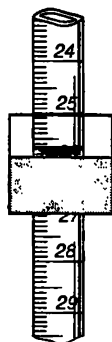


Рис. 3.4. Экран для отсчета показаний по бюретке

ную трубочку и выпускают некоторую часть жидкости. После этого вновь наливают раствор выше нулевой метки и устанавливают исходный нулевой уровень раствора. Поместив уровень нулевой отметки на уровень глаз, выпускают жидкость из бюретки до тех пор, пока край ее нижнего мениска не коснется отметки 0,00 мл. Если не соблюдать это правило, то неизбежна ошибка от параллакса (рис. 3.3). Для правильного установления мениска и при заполнении бюретки, и при последующих отсчетах объемов жидкости, израсходованных на титрование, удобно поместить сзади бюретки экран, который делают из плотной белой бумаги или картона ( $5 \times 5$  см), оклеенного белой бумагой и закрашенного наполовину черной тушью. Есть бюретки со специальным оптическим устройством, облегчающим отсчет показаний (рис. 3.4, 3.5).

В процессе титрования выливать жидкость из бюретки нужно не очень быстро; после окончания титрования нужно подождать 30 с, прежде чем производить отсчет объема раствора, вылитого из бюретки. Это делается для того, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. Отсчет по бюретке проводят всегда с точностью до 0,01 мл. Перед каждым титрованием уровень раствора нужно доводить до нулевого положения, т. е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Важен объем жидкости, идущей на титрование. Он должен быть и не слишком мал, и не слишком велик. Он не должен превышать вместимость бюретки и должен составлять примерно от  $1/3$  по  $2/3$  ее вместимости.

Пипетки применяются для точного отмеривания определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. Они бывают двух типов: градуированные (измерительные) и мерные, последние, как правило, и применяются в титриметрии (рис. 3.6, а). Мерные пипетки представляют собой узкие трубки с расширением в середине. В верхней узкой части находится

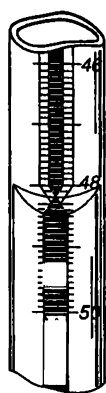
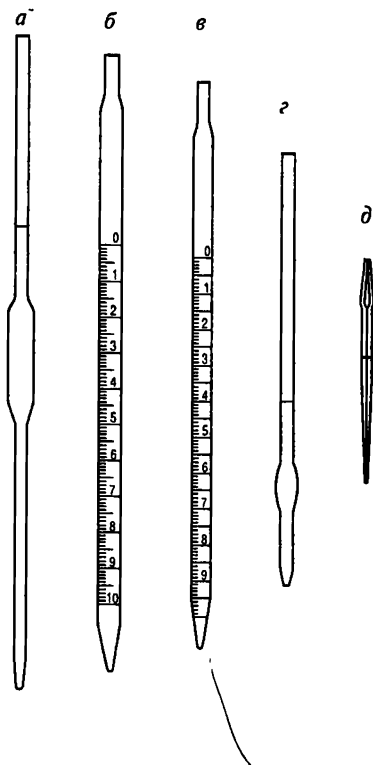


Рис. 3.5. Оптическое устройство для отсчета показаний по бюретке

Рис. 3.6. Обычные пипетки:

*a* — мерная; *б* — градуированная;  
*в* — серологическая; *г* — Оствальда-Фоллина; *д* — «ламбда»



круговая метка. Пипетки бывают разной вместимости, обычно 10; 15; 20; 25; 50 мл. Пипетки калиброваны на выливание: если заполнить пипетку до метки и вылить жидкость, ее объем будет соответствовать вместимости, указанной на пипетке, но при этом нужно строго соблюдать нижеследующие правила обращения с пипеткой.

Пипетку тщательно моют моющими смесями, заполняя ими пипетку с помощью специального приспособления (пипетатора или шприца), затем ее многократно ополаскивают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Убедившись в том, что вода смачивает внутренние стенки ровным слоем, не оставляя капель (в противном случае мытье пипетки повторяют), всю внутреннюю поверхность пипетки ополаскивают 2 — 3 раза тем раствором, который предполагается отбирать пипеткой. Для этого раствор наливают в сухой чистый стакан и используют его исключительно для промывания пипетки. Нельзя погружать непромытую пипетку в колбу с исследуемым или стандартным раствором. Ополаскивая пипетку раствором, заполняют ее каждый раз примерно на 1/3 объема, горизонтально вращая, смачивают раствором всю внутреннюю поверхность пипетки. Затем



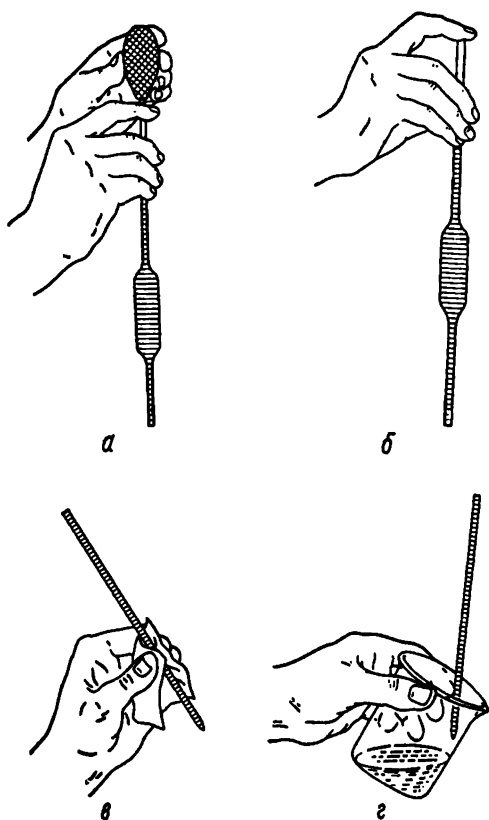


Рис. 3.7. Приемы работы с мерной пипеткой:

*а* — втяните жидкость выше метки; *б* — удерживайте уровень жидкости выше метки указательным пальцем; *в* — слегка наклоните пипетку и вытрите капли снаружи; *г* — дайте жидкости вытечь из пипетки

рования). Держа пипетку вертикально, отнимают от ее отверстия палец и дают жидкости свободно вытекать; когда вся жидкость вытечет, прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут 20 с, пока вытекут остатки (рис. 3.7). Затем вынимают пипетку и не обращают внимания на небольшое количество раствора, оставшегося в ее носике: калибрование пипеток рассчитано именно на такой способ выливания. Чтобы объем вытекающей из пипетки жидкости был постоянным (а это необходимое условие в титриметрии), нужно выливать раствор из пипетки всегда в одинаковых условиях. Выдувание оставшейся в пипетке капли раствора недопустимо, так как в этом случае невозможно добиться совпадения результатов измерения объемов.

берут пипетку большим и средним пальцами правой руки, вытирают ее внешнюю часть кусочком фильтровальной бумаги и, погружая ее нижний конец глубоко в раствор, наполняют ее раствором так, чтобы уровень жидкости в ней оказался выше метки примерно на 2 см. После этого быстро зажимают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем и, подняв пипетку, удаляют капли раствора с внешней стороны пипетки кусочком фильтровальной бумаги. Затем слегка приоткрывают отверстие, чтобы стекла лишняя жидкость и нижний край мениска коснулся метки (при этом метка должна находиться на уровне глаз). Вновь плотно закрывают отверстие и переносят пипетку в заранее подготовленный сосуд (чаще всего в колбу для тит-

**Определение объема капли бюретки.** Чистую бюретку наполняют дистиллированной водой до нулевой отметки. Выпускают из бюретки 100 капель (вода должна капать равномерно со скоростью 2 — 3 капли/с) и замечают на бюретке объем, отсчет которого производят не ранее чем через 30 с после выливания воды. Полученный объем делят на 100. Операцию повторяют не менее трех раз, каждый раз вычисляя объем капли с точностью до 0,01 мл. Расхождение между тремя измерениями не должно превышать 0,01 мл.

### *Растворы, применяемые в титриметрии*

В титриметрии применяют растворы реагентов с известной концентрацией. Эти растворы называются стандартными (или титрованными). Различают первичные и вторичные стандартные растворы. Первичные стандартные растворы получают растворением точной навески реагента и разбавлением раствора до определенного объема, т. е. получают раствор с точно известной концентрацией. Для приготовления таких растворов могут быть использованы только стандартные вещества, которые должны удовлетворять ряду требований: 1) быть химически чистыми; 2) строго отвечать химической формуле; 3) быть устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе.

**Техника приготовления первичных стандартных растворов.** Первичные стандартные растворы готовят в мерных колбах. Колбу тщательно моют и ополаскивают дистиллированной водой. На внутренней поверхности колбы не должно быть капель жидкости, жидкость должна смачивать стенки колбы ровным слоем. В горлышко колбы вставляют чистую сухую воронку. Взвешивают на аналитических весах чистый сухой бюкс (или весовой стаканчик), переносят его на технические весы и отвешивают рассчитанное количество стандартного вещества, после чего взвешивают бюкс с веществом на аналитических весах. Нет необходимости добиваться, чтобы взятая навеска точно отвечала рассчитанной, важно знать ее истинную величину, по которой легко определить концентрацию полученного раствора. Например, при приготовлении 1 л 0,1000 М раствора карбоната натрия вместо рассчитанного его количества 0,5299 г отвешено 0,5400 г. Молярную концентрацию полученного раствора (М) легко найти из соотношения:

$$0,1000 - 0,5299$$

$$M - 0,5400$$

$$M = \frac{0,5400 \cdot 0,1000}{0,5299} = 0,1020.$$

Навеску вещества осторожно, не распыляя, пересыпают через воронку в колбу и очень тщательно и многократно ополаскивают водой из промывалки стенки бюкса над воронкой, после чего ополаскивают воронку и вынимают ее из горлышка колбы. Можно использовать другой способ взятия навески, называемый «взятием навески по разности (см. с. 203)». Добавляют в колбу воду (чтобы колба была заполнена примерно на  $\frac{2}{3}$  объема) и полностью растворяют вещество, перемешивая содержимое колбы плавным круговым движением. Когда все вещество перейдет в раствор, доводят объем раствора водой до метки (последний миллилитр воды нужно добавлять по каплям, держа колбу так, чтобы метка и глаза были на одном уровне). После этого колбу плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, многократно переворачивая и встряхивая колбу (пробку следует придерживать указательным пальцем).

**Вторичные стандартные растворы (или растворы с установленным титром)** получают растворением многих веществ, применяемых в титриметрии. При приготовлении этих растворов нет необходимости брать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взятия навески нельзя получить раствор с известной концентрацией. Например, щелочи всегда содержат неопределенное количество воды и карбоната, и как бы точно ни была взята навеска щелочи, получить раствор с известной концентрацией невозможно. Поэтому при приготовлении вторичных стандартных растворов навеску вещества берут на технических весах, растворяют ее и разбавляют раствор до определенного объема. Точную концентрацию вторичных стандартных растворов устанавливают титрованием с помощью подходящего первичного стандартного раствора.

Процесс определения концентрации вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору (иногда и по вторичному) называется стандартизацией раствора. Стандартизация заключается в постепенном прибавлении из бюретки одного раствора к другому, находящемуся в конической колбе. Добавление раствора из бюретки проводят до изменения окраски соответствующего индикатора.

Нужно иметь в виду, что как при стандартизации растворов, так и при определении тех или иных веществ каждое титрование проводят не менее трех раз. Расхождения между титрованиями должны быть не больше 0,10 мл. Нужно помнить, что перед работой бюретку и пипетку ополаскивают растворами, которыми их наполняют.

## Практические работы

### 3.3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

К методу кислотно-основного титрования относят все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция:

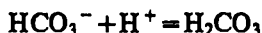
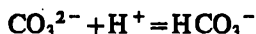


При помощи этого метода определяют кислоты, основания, некоторые соли, азот, серу в органических соединениях и т. д.

#### Работа 1

##### Стандартизация соляной кислоты по карбонату натрия

Ион  $\text{CO}_3^{2-}$  является основанием, способным последовательно присоединять протоны:



Титровать кислотой можно до образования в растворе либо  $\text{HCO}_3^-$  — ( $\text{NaHCO}_3$ ), либо  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . В первом случае оттитровывают половину карбоната натрия, во втором — весь карбонат натрия. Естественно, что если титруют до  $\text{NaHCO}_3$  (рН этого раствора равен 8,34, поэтому титрование проводят в присутствии фенолфталеина), то для расчета количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исследуемом растворе нужно удвоить число миллилитров соляной кислоты, пошедшей на титрование. Если титруют до  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (рН раствора равен 4,25), то, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый, оттитровывают весь карбонат натрия.

#### Реагенты

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 0,1 М раствор.

Карбонат натрия,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,1000 М ( $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) стандартный раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор  $\text{HCl}$ . Отбирают пипеткой 10,00 мл стандартного раствора карбоната натрия, переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют 1 каплю метилового оранжевого, 20 мл дистиллированной воды и титруют соляной кислотой до изменения окраски раствора из желтой в оранжевую.

При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем, т. е. раствором, который имеет окраску, до которой следует титровать исследуемый раствор. Для приготовления свидетеля в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл вносят мерным цилиндром 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и 1 — 2 капли 0,1 М раствора кислоты до появления оранжевой окраски.

## Работа 2

### Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте

Благодаря большому скачку  $\text{pH}$  на кривой титрования и тому, что точка эквивалентности соответствует  $\text{pH}$  7, сильные кислоты можно титровать сильными основаниями с индикаторами, значения  $\text{pT}$  которых лежат как при  $\text{pH} < 7$ , так и при  $\text{pH} > 7$ .

#### Реагенты

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 0,1000 М стандартный раствор.

Гидроксид натрия,  $\text{NaOH}$ , 0,1 М раствор.

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. 1. *Титрование с метиловым оранжевым.* В тщательно вымытую и затем ополоснутую раствором гидроксида натрия бюретку наливают раствор гидроксида натрия и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Ополоснув пипетку раствором  $\text{HCl}$ , отбирают пипеткой 10,00 мл этого раствора и переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют мерным цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из красной через оранжевую в чисто-желтую. Титруют не менее трех раз. Результаты трех титрований должны отличаться друг от друга не более, чем на 0,10 мл.

2. *Титрование с фенолфталеином.* В колбу для титрования помещают пипеткой 10,00 мл стандартного раствора  $\text{HCl}$ , 2 — 3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия

до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором  $\text{CO}_2$  из воздуха.

### Работа 3

#### Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов или карбонат-ионов и щелочи при совместном присутствии

Карбонат-ион является двухосновным основанием с константами основности, равными  $K_{b,1}=2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $K_{b,2}=2,2 \cdot 10^{-8}$ . Поскольку отношение  $K_{b,1} : K_{b,2} = 10^4$ , то на кривой титрования карбонат-ионов кислотой наблюдаются два отчетливых скачка титрования: первая точка эквивалентности (рН 8,34) — карбонат-ионы переходят в гидрокарбонат-ионы; вторая точка эквивалентности (рН 4,25) — гидрокарбонат-ионы переходят в угольную кислоту.

Если титровать смесь ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  раствором  $\text{HCl}$  с фенолфталеином (рТ=9,0) до обесцвечивания ( $V_1$ ), то ион  $\text{CO}_3^{2-}$  будет оттитрован до  $\text{HCO}_3^-$  [ $f_{\text{зв}}(\text{CO}_3^{2-})=1$ ]. Тогда

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c_{\text{HCl}} V_1}{V_{\text{см}}}$$

В оттитрованный по фенолфталеину раствор добавляют метиловый оранжевый (рТ=4,0) и продолжают титровать кислотой ( $V_2$ ) до изменения окраски раствора из желтой в оранжевую. В этом случае оттитровывают все ионы  $\text{HCO}_3^-$ , присутствующие изначально в смеси и образовавшиеся из  $\text{CO}_3^{2-}$ . Тогда

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c_{\text{HCl}}(V_2 - V_1)}{V_{\text{см}}}$$

Можно титровать отдельные аликвоты, применяя соответственно индикаторы: фенолфталеин ( $V_1$ ) и метиловый оранжевый ( $V_3$ ). Тогда

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c_{\text{HCl}}(V_3 - 2V_1)}{V_{\text{см}}}$$

Аналогично можно оттитровать и смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . По фенолфталеину ( $V_1$ ) оттитровывают всю щелочь и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до

$\text{NaHCO}_3$ , а по метиловому оранжевому ( $V_2$ ) —  $\text{NaHCO}_3$  до угольной кислоты. Тогда объем раствора  $\text{HCl}$ , пошедший на титрование  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , будет равен  $2V_2$ , а пошедший на титрование  $\text{NaOH}$  равен  $V_1 - V_2$ .

### Реагенты

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 0,1000 М стандартный раствор.

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

**Выполнение определения. 1. Определение карбонат-ионов.** Раствор смеси  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  в мерной колбе вместимостью 50,0 мл разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Пипеткой отбирают 10,00 мл раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 200 — 250 мл, прибавляют 20 мл воды, 5 капель фенолфталеина и титруют из бюретки раствором  $\text{HCl}$  до обесцвечивания от одной капли титранта. Измеряют объем  $\text{HCl}$  ( $V_1$ ). Раствор не выливают, а поступают, как описано ниже.

**2. Определение гидрокарбонат-ионов.** В оттитрованный по фенолфталеину раствор вводят 2 капли метилового оранжевого и титруют раствором  $\text{HCl}$  до изменения окраски из чисто-желтой в оранжевую. Измеряют объем  $\text{HCl}$  ( $V_2$ ).

Содержание ионов (г) рассчитывают по формулам:

$$m(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})60,0 \cdot V}{1000}; \quad m(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCO}_3^-)61,0 \cdot V}{1000},$$

где 60,0 и 61,0 — молярные массы эквивалента  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  соответственно;  $V$  — объем мерной колбы с анализируемым раствором.

## Работа 4

### Определение фосфорной кислоты

Фосфорная кислота является трехосновной. Отношение  $K_{a,1} : K_{a,2}$  и  $(K_{a,2} : K_{a,3})$  больше  $10^4$ , поэтому теоретически можно оттитровать каждый из трех ионов водорода; но так как  $K_3$  очень мала, практически непосредственно можно титровать только первые два иона водорода, т. е. кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , применяя соответствующие индикаторы: метиловый оранжевый и тимолфталеин соответственно.

## Реагенты

Гидроксид натрия, NaOH, 0,1000 М стандартный раствор.  
Дигидрофосфат натрия,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 0,033 М раствор.

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; тимолфталейн, 0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле.

**Выполнение определения.** В бюретку наливают стандартный раствор гидроксида натрия, закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Для титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора фосфорной кислоты, прибавляют цилиндром 10 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из розовой в чисто-желтую. Титрование проводят в присутствии свидетеля. В качестве свидетеля применяют 0,033 М раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Для приготовления свидетеля в коническую колбу отбирают мерным цилиндром 30 мл раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и прибавляют 1 каплю метилового оранжевого.

Для титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{HPO}_4^{2-}$  отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора фосфорной кислоты, прибавляют 10 капель тимолфталейна и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-голубой окраски.

Расчет проводят по формуле:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = (V_1 c V_2 M) / (V_3 \cdot 1000),$$

где  $V_1$  — объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование;  $c$  — концентрация раствора гидроксида натрия;  $V_2$  — объем мерной колбы с фосфорной кислотой;  $M$  — молярная масса эквивалента фосфорной кислоты;  $V_3$  — объем пипетки;  $m$  — количество  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (в г).

Молярная масса эквивалента фосфорной кислоты равна 98,0 и 49,0 при титровании в присутствии метилового оранжевого и тимолфталейна соответственно.

## Работа 5

### Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии с двумя индикаторами

При титровании смеси сильной и слабой кислот встречаются два случая: 1) константа кислотности слабой кислоты очень мала ( $< 10^{-7}$ ); 2) константа кислотности слабой кислоты близка к  $10^{-5}$ . В последнем случае ионизация слабой кислоты начинается



задолго до точки эквивалентности, соответствующей оттитровыванию сильной кислоты. Оттитровать отдельно такие кислоты в водном растворе невозможно. Напротив, когда титруют смесь сильной и слабой кислот с  $K_a$  около  $10^{-7}$ , то до начала титрования концентрация ионов водорода будет практически равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии ионизация слабой кислоты будет практически полностью подавлена. Поэтому вначале будет оттитрована практически вся сильная кислота, а затем будет оттитровываться и слабая кислота. Борная кислота является очень слабой кислотой ( $K_a = 6,4 \cdot 10^{-10}$ ), непосредственно ее оттитровать нельзя. Но если в раствор добавить некоторые органические вещества (маннит, глицерин и т. п.), то они образуют с борной кислотой более сильные комплексные кислоты, которые уже можно титровать с таким индикатором, как фенолфталеин.

### Реагенты

Гидроксид натрия, NaOH, 0,1000 М стандартный раствор. Глицерин (предварительно нейтрализованный по фенолфталеину).

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле.

**Выполнение определения.** В бюретку наливают стандартный раствор гидроксида натрия и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Раствор, содержащий соляную и борную кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Затем пипеткой отбирают 10,00 мл этого раствора, переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из красной в чисто-желтую. Отмечают объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование соляной кислоты. Затем в титруемый раствор добавляют 10 мл глицерина, хорошо перемешивают, добавляют 6 — 7 капель раствора фенолфталеина и продолжают титрование раствором гидроксида натрия до изменения окраски из желтой в оранжево-красную. Добавляют еще 5 мл глицерина и, если оранжево-красная окраска исчезла, продолжают титрование раствором гидроксида натрия до появления оранжево-красной окраски. Объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование в присутствии фенолфталеина, соответствует содержанию борной кислоты в аликвотной порции задачи.

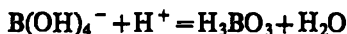
## Работа 6

### Определение тетрабората натрия (буры)

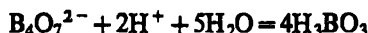
При растворении тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в воде происходит реакция:



т. е. разбавленный раствор тетрабората натрия можно рассматривать как раствор борной кислоты ( $K = 6,4 \cdot 10^{-10}$ ), наполовину оттитрованный сильным основанием (буферный раствор, раствор кислоты и сопряженного с нею основания). При добавлении кислоты в раствор тетрабората натрия протекает протолитическая реакция:



и равновесие смещается в сторону образования кислоты. Суммарно титрование тетрабората кислотой можно представить следующим уравнением:



В точке эквивалентности рН раствора определяется присутствием борной кислоты.

#### Реагенты

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 0,1000 М стандартный раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Выполнение определения. В бюретку наливают стандартный раствор  $\text{HCl}$ . Отбирают пипеткой 10,00 мл раствора тетрабората натрия и переносят его в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл. Добавляют 20 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и титруют кислотой до изменения окраски из желтой в оранжевую. Для приготовления свидетеля поступают следующим образом: в коническую колбу вместимостью 100 мл вносят 40 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и 1 — 2 капли 0,1 М раствора соляной кислоты до изменения цвета индикатора.

## Работа 7

### Определение солей аммония формальдегидным методом

Одним из самых точных методов определения солей аммония является формальдегидный. Он основан на реакции:



Образующуюся в результате реакции кислоту титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Этот индикатор необходимо применять потому, что точка эквивалентности лежит при  $\text{pH} > 7$ , так как в результате приведенной выше реакции образуется слабое основание — гексаметилентетрамин (уротропин). Кроме того, формальдегид часто загрязнен муравьиной кислотой, которая также оттитровывается раствором гидроксида натрия с образованием формиата натрия, имеющего щелочную реакцию.

#### Реагенты

Гидроксид натрия,  $\text{NaOH}$ , 0,1000 М стандартный раствор.  
Формальдегид,  $\text{CH}_2\text{O}$ , 20%-ный раствор.

Индикатор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле.

**Выполнение определения.** Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют туда же из бюретки 5,00 мл раствора формальдегида и оставляют на 1 — 2 мин, затем добавляют 2 — 3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

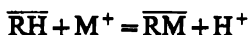
**Примечание.** В результаты титрования нужно ввести поправку на содержание в формальдегиде муравьиной кислоты. Для этого в колбу для титрования отмеряют бюреткой 10,00 мл раствора формальдегида, добавляют 2 — 3 капли фенолфталеина и полученный раствор титруют раствором гидроксида натрия. Объем гидроксида натрия, пошедший на титрование, делят на 2 и вычитают из объема, пошедшего на титрование исследуемого раствора.

## Работа 8

### Определение хлоридов натрия и аммония при совместном присутствии с применением ионного обмена

Сущность метода заключается в том, что определяют общую солевую концентрацию пропусканием порции раствора через катионообменник. При этом происходит обмен между катионами

раствора и ионами водорода сильнокислотного катионообменника:



Кислоту, выделившуюся в количестве, эквивалентном взятой соли, титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина или метилового оранжевого. В другой порции раствора определяют соль аммония формальдегидным способом (см. выше). Кислоту, образующуюся в результате реакции, в количестве, эквивалентном взятой соли аммония, титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Количество хлорида натрия определяют по разности между результатами титрования кислоты, выделившейся после пропускания через колонку с катионообменником (методика «а»), и титрования соли аммония (методика «б»).

### Реагенты

Гидроксид натрия, NaOH, 0,1000 М стандартный раствор.  
Формальдегид, CH<sub>2</sub>O, 20%-ный раствор.

Индикаторы: фильтровальная бумага, пропитанная универсальным индикатором; фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле.

Выполнение определения. а) Помещают катионообменник в Н-форме в колонку (высота столба катионообменника должна составлять 20 — 25 см), промывают колонку дистиллированной водой до pH 5 по универсальному индикатору. После этого опускают уровень воды в колонке до верхнего уровня катионообменника. Отбирают пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора, вносят его в колонку, пропускают раствор через колонку со скоростью не выше 1,5 — 2 мл/мин. Раствор, вытекающий из колонки, собирают в колбу для титрования вместимостью 100 мл. Затем добавляют в колонку по 2 — 3 мл воды (каждый раз опуская уровень воды до уровня катионообменника) и пропускают через колонку с той же скоростью (всего 20 — 25 мл), собирая раствор в ту же колбу. В последней порции проверяют pH по универсальному индикатору. Раствор должен иметь pH ~ 5. Если он ниже, то продолжают промывать колонку водой. К полученному раствору добавляют 2 — 3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Определение проводят 2 — 3 раза, пользуясь одной колонкой.

б) Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют туда же из бюретки 5,00 мл раствора формальдегида, оставляют на 1 — 2 мин, добавляют 2 — 3 капли фенолфталеина и титруют

раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титрование проводят 3 раза.

**Примечание.** В результаты титрования нужно внести поправку на содержание в формальдегиде муравьиной кислоты. Для этого в колбу для титрования отмеряют бюреткой 10,00 мл раствора формальдегида, добавляют 2 — 3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия. Полученный объем делят на два и вычитают из объема, пошедшего на титрование исследуемого раствора.

Содержание солей (г) вычисляют по формуле

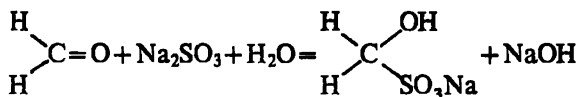
$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = (V_1 V_x c M_1) / (V_2 \cdot 1000); m(\text{NaCl}) = (V_3 - V_1) V_x c M_2 / (V_2 \cdot 1000),$$

где  $V_1$  — объем гидроксида натрия, пошедшего на титрование по методике «б»;  $V_x$  — объем колбы с анализируемым раствором;  $c$  — концентрация раствора гидроксида натрия;  $V_2$  — объем пипетки;  $M_1$  — молярная масса  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $V_3$  — объем раствора  $\text{NaOH}$ , пошедшего на титрование по методике «а»;  $M_2$  — молярная масса  $\text{NaCl}$ .

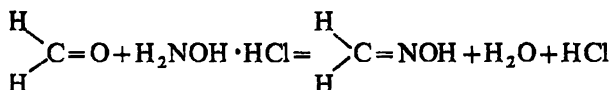
## Работа 9

### Определение формальдегида в растворе

Предложено два варианта определения после превращения формальдегида в сульфопроизводное при взаимодействии с сульфитом натрия (методика «а») или в оксим при взаимодействии с гидроксиламином (методика «б»). При взаимодействии формальдегида с сульфитом натрия выделяется эквивалентное ему количество  $\text{OH}$ -ионов, которые оттитровывают стандартным раствором  $\text{HCl}$  в присутствии тимолфталеина:



Второй способ основан на количественном взаимодействии формальдегида с солянокислым гидроксиламином, при этом на моль формальдегида выделяется моль ионов  $\text{H}^+$ , которые оттитровывают стандартным раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии метилового оранжевого



Аналогично можно определять другие альдегиды, а также кетоны с малой молярной массой и растворимые в воде.

### Реагенты

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 0,1000 М стандартный раствор.

Гидроксид натрия,  $\text{NaOH}$ , 0,1000 М стандартный раствор.

Сульфит натрия,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 0,3 М раствор (38 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  растворяют в небольшом количестве воды и разбавляют водой до 1 л; раствор устойчив в закрытой посуде 6 месяцев).

Гидроксиламин солянокислый,  $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ , 0,3 М раствор (21 г  $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$  растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л; раствор устойчив около года).

Индикаторы: тимолфталейн, 0,1%-ный этанольный раствор; метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Выполнение определения. а) *Титрование стандартным раствором  $\text{HCl}$* . Исследуемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 10,00 мл раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, мерным цилиндром прибавляют 3 мл раствора сульфита натрия и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 3 капли тимолфталейна и титруют раствором  $\text{HCl}$  до полного обесцвечивания синего раствора от одной капли титранта.

Необходимо установить поправку на титрование раствором  $\text{HCl}$  сульфита натрия, оттитровав 6 мл раствора сульфита натрия в присутствии 3 капель индикатора. Половину объема контрольного опыта вычитают из результатов титрования исследуемого раствора.

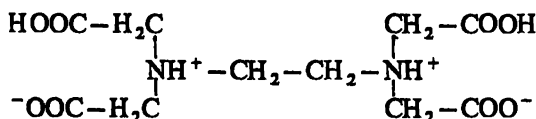
б) *Титрование стандартным раствором  $\text{NaOH}$* . В бюретку наливают стандартный раствор  $\text{NaOH}$  и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Отбирают пипеткой 10,00 мл исходного анализируемого раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют мерным цилиндром 10 мл раствора солянокислого гидроксиламина и оставляют на 10 мин. Вводят 2 капли метилового оранжевого и титруют раствором  $\text{NaOH}$  до изменения окраски раствора из красной в чисто-желтую.

Рекомендуется провести контрольный опыт, оттитровав 10 мл раствора солянокислого гидроксиламина раствором  $\text{NaOH}$  по метиловому оранжевому. Объем контрольного опыта необходимо вычесть из результатов титрования исследуемого раствора.

**Примечание.** После определения двумя способами формальдегида в анализируемом растворе обрабатывают полученные результаты методом математической статистики.

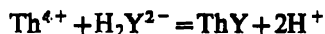
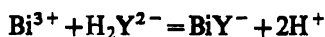
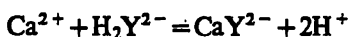
### 3.4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Из многочисленных аминополикарбоновых кислот наиболее часто используют этилендиаминтетрауксусную кислоту ( $H_4Y$ )



Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не подходит для приготовления раствора титранта. Для этого обычно используют дигидрат ее двуназиевой соли  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ЭДТА). Эту соль можно получить добавлением к суспензии кислоты гидроксида натрия до  $\text{pH} \sim 5$ . В большинстве случаев для приготовления раствора ЭДТА используют коммерческий препарат, а затем раствор стандартизуют. Можно также использовать фиксагал ЭДТА.

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе можно представить уравнениями:



Видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1 : 1. Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молекулярным массам.

Степень протекания реакции зависит от  $\text{pH}$  и константы устойчивости комплексоната. Катионы, образующие устойчивые комплексонаты, например,  $\text{Fe(III)}$ , могут быть оттитрованы в кислых растворах. Ионы  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$  и другие, образующие сравнительно менее устойчивые комплексонаты, титруют при  $\text{pH}$  9 и выше.

Конечную точку титрования определяют с помощью металлоиндикаторов — хромоформных органических веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы.

**Расчеты в комплексонометрическом титровании.** При комплексонометрическом титровании массу определяемого вещества (г) можно вычислить по формуле

$$m = (V_1 V_x c_1 M) / (V_2 \cdot 1000),$$

где  $V_1$  — объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование;  $V_2$  — объем анализируемого раствора (аликвотная часть);  $c$  — молярная концентрация ЭДТА;  $M$  — молярная масса определяемого вещества;  $V_x$  — объем мерной колбы, из которой отбирали аликвотную часть.

## Работа 10

### Определение кальция и магния при совместном присутствии

Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются на 2 порядка (логарифмы констант устойчивости равны 10,7 и 8,7 для кальция и магния соответственно при 20 °С и ионной силе 0,1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексонов. При  $\text{pH}_{\text{опт}} \sim 10$  в качестве металлоиндикаторов используют эриохромовый черный Т. При этих условиях определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части создают  $\text{pH} > 12$ , вводя NaOH, при этом магний осаждается в виде гидроксида, его не отфильтровывают, и в растворе определяют комплексонометрически кальций в присутствии мурексида, флуорексона или кальциона, являющихся металлоиндикаторами на кальций. Магний определяют по разности.

Метод пригоден для определения жесткости воды. Следы тяжелых металлов титруются совместно с кальцием и магнием: поэтому их маскируют перед титрованием цианидом калия или осаждают сульфидом натрия либо диэтилдитиокарбаминатом натрия. Практически все ионы, присутствующие в воде, можно замаскировать цианидом калия и триэтаноламином; не маскируются щелочные металлы, кальций и магний.

1,0 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 0,408 мг Са; 0,561 мг СаО; 0,243 мг Mg; 0,403 мг MgO.

### Реагенты

ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Аммиачный буферный раствор с  $\text{pH}$  10 (67 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 570 мл 25%-ного  $\text{NH}_3$  в 1 л раствора).



NaOH или КОН, 2 М растворы.

Металлоиндикаторы: эриохромовый черный Т; мурексид; флуорексон; кальцион (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100).

**Выполнение определения.** 1. *Определение суммы кальция и магния.* Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора из мерной колбы вместимостью 100 мл в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют 2 — 3 мл буферного раствора с pH 10, 15 мл воды, перемешивают и прибавляют на кончике пшателя 20 — 30 мг смеси эриохромового черного Т и хлорида натрия. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую.

2. *Определение кальция.* Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 2 — 3 мл раствора NaOH или КОН, разбавляют водой примерно до 25 мл, вводят 20 — 30 мг индикаторной смеси мурексида, флуорексона или кальциона с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от одной капли раствора ЭДТА.

Изменение окраски в конечной точке титрования зависит от выбранного металлоиндикатора. При использовании мурексида окраска изменяется из розовой в фиолетовую; при использовании флуорексона — из желтой с зеленой флуоресценцией в бесцветную или розовую с резким уменьшением интенсивности флуоресценции; при использовании кальциона — из бледно-желтой в оранжевую. В последнем случае щелочную среду создают только 2 М раствором КОН.

3. *Определение магния.* Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедшей на титрование при pH 10 и при pH 12.

## Работа 11

### Определение меди

Ионы меди образуют с ЭДТА комплексы голубого цвета с константой устойчивости  $6,3 \cdot 10^{18}$  (ионная сила 0,1; 20 °C). Условия прямого титрования меди определяются выбранным металлоиндикатором. В присутствии мурексида, образующего комплекс с медью зеленовато-желтого цвета, титрование можно проводить на холоду при pH 6 (условная константа устойчивости комплексоната меди при pH 6 равна  $1,4 \cdot 10^{14}$ ). Титрование в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) проводят в горячем растворе (70 °C) при pH 5. Окраска раствора в конечной точке

титрования изменяется из фиолетовой (цвет комплекса меди с ПАН) в зеленую (наложение желтой окраски ПАН и голубой окраски комплексоната меди). При рН 5 условная константа устойчивости комплексоната меди равна  $2,2 \cdot 10^{12}$ .

### Реагенты

ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Металлоиндикатор мурексид (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Ацетатный буферный раствор с рН 6.

**Выполнение определения.** Анализируемый раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл (содержит 100 — 200 мг меди). После перемешивания отбирают пипеткой 10,00 мл раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 20 мл дистиллированной воды, 5 мл буферного раствора, на кончике пшателя 20 — 30 мг индикаторной смеси, растворяют ее и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски в чисто-фиолетовую. Измеряют объем ЭДТА и вводят 1 — 2 мл ацетатного буферного раствора (или 1 каплю 2 М раствора  $\text{NH}_3$ ). Если цвет раствора остается фиолетовым, титрование прекращают; если от добавления буферного раствора окраска изменилась в желтую или желто-зеленую, продолжают титрование раствором ЭДТА до устойчивой фиолетовой окраски.

**Примечание.** При титровании с использованием ПАН к аликвотной части в конической колбе прибавляют 10 мл воды, 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 5, нагревают до появления паров воды, вводят 2 — 3 капли 0,1%-ного раствора ПАН и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из фиолетовой в зеленую. Реагент ПАН не растворим в воде, поэтому его готовят на ацетоне или этаноле, а в титруемую смесь добавляют только после нагревания.

## Работа 12

### Определение цинка

Ионы цинка образуют с ЭДТА бесцветный комплекс состава  $\text{ZnY}^{2-}$  с константой устойчивости  $3,27 \cdot 10^{16}$  (ионная сила 0,1; 20 °С). Прямое титрование цинка в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) проводят при рН 4,8 — 5,0 (условная константа устойчивости  $1,1 \cdot 10^{10}$ ) в горячем растворе; в присутствии эриохромового черного Т титруют на холоду при рН 6 (условная константа устойчивости  $7,0 \cdot 10^{11}$ ).

## Реагенты

ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Металлоиндикатор эриохромовый черный Т (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100).

Ацетатный буферный раствор с pH 4,8 — 5,0.

Выполнение определения. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл и содержащий 100 — 160 мг цинка, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Аликвотную часть 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют цилиндром 20 мл воды, 5 мл буферного раствора и на кончике пипеточного шпателя 20 — 30 мг индикаторной смеси. После растворения титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую или синюю.

## Работа 13

### Определение меди и цинка при совместном присутствии

Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов меди и цинка близки ( $6,3 \cdot 10^{18}$  и  $3,27 \cdot 10^{16}$  соответственно), что не позволяет раздельно титровать эти элементы, основываясь на различии условных констант устойчивости при изменении pH. Для повышения селективности нельзя использовать и специфические металлоиндикаторы, поскольку они одни и те же для меди и цинка. Тиосульфат натрия избирательно маскирует медь(II), восстанавливая ее до меди(I) и образуя с последней устойчивый растворимый комплекс. Этилендиаминтетраацетат меди(I) малоустойчив. Метод раздельного комплексонометрического титрования основан на определении суммы меди и цинка при pH 6 в присутствии индикатора 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) и на определении одного цинка в присутствии ПАР в отдельной порции раствора после маскирования меди тиосульфатом.

1,0 мл 0,0500 М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 3,18 мг меди или 3,27 мг цинка.

## Реагенты

ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Ацетатный буферный раствор с pH 6.

Тиосульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 10%-ный раствор.

Металлоиндикатор ПАР, 0,1%-ный водный раствор.

Выполнение определения. 1. *Определение суммы меди и цинка.* Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью

100 мл и содержащий 100 — 200 мг меди и 100 — 160 мг цинка, разбавляют до метки водой и хорошо перемешивают. Аликвотную часть 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют 20 мл воды, 5 мл буферного раствора, 3 капли раствора ПАР и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски из фиолетовой в желтую или зеленовато-желтую.

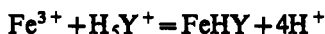
2. *Определение цинка.* Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют 10 мл воды, 5 мл буферного раствора, 2 мл раствора тиосульфата натрия и 3 капли раствора ПАР. Раствор титруют раствором ЭДТА до изменения окраски из красной в желтую.

3. *Определение меди.* Объем ЭДТА, пошедший на титрование меди, равен разности объемов ЭДТА в отсутствие и в присутствии тиосульфата натрия.

## Работа 14

### Определение железа

В сильнокислой среде при  $\text{pH} < 0,9$  комплексы железа(III) с ЭДТА образуются в соответствии с уравнением



При  $\text{pH} > 1,3$  преобладает комплекс  $\text{FeY}^-$  с константой устойчивости  $1,26 \cdot 10^{25}$  (ионная сила 0,1; 20 °C).

Комплексонат железа(II) значительно менее устойчив (константа устойчивости  $2,0 \cdot 10^{14}$  в тех же условиях) и крайне неустойчив по отношению к окислителям. Уже кислородом воздуха он окисляется до комплексоната железа(III). Поэтому комплексонометрически определяют только железо(III). В качестве металлоиндикаторов используют тайрон, салициловую или сульфосалициловую кислоты, гидроксамовые кислоты. Эти индикаторы в растворах бесцветны, но образуют с железом(III) интенсивно окрашенные комплексы: красного цвета с тайроном, фиолетового цвета с салициловой или сульфосалициловой кислотами, сине-фиолетового — с гидроксамовой кислотой.

### Реагенты

ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Металлоиндикатор: сульфосалициловая кислота, 25%-ный водный раствор.

Соляная кислота, HCl, 1 М, 2 М растворы и концентрированная с пл. 1,17.

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , концентрированная с пл. 14.  
Аммиак,  $\text{NH}_3$ , 10%-ный раствор.

**Выполнение определения.** Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл и содержащий 100 — 200 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Аликвотную часть 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, вводят 5 мл конц.  $\text{HCl}$  и 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  для окисления железа(II), накрывают колбу часовым стеклом, помещают на песочную баню и нагревают до кипения. Раствор нагревают 3 — 5 мин, не допуская бурного кипения, до оранжево-желтой окраски раствора. Колбу снимают с бани, ополаскивают над колбой часовое стекло водой и охлаждают под струей холодной воды. Осторожно нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до ее побурения. Раствор можно нейтрализовать аммиаком без индикатора, вводя аммиак по каплям до изменения окраски из лимонно-желтой в желтую (появляется слабая исчезающая муть). После этого вводят 1 — 2 капли 2 М  $\text{HCl}$ , 1 мл 1 М  $\text{HCl}$ , разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и нагревают почти до кипения. В горячий раствор добавляют 4 — 5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из фиолетовой в чисто-желтую или лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования раствор ЭДТА прибавляют медленно и следят, чтобы раствор во время титрования был горячим.

## Работа 15

### Определение железа в рудах

#### Реагенты

ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Металлоиндикатор: сульфосалициловая кислота, 25%-ный водный раствор.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , разбавленная 1 : 1, 0,05 М и 1 М растворы, концентрированная с пл. 1,17.

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , концентрированная с пл. 1,4.

Аммиак,  $\text{NH}_3$ , 10%-ный раствор.

**Выполнение определения.** Точную навеску анализируемой руды (около 0,7 г) помещают в высокий стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 40 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане. Затем добавляют 2 — 5 мл  $\text{HNO}_3$  и продолжают нагревание. Растворе-

ние считается законченным, когда на дне стакана остается серовато-белый осадок, состоящий главным образом из кремниевой кислоты, или рыхлый темный остаток углерода. Выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают 10 мл конц.  $\text{HCl}$ . Операцию выпаривания с  $\text{HCl}$  повторяют два раза, после чего добавляют 4 мл конц.  $\text{HCl}$  и разбавляют горячей водой примерно до 50 мл. Затем отфильтровывают раствор от нерастворившегося осадка через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 200 мл. Хорошо промывают фильтр горячей водой, содержащей 0,05 М  $\text{HCl}$ , охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают. Фильтр с осадком выбрасывают.

Отбирают пипеткой 10,00 мл полученного раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл и осторожно нейтрализуют раствором аммиака до исчезающей слабой мути (цвет раствора изменяется из лимонно-желтого в желтый), которую растворяют в 1 — 2 каплях 2 М  $\text{HCl}$ . Вводят 1 мл 1 М  $\text{HCl}$ , разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, нагревают почти до кипения, вводят 5 капель сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из красно-фиолетовой или фиолетовой в чисто-желтую или лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования титрант добавляют медленно и следят, чтобы раствор все время оставался горячим.

## Работа 16

### Определение алюминия

Ионы алюминия образуют с ЭДТА устойчивый комплекс с соотношением компонентов 1:1 и константой устойчивости  $1,14 \cdot 10^{16}$  (ионная сила 0,1; 20 °C). ЭДТА применяют для титрования алюминия при  $\text{pH} \geq 4,2$ . Прямое титрование необходимо выполнять в горячих растворах, поскольку аквакомплексы алюминия кинетически инертны, и гидратная оболочка замещается на ЭДТА только при нагревании. Удобнее использовать обратное титрование. Избыток ЭДТА оттитровывают раствором сульфата меди в присутствии ПАН или мурексида. Метод мало селективен.

1,0 мл 0,0200 М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 0,5396 мг алюминия или 1,020 мг оксида алюминия.

#### Реагенты

ЭДТА, 0,0200 М стандартный раствор.

Сульфат меди,  $\text{CuSO}_4$ , 0,0200 М стандартный раствор.

Ацетат аммония,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 50%-ный раствор.

Металлоиндикаторы: мурексид (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100); ПАН, 0,1%-ный раствор в этаноле или ацетоне.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий 10 — 20 мг алюминия, разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. Аликвотную часть 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 — 300 мл, вводят из бюретки 10,00 мл раствора ЭДТА и разбавляют водой до объема 50 мл. Прибавляют 5 мл раствора ацетата аммония (титруемый раствор должен иметь pH 5 — 6), нагревают до паров в течение 5 мин, охлаждают, на кончике пшателя вносят 20 — 30 мг индикаторной смеси на основе мурексида и титруют раствором сульфата меди до изменения окраски раствора из фиолетовой в зеленовато-желтую, устойчивую не менее 30 с.

При титровании с металлоиндикатором ПАН раствор алюминия с избытком ЭДТА при оптимальном pH нагревают почти до кипения, выдерживают при этой температуре 5 мин, вводят 2 — 3 капли раствора ПАН и титруют раствором сульфата меди до изменения окраски раствора из зеленовато-желтой в чисто-фиолетовую.

## Работа 17

### Определение железа и алюминия при совместном присутствии

Раздельное определение основано на титровании железа(III) в кислой среде, введении избытка стандартного раствора ЭДТА, создании pH > 4,2, оптимального для комплексообразования алюминия с ЭДТА, и оттитровывании избытка ЭДТА стандартным раствором хлорида цинка в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Метод мало селективен.

1,0 мл 0,0500 М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 3,99 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или 2,55 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Реагенты

ЭДТА 0,0500 М стандартный раствор.

Хлорид цинка,  $\text{ZnCl}_2$ , 0,05 М стандартный раствор.

Соляная кислота, HCl, разбавленная 1:4, 1 М раствор, концентрированная с пл. 1,17.

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , концентрированная с пл. 1,4.

Аммиак,  $\text{NH}_3$ , разбавленный 1:1.

Ацетатный буферный раствор с pH 5 — 6.

Металлоиндикаторы: сульфосалициловая кислота, 25%-ный водный раствор; ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный водный раствор.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий 100 — 50 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 17 — 35 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 50,0 мл.

1. *Определение железа.* Аликвотную часть полученного раствора пипеткой вместимостью 10,00 мл переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл. Для окисления железа(II) прибавляют 5 мл конц.  $\text{HCl}$ , 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , накрывают часовым стеклом, помещают на песочную баню и нагревают до кипения. Раствор кипятят 3 — 5 мин, не допуская бурного кипения. После этого колбу снимают с бани, ополаскивают над колбой часовое стекло водой и охлаждают. Раствор нейтрализуют раствором  $\text{NH}_3$  до появления легкой оранжевой мути, которую растворяют в нескольких каплях 2 М  $\text{HCl}$ . В раствор вводят 1 мл 1 М  $\text{HCl}$ , разбавляют водой до 50 мл, нагревают почти до кипения, вводят 5 — 10 капель раствора сульфосалициловой кислоты, и горячий раствор (50 — 60 °С) титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из вишневой или фиолетовой в желтую или зеленовато-желтую от одной капли титранта.

2. *Определение алюминия.* К раствору, в котором оттитровано железо, прибавляют из бюретки 10,00 мл раствора ЭДТА и нагревают до кипения. Кипятят 2 — 3 мин, охлаждают до 40 — 50 °С, вносят кусочек бумаги «конго» и осторожно по каплям добавляют раствор аммиака до изменения цвета бумаги в бурый цвет. В нагретый раствор прибавляют 20 мл ацетатного буферного раствора, снова нагревают почти до кипения (следят, чтобы не появлялась муть гидроксида алюминия) и выдерживают горячим 5 мин. Раствор охлаждают, вводят 2 — 3 капли ксиленолового оранжевого, выдерживают 1 мин и оттитровывают избыток ЭДТА раствором хлорида цинка до изменения окраски раствора из желтой в оранжево-бурую от одной капли раствора хлорида цинка. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (г) рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (V_1 c_1 - V_2 c_2) V_4 \cdot 50,98 / (V_3 \cdot 1000),$$

где  $V_1$  — объем ЭДТА, добавленный к анализируемому раствору (10,00 мл);  $V_2$  — объем раствора  $\text{ZnCl}_2$ , пошедшего на титрование избытка ЭДТА;  $V_3$  — объем аликвотной части, взятой на анализ (10,0 мл);  $V_4$  — объем мерной колбы (50,0 мл);  $c_1$  — молярная концентрация ЭДТА;  $c_2$  — молярная концентрация цинка(II).



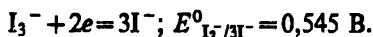
**Примечание.** Избыток ЭДТА можно оттитровать стандартным раствором сульфата меди в присутствии ПАН или мурексида в качестве индикаторов. Методика приведена при определении алюминия.

### 3.5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Используемые методы основаны на реакциях окисления — восстановления. Их называют обычно по применяемому титранту, например, иодометрия, перманганатометрия, броматометрия, дихроматометрия. В этих методах в качестве стандартных растворов применяют соответственно  $I_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $KBrO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и т. д.

#### *Иодометрия*

Иодометрический метод титриметрического анализа основан на реакции:



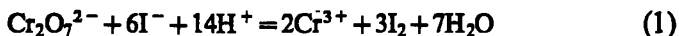
Иод является окислителем средней силы. Поэтому данную систему используют как для определения окислителей (равновесие сдвигается влево), так и для определения восстановителей (равновесие сдвигается вправо).

В качестве индикатора в иодометрии применяют всегда свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала. При взаимодействии крахмала с иодом протекают два процесса — комплексообразование и адсорбция, в результате которых образуется соединение синего цвета. Чувствительность реакции с крахмалом велика, но резко падает с повышением температуры. Крахмал следует добавлять в титруемый раствор лишь тогда, когда основное количество иода уже оттитровано, иначе крахмал образует настолько прочное соединение с избытком иода, что наблюдается перерасход тиосульфата натрия.

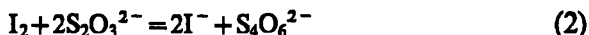
#### Работа 18

##### Стандартизация раствора тиосульфата по дихромату калия

Титровать тиосульфат непосредственно дихроматом калия нельзя, так как он реагирует со всеми сильными окислителями (дихромат, перманганат, бромат и т. п.) нестехиометрично. Поэтому применяют метод замещения, вначале используя стехиометрическую реакцию между дихроматом и иодидом:



Иод, выделившийся в эквивалентном дихромату количестве, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата:



Для протекания первой реакции необходимы сравнительно высокая концентрация протонов (для повышения потенциала системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ ), большой избыток иодида (для понижения потенциала системы  $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$  и для растворения выделяющегося иода), а также некоторое время, так как скорость реакции невелика. Хотя реакция (2) протекает гораздо быстрее, чем реакция тиосульфат-ионов с протонами:



все же перед титрованием иода нужно понизить кислотность раствора разбавлением водой.

### Реагенты

Дихромат калия,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,0500 М ( $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) стандартный раствор.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор.

Иодид калия,  $\text{KI}$ , 5%-ный раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

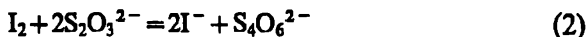
Тиосульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,05 М раствор.

**Выполнение определения.** В бюретку наливают раствор тиосульфата, и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. В коническую колбу для титрования вместимостью 200 — 250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл серной кислоты, 10 мл раствора иодида калия (раствор должен оставаться бесцветным) и пипеткой 10,00 мл раствора дихромата калия. Оставляют стоять 3 — 5 мин в темном месте, прикрыв часовым стеклом. Затем в колбу добавляют 100 мл воды и быстро титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1 — 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора.

## Работа 19

### Определение меди

Иодометрическое определение меди основано на реакциях:



$$E^0_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}} = 0,86 \text{ В.}$$

Для протекания первой реакции необходимо создать в растворе слабокислую среду для предотвращения образования гидроксокомплексов меди(II) (а тем самым для повышения потенциала системы  $\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}$ ) и брать большой избыток иодида (для понижения потенциала системы  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  и растворения иода).

#### Реагенты

Тиосульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,0500 М стандартный раствор.

Иодид калия, KI, 5%-ный раствор.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Заполняют бюретку раствором тиосульфата натрия и закрывают трубкой с натронной известью. В колбу для титрования вместимостью 100 мл вносят пипеткой 10,00 мл раствора меди, 2 мл раствора серной кислоты, 30 мл раствора иодида калия и титруют раствором тиосульфата до желтой окраски суспензии. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет белой.

## Работа 20

### Определение меди в сплавах

#### Реагенты

Тиосульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,0500 М стандартный раствор.

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , разбавленная 1:2.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор, концентрированная с пл. 1,84.

Иодид калия, KI, 5%-ный раствор.

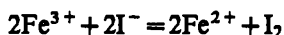
Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Точную навеску сплава (около 0,4 г) переносят во влажный стакан вместимостью 300 мл, добавляют 20 мл  $\text{HNO}_3$ , закрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного растворения сплава. Ополаскивают стекло из промывалки и выпаривают раствор досуха. Стакан охлаждают, добавляют к сухому остатку 10 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4 — 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают на песочной бане до прекращения выделения белых паров. Стакан снимают с песочной бани и охлаждают на воздухе. Остаток растворяют в воде (около 20 мл). Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки водой и хорошо перемешивают. Заполняют бюретку раствором тиосульфата и закрывают трубкой с натронной известью. В колбу для титрования вместимостью 100 мл вносят пипеткой 10,00 раствора сплава, 2 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30 мл раствора  $\text{KI}$  и титруют раствором тиосульфата до желтой окраски суспензии. Затем добавляют несколько капель крахмала и продолжают медленно титровать до белого цвета суспензии. Рассчитывают содержание меди в сплаве в процентах.

## Работа 21

### Определение железа(III) и меди(II) при совместном присутствии

Ионы железа(III) окисляют иодид-ионы количественно по уравнению:



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ В}; E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,545 \text{ В}.$$

Эта реакция может быть использована для иодометрического определения железа(III). Если в раствор ввести пирофосфат, фторид-ионы или ЭДТА, то ионы железа(III) образуют с ними очень устойчивые комплексы, которые уже не окисляют иодид-ионы. На этом основано устранение мешающего влияния железа(III) при иодометрическом определении меди(II). Ионы железа(III) с пирофосфат-ионами образуют комплекс  $\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}$  с константой устойчивости  $3,5 \cdot 10^5$ . В присутствии 0,2 М раствора  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  формальный потенциал системы  $\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}/\text{Fe}^{2+}$  можно рассчитать по формуле

$$E' = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,059 \lg \beta_2 [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2$$

т. е.  $E^0 = 0,771 - 0,059 \lg 3,55 \cdot 10^5 \cdot 0,04 = 0,527$  В. Следовательно, потенциал системы  $\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  менее положителен, чем потенциал системы  $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ , и иодид-ионы не окисляются ионами пирофосфатного комплекса железа(III).

### Реагенты

Тиосульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,0500 М стандартный раствор.

Дихромат калия,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,0500 М ( $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) стандартный раствор.

Пирофосфат натрия,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 5%-ный раствор.

Иодид калия, KI, 20%-ный раствор.

Соляная кислота, HCl, 1 М раствор.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

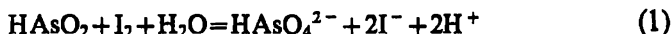
Выполнение определения. 1. *Определение суммы железа и меди.* Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 — 150 мл, добавляют 2 мл раствора HCl, 10 мл раствора KI, выдерживают 3 мин и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет белой.

2. *Определение меди.* Аликвотную часть раствора 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 — 150 мл, добавляют 20 мл раствора пирофосфата натрия, 7 мл HCl, 10 мл раствора KI и оставляют на 3 — 5 мин. Затем титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Вводят несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать до тех пор, пока суспензия не станет белой.

## Работа 22

### Определение оксида мышьяка (III)

Реакция между мышьяковистой кислотой и иодид-ионами при  $4,4 < \text{pH} < 9,2$  протекает по уравнению:



Сдвинуть равновесие вправо или влево можно изменением кислотности раствора, так как потенциал системы  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{HAsO}_2$  значительно зависит от кислотности. В сильноокислой среде рав-

новесие (1) сильно сдвинуто влево, а в слабощелочной среде — вправо. Для титрования мышьяка(III) иодом в раствор добавляют избыток  $\text{NaHCO}_3$ , который реагирует с ионами водорода, выделяющимися по реакции (1), образует буферную смесь  $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$  с  $\text{pH} \sim 7,5$ .

### Реагенты

Иод,  $\text{I}_2$ , 0,0500 М ( $1/2 \text{I}_2$ ) стандартный раствор в 2%-ном растворе KI.

Соляная кислота, HCl, 2 М раствор.

Гидрокарбонат натрия,  $\text{NaHCO}_3$ , кристаллический.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

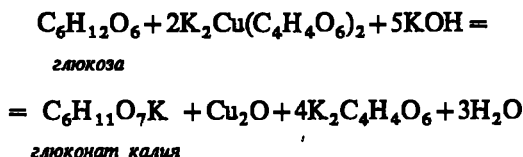
Выполнение определения. К исследуемому раствору арсенита натрия в мерной колбе вместимостью 50,0 мл добавляют 3 капли фенолфталеина и титруют по каплям из капельницы 2 М HCl до обесцвечивания. Затем вносят в колбу 2,0 — 2,5 г гидрокарбоната натрия, около 25 мл воды и, перемешивая раствор, полностью растворяют гидрокарбонат. Раствор разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Наливают этот раствор в бюретку и отбирают 10,00 мл раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл. Вводят 1 — 2 мл раствора крахмала и титруют раствором иода до появления синей окраски.

Примечание. Раствор арсенита следует отмерять бюреткой, так как он ядовит и отбирать пипеткой его опасно.

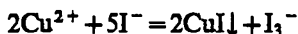
## Работа 23

### Определение сахаров

Методика основана на восстановлении сахарами меди(II) до меди(I) из тартратного комплекса:



Соль меди и тартрат берут в 2 — 3-кратном избытке по отношению к глюкозе (сахару). После реакции избыток ионов меди восстанавливают иодидом в кислой среде и выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия:



Обязательно проводят контрольный опыт для определения концентрации меди(II) в исходном растворе. Количество меди, пошедшей на реакцию с сахарами, находят по разности.

### Реагенты

Сульфат меди,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,04 М раствор (10 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 1 л раствора).

Тартрат калия,  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (115 г  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  растворяют в воде, прибавляют 40 г NaOH, растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л).

Иодид калия, KI, 5%-ный раствор.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор.

Тиосульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,0500 М стандартный раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий 50 — 100 мг глюкозы в мерной колбе вместимостью 100 мл, разбавляют до метки водой. Пипеткой отбирают 10,00 мл раствора в колбу для титрования вместимостью 150 — 200 мл, из бюретки добавляют 10,00 мл раствора сульфата меди, мерным цилиндром 3 мл раствора тартрата калия и перемешивают. Образовавшийся темно-синий раствор нагревают на плитке или горелке, кипятят 2 — 3 мин. При этом выделяется желтый осадок, переходящий в красный. Раствор хорошо охлаждают под струей воды, добавляют мерным цилиндром 20 мл раствора иодида калия и 10 мл серной кислоты. Немедленно титруют желтоватую суспензию раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Вводят 3 — 5 капель раствора крахмала и продолжают титровать при взбалтывании до исчезновения синей окраски ( $V_1$ ).

Аналогично проводят контрольный опыт. Для этого из бюретки в колбу для титрования добавляют 10,00 мл раствора сульфата меди, мерным цилиндром 3 мл раствора тартрата калия, 20 мл раствора KI и 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , полученный раствор титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски, затем вводят 3 — 5 капель раствора крахмала и дотитровывают до исчезновения синей окраски ( $V_2$ ).

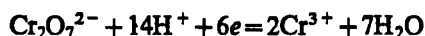
Массу определяемого вещества (г) вычисляют по формуле:

$$m = \frac{(V_2 - V_1)cMV_x}{2V_0 \cdot 1000},$$

где  $V_0$  — объем анализируемого раствора (объем пипетки);  $V_1$  — объем тиосульфата, пошедшего на титрование сахара;  $V_2$  — объем тиосульфата в контрольном опыте;  $c$  — молярная концентрация тиосульфата;  $M$  — молярная масса сахара (для глюкозы 180,0);  $V_x$  — объем мерной колбы, из которой отбирали аликвотную часть.

### Дихроматометрия

В дихроматометрии стандартным раствором является дихромат калия. Его можно приготовить по точной навеске, так как он легко очищается перекристаллизацией из водного раствора и долго сохраняет концентрацию постоянной. В кислой среде дихромат является сильным окислителем и применяется для определения восстановителей, сам он восстанавливается до хрома(III):



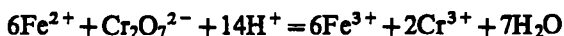
$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ В}$$

При титровании дихроматом калия применяют окислительно-восстановительные индикаторы — дифениламин, дифенилбензидин и т. п.

## Работа 24

### Определение железа

Титрование железа(II) основано на реакции:



В процессе титрования повышается концентрация ионов железа(III), и потенциал системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  возрастает, что приводит к преждевременному окислению индикатора дифениламина. Если прибавить к титруемому раствору фосфорную кислоту, то окраска индикатора резко изменяется в конечной точке титрования. Фосфорная кислота понижает окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , образуя устойчивый комплекс с ионами железа(III).

Растворы солей железа(II) часто содержат ионы железа(III), поэтому перед титрованием ионы железа(III) необходимо восстановить. Для восстановления применяют металлы (цинк, кадмий и др.),  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и другие восстановители.



## Реагенты

Дихромат калия,  $K_2Cr_2O_7$ , 0,0500 М ( $1/6 K_2Cr_2O_7$ ) стандартный раствор.

Соляная кислота,  $HCl$ , концентрированная с пл. 1,17.

Серная кислота,  $H_2SO_4$ , концентрированная с пл. 1,84.

Фосфорная кислота,  $H_3PO_4$ , концентрированная с пл. 1,7.

Цинк металлический, гранулированный.

Индикатор дифениламин, 1%-ный раствор в конц.  $H_2SO_4$ .

Выполнение определения. Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл конц.  $HCl$ . Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят 3 — 4 гранулы металлического цинка и нагревают на песочной бане (реакция должна идти не очень бурно) до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка. Охлаждают под струей холодной воды, добавляют 3 — 4 мл  $H_2SO_4$ , охлаждают, добавляют 5 мл  $H_3PO_4$ , 15 — 20 мл дистиллированной воды, 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором дихромата калия до появления синей окраски.

## Работа 25

### Определение железа в рудах

#### Реагенты

Дихромат калия,  $K_2Cr_2O_7$ , 0,0500 М ( $1/6 K_2Cr_2O_7$ ) стандартный раствор.

Соляная кислота,  $HCl$ , разбавленная 1 : 4, 0,05 М раствор, концентрированная с пл. 1,17.

Азотная кислота,  $HNO_3$ , концентрированная с пл. 1,40.

Цинк металлический, гранулированный.

Серная кислота,  $H_2SO_4$ , концентрированная с пл. 1,84.

Фосфорная кислота,  $H_3PO_4$ , концентрированная с пл. 1,70.

Индикатор дифениламин, 1%-ный раствор в конц.  $H_2SO_4$ .

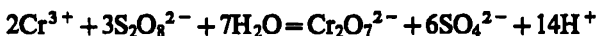
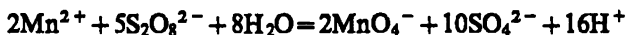
Выполнение определения. Точную навеску анализируемого материала (0,7 — 1 г) помещают в жаростойкий стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 40 мл  $HCl$  (1 : 4), закрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане. Затем добавляют 2 — 5 мл  $HNO_3$  и продолжают нагревание. Растворение считается законченным, когда на дне стакана остается серовато-белый осадок, состоящий в основном из кремниевой кислоты. Выпаривают раствор досуха, остаток обрабатывают

10 мл конц. HCl и снова выпаривают раствор. Операцию выпаривания с конц. HCl повторяют два раза, затем добавляют 4 мл конц. HCl и разбавляют горячей водой примерно до 50 мл. Раствор отфильтровывают через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 200 мл. Хорошо промывают фильтр горячей 0,05 М HCl, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл конц. HCl. Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят в колбу 3 — 4 гранулы металлического цинка, нагревают на песочной бане до обесцвечивания раствора и растворения цинка. Охлаждают струей воды под краном, добавляют 3 — 4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> снова охлаждают, вводят 5 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 15 — 20 мл воды, 2 капли раствора дифениламина и медленно титруют раствором дихромата калия до появления синей окраски раствора.

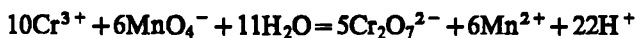
## Работа 26

### Определение хрома и марганца в сталях

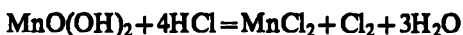
Титриметрический метод определения хрома и марганца при совместном присутствии, например, в сталях, основан на окислении их персульфатом в присутствии катализатора (ионов серебра) до высших степеней окисления согласно уравнениям:



и титровании образовавшихся перманганат- и дихромат-ионов раствором соли Мора. Избыток персульфата разрушают кипячением раствора, но при этом возможно разложение марганцовой кислоты с образованием MnO(OH)<sub>2</sub>. Разложение марганцовой кислоты можно предотвратить добавлением фосфорной кислоты. Реакции окисления персульфатом мешают хлорид-ионы: значительно уменьшается концентрация ионов серебра вследствие образования осадка хлорида серебра; хлорид-ионы способны также восстанавливать перманганат-ионы. Поэтому сталь желательно растворять в смеси кислот HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Если в смеси этих кислот сталь растворяется очень медленно, то ее растворяют в царской водке. В последнем случае необходимо полностью удалить хлорид-ионы упариванием раствора с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для окисления хрома(III) в присутствии марганца(II) можно использовать KMnO<sub>4</sub> в кислой среде



В процессе кипячения избыток  $\text{KMnO}_4$  разлагается с выделением осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , который можно отфильтровать или восстановить ионы  $\text{Mn}(\text{IV})$  при нагревании в кислой среде хлорид-ионами:



Используя способность хлорид-ионов восстанавливать не только  $\text{Mn}(\text{IV})$ , но и  $\text{Mn}(\text{VII})$ , можно определить хром в присутствии марганца. После окисления хрома и марганца персульфатом до высших степеней окисления перманганат-ионы необходимо восстановить хлорид-ионами (дихромат-ионы при этом не восстанавливаются), затем дихромат-ионы оттитровать солью Мора. Ванадий мешает определению хрома и марганца, если содержание его в стали достаточно велико. Указанными окислителями ( $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) ванадий окисляется до  $\text{V}(\text{V})$  и, следовательно, раствором соли Мора может быть оттитрована лишь сумма элементов. Однако  $\text{V}(\text{V})$  солью Мора восстанавливается до  $\text{V}(\text{IV})$ , тогда как  $\text{Mn}(\text{VII})$  до  $\text{Mn}(\text{II})$  и  $\text{Cr}(\text{VI})$  до  $\text{Cr}(\text{III})$ . Если затем к оттитрованному прямым способом раствору, содержащему все три компонента, прибавить раствор перманганата калия в избытке, то окислится только ванадий ( $\text{IV}$ ). Избыток перманганат-ионов можно восстановить подходящим восстановителем, не реагирующим с  $\text{V}(\text{V})$ , например, щавелевой кислотой, и оттитровать  $\text{V}(\text{V})$  солью Мора.

### Реагенты

Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , концентрированная с пл. 1,4.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , концентрированная с пл. 1,17.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , растворы 1%-ный, 2 М, 1:1 и концентрированная с пл. 1,84.

Фосфорная кислота,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , концентрированная с пл. 1,7.

Персульфат аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , кристаллический.

Нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%-ный раствор.

Хлорид натрия,  $\text{NaCl}$ , 5%-ный раствор.

Соль Мора,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,0500 М стандартный раствор.

Дихромат калия,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,0500 М ( $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) стандартный раствор.

Индикатор дифениламин, 1%-ный раствор в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Выполнение определения. 1. *Растворение стали.* а) Навеску стали (0,5 — 1 г, величина навески определяется содержанием

компонентов) переносят в жаростойкий стакан вместимостью 250 — 300 мл, прибавляют 20 мл воды, 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 8 мл  $\text{HNO}_3$  и 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного растворения стали. После растворения раствор упаривают до небольшого объема, стакан охлаждают струей воды, по стенкам стакана прибавляют воду до объема раствора 40 — 50 мл. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 200 мл, тщательно промывают осадок углерода и кремниевой кислоты на фильтре горячим 1%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют до метки водой. б) Навеску стали в жаростойком стакане вместимостью 250 — 300 мл растворяют в 20 — 25 мл смеси (3:1)  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , стакан накрывают часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного растворения стали. Стакан охлаждают под струей холодной воды и по стенкам осторожно прибавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), раствор упаривают до начала выделения густых белых паров. Стакан охлаждают, ополаскивают 3 — 5 мл воды и снова упаривают до белых паров серной кислоты. После охлаждения стакана добавляют 50 — 70 мл воды и при продолжительном нагревании растворяют образовавшиеся сульфаты. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 200 мл, промывают остаток и фильтр горячим 1%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют до метки водой.

2. *Окисление марганца (II) и хрома(III).* Аликвотную часть раствора стали пипеткой переносят в коническую колбу вместимостью 150 — 200 мл, прибавляют 20 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 20 мл воды, 1 — 2 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  и 1 — 2 г персульфата аммония. Колбу закрывают часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного окисления хрома и марганца (следует избегать длительного нагревания, так как возможно разложение марганцовой кислоты и образование осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ; поскольку хром окисляется быстрее марганца, то образовавшаяся устойчивая окраска перманганат-ионов свидетельствует о полноте окисления). Раствор нагревают еще 5 — 7 мин для разрушения избытка персульфата (прекращение выделения мелких пузырьков кислорода).

3. *Определение суммы хрома и марганца.* Раствор после окисления хрома и марганца охлаждают до комнатной температуры струей воды под краном, добавляют 4 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , из бюретки 20,00 мл раствора соли Мора. При этом розовый цвет раствора должен исчезнуть и приобрести желтовато-зеленую окраску. Если цвет раствора не изменился, то следует добавить еще 5 мл раствора соли Мора. Затем вводят 2 капли раствора дифениламина и медленно титруют раствором дихромата калия до устойчивой темно-синей окраски.

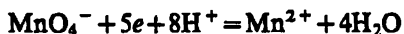
4. *Определение хрома.* К горячему раствору после окисления хрома и марганца по каплям, при тщательном перемешивании добавляют раствор NaCl до полного восстановления  $MnO_4^-$  и изменения окраски раствора из розовой в чисто-желтую.

а) Методы прямого титрования. К охлажденному раствору добавляют 4 мл конц.  $H_2SO_4$ , 5 мл  $H_3PO_4$ , 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором соли Мора до изменения окраски раствора из темно-синей в зеленую. Вблизи конечной точки раствор титранта прибавляют медленно.

б) Метод обратного титрования. К охлажденному раствору прибавляют 4 мл конц.  $H_2SO_4$ , 5 мл  $H_3PO_4$ , пипеткой или из бюретки 20,00 мл раствора соли Мора, 2 капли раствора дифениламина. Затем медленно титруют раствором дихромата калия до появления темно-синей окраски.

### *Перманганатометрия*

В сильноокислой среде перманганат-ионы обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь до  $Mn(II)$ , и их применяют для определения многих восстановителей:



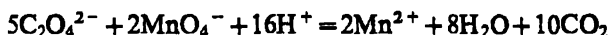
$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 \text{ В}$$

При титровании перманганатом, как правило, не применяют индикаторы, так как реагент сам окрашен и является чувствительным индикатором: 0,1 мл 0,01 М раствора  $KMnO_4$  окрашивает 100 мл воды в бледно-розовый цвет.

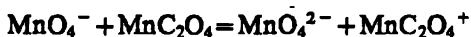
## **Работа 27**

### **Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия**

Реакция между оксалат-ионами и перманганат-ионами протекает сложно и не описывается часто приводимым в учебниках уравнением:



хотя исходные и конечные продукты соответствуют приведенным в написанном уравнении. В действительности реакция протекает в несколько стадий и для ее начала необходимо присутствие в растворе хотя бы следов  $Mn^{2+}$ :



Манганат-ион в кислом растворе быстро диспропорционирует:



Марганец (III) образует оксалатные комплексы состава  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{(3-2n)+}$ , где  $n=1, 2, 3$ ; они медленно разлагаются с образованием  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{CO}_2$ . Таким образом, пока в растворе не накопится в достаточных концентрациях марганец (II), реакция между  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  протекает очень медленно. Когда же концентрация марганца(II) достигает определенной величины, реакция начинает протекать с большой скоростью.

### Реагенты

Перманганат калия,  $\text{KMnO}_4$ , 0,05 М (1/5  $\text{KMnO}_4$ ) раствор.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор.

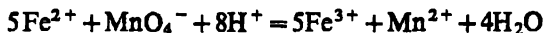
Оксалат натрия,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,0500 М (1/2  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) стандартный раствор.

Выполнение определения. В колбу для титрования вместимостью 100 мл наливают 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают до 80 — 90 °С. В горячий раствор пипеткой вносят 10,00 мл раствора оксалата натрия и титруют раствором перманганата, причем в начале титрования следующую каплю раствора  $\text{KMnO}_4$  прибавляют лишь после того, как совершенно исчезла окраска от предыдущей капли. Затем, увеличив скорость титрования, титруют до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

## Работа 28

### Определение железа

Титрование железа(II) основано на реакции



Титровать можно в серноокислой или соляноокислой средах. В первом случае не наблюдается никаких осложнений. Присутствие в титруемом растворе хлорид-ионов приводит к перерасходу перманганата и получению нечеткого конца титрования. Это вызвано тем, что реакция между железом(II) и перманганатом

индуцирует реакцию между  $\text{MnO}_4^-$  и хлорид-ионами. Индуцированной реакции не возникает, если в растворе присутствуют в достаточных количествах фосфорная кислота и марганец(II). Поэтому перед титрованием в раствор добавляют смесь Рейнгарда-Циммермана, состоящую из серной, фосфорной кислот и сульфата марганца(II). Присутствие в этой смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  создает требуемую концентрацию протонов в титруемом растворе,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  необходима для связывания железа(III) в бесцветный комплекс (если железо не маскировать, то окраска его комплексных хлоридов будет затруднять наблюдение в конце титрования бледно-розовой окраски перманганата) и образования фосфатных комплексов марганца(III). Железо(III) перед титрованием необходимо восстановить до железа(II).

### Реагенты

Перманганат калия,  $\text{KMnO}_4$ , 0,0500 М ( $1/5 \text{ KMnO}_4$ ) стандартный раствор.

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , концентрированная с пл. 1,17.

Цинк металлический, гранулированный.

Смесь Рейнгарда — Циммермана ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ): растворяют 60 г сульфата марганца в 500 мл воды, прибавляют 132 мл конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 140 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют водой до 1 л.

Выполнение определения. Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл пипеткой вносят в коническую колбу вместимостью 200 мл, добавляют 5 мл  $\text{HCl}$ . Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят 3 — 4 гранулы металлического цинка, нагревают на песочной бане (реакция не должна идти очень бурно) до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка. Раствор охлаждают водой под краном, добавляют 5 мл смеси Рейнгарда — Циммермана, 100 мл воды и при интенсивном перемешивании медленно титруют раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой 30 с.

## Глава 4

# КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 4.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В кинетических методах анализа аналитическим сигналом является скорость процессов, положенных в основу обнаружения или определения компонентов. Реакция, скорость которой при этом измеряется, называется индикаторной реакцией, а вещество,

по изменению концентрации которого судят о скорости процесса,— индикаторным веществом. В качестве индикаторных чаще всего используют окислительно-восстановительные реакции, а для наблюдения за изменением индикаторного вещества во времени — люминесцентный или спектрофотометрический методы.

Если определяемым компонентом является катализатор или связанные с ним соединения — это каталитический вариант кинетического метода (каталитический метод). Если в некаталитической или каталитической индикаторной реакции определяется одно из реагирующих веществ — это некаталитический вариант кинетических методов анализа. Каталитические методы отличаются от других методов химического анализа высокой чувствительностью, а некаталитический вариант кинетических методов — высокой селективностью.

Как найти содержание определяемого компонента по данным кинетических измерений? Как правило, для этого используют начальную скорость индикаторной реакции, когда зависимость между концентрацией индикаторного вещества ( $x$ ) и временем реакции ( $t$ ) прямолинейна. Чаще других применяют способ тангенсов или способ фиксированного времени (рис. 4.1). В способе тангенсов строят кинетические кривые в координатах: концентрация индикаторного вещества ( $x$ ) или связанная с ней величина ( $A, I_{\text{том}}$ ) — время наблюдения (обычно измерения проводят через 1 мин, 1,5 мин, иногда 30 с). Тангенс угла наклона полученных прямых ( $\text{tg}\alpha$ ) характеризует начальную скорость процесса. Для определения неизвестной концентрации компонента используют градуировочный график в координатах  $\text{tg}\alpha$  — концентрация определяемого компонента.

В способе фиксированного времени измеряют через определенное время ( $t_{\text{фикс}}$ ) (рис. 4.1) концентрации индикаторного вещества ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) или связанные с ней величины (например,  $A_1, A_2, \dots, A_n$ ). Градуировочный график строят в координатах  $x$  (или  $A$ ), измеренное через  $t_{\text{фикс}}$  — концентрация определяемого компонента.

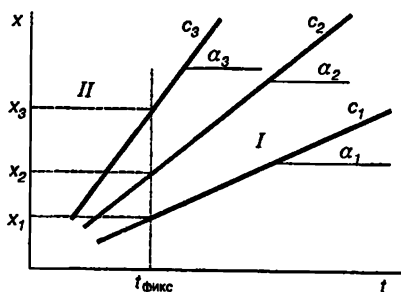


Рис. 4.1. Способы тангенсов (I) и фиксированного времени (II);  $c$  — концентрация определяемого компонента,  $c_3 > c_2 > c_1$



## Практические работы

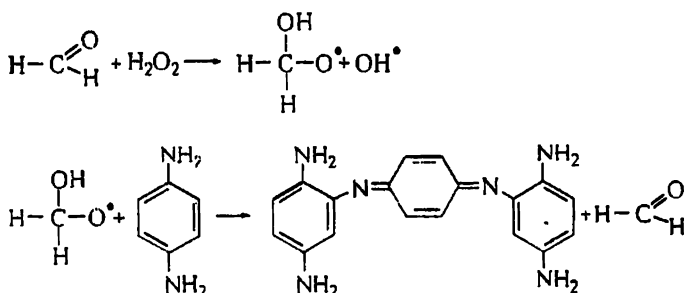
Все приведенные ниже практические работы выполняются каталитическим методом, так как определяемым веществом является катализатор.

**Внимание!** При выполнении практических работ строго соблюдать указанный порядок смешения реагентов.

### Работа 1

#### Определение формальдегида в растворах

Для определения формальдегида в растворах и других объектах можно использовать катализируемую им реакцию окисления *n*-фенилендиамина пероксидом водорода. Предполагаемая схема действия катализатора:



В результате реакции образуется интенсивно окрашенный в темно-фиолетовый цвет продукт (так называемое основание Бандровского), что позволяет контролировать скорость реакции спектрофотометрическим методом.

#### Реагенты и аппаратура

*n*-Фенилендиамин (ПФДА),  $5 \cdot 10^{-2}$  М водный раствор, ПФДА должен быть перекристаллизован перед каждым новым циклом работ.

Пероксид водорода, 2,5 М раствор.

Формальдегид, стандартный раствор с концентрацией 40,0 мкг/мл.

Фосфатный буферный раствор с pH 6,86.

Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА),  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствор.

Фотометр.

Секундомер.

**Выполнение определения.** В шесть мерных колб вместимостью 25,0 мл (№ 1, 2, ..., 6) вносят последовательно по 0,5 мл раствора ЭДТА для связывания присутствующих в воде ионов металла, которые могут влиять на скорость используемой индикаторной реакции; 2,5 мл раствора ПФДА, 10 мл фосфатного буферного раствора и переменные количества формальдегида: 0, 20, 40, 60, 80 и 100 мкг, т. е. вводят 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл стандартного раствора формальдегида. В колбу № 1 добавляют 5 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в момент введения первой капли  $\text{H}_2\text{O}_2$  включают секундомер (начинают отсчет времени реакции), разбавляют до метки буферным раствором, перемешивают полученный раствор не более 1 мин. Оптическую плотность измеряют через 5 мин ( $A_5$ ) после начала реакции ( $l=0,5$  см, светофильтр  $\lambda_{\text{эф}}=540$  нм), используя воду в качестве раствора сравнения. Аналогично поступают с растворами №№ 2, 3, ..., 6 и анализируемым раствором.

Каждое измерение повторяют три раза, при этом соответствующая колба заполняется растворами заново. Строят градуировочный график в координатах  $\bar{A}_5 - c_{\text{кат}}$  (мкг/мл), где  $\bar{A}_5$  — среднее из трех измерений (табл. 4.1). Результаты обрабатывают с использованием методов математической статистики. Определяют  $\bar{A}_5$  для анализируемого раствора в тех же условиях и по градуировочному графику находят концентрацию формальдегида в растворе (способ фиксированного времени).

Таблица 4.1. Данные для построения градуировочного графика

Номер раствора	1	2	3	...	Анализируемый раствор
$c_{\text{формальдегида}}$ мкг/мл					
$\bar{A}_5$					

## Работа 2

### Определение хрома(VI) в растворах

Для определения микроколичеств хрома(VI) часто используют катализируемую этим элементом реакцию окисления *о*-дианизидина персульфатом аммония.

В отсутствие  $\text{Cr(VI)}$  реакция окисления *о*-дианизидина персульфатом аммония протекает медленно. В присутствии  $\text{Cr(VI)}$  скорость реакции увеличивается, что используют для определения концентрации катализатора способом тангенсов.

Поскольку продукты окисления *о*-дианизидина окрашены, то скорость реакции определяют по зависимости оптической плот-

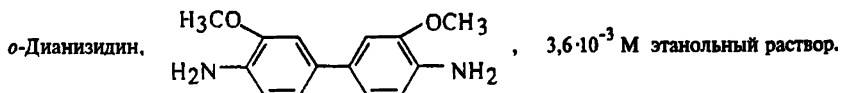
ности ( $A$ ) от времени протекания реакции ( $t$ ). Для изучаемой реакции начальный участок вышеуказанной зависимости (кинетической кривой) имеет линейный характер, а значение тангенса угла наклона кинетической кривой ( $\operatorname{tg} \alpha$ ) характеризует скорость реакции (см. рис. 4.1).

Практически концентрацию  $\operatorname{Cr}(\text{VI})$  в растворе определяют следующим образом. Готовят несколько растворов равного конечного объема, идентичных по величине pH, содержанию *o*-дианизидина и персульфата аммония, но с переменной концентрацией катализатора. Измеряя зависимость  $A$  от времени протекания реакции, получают кинетическую кривую для заданной концентрации катализатора и определяют тангенс угла наклона линейного участка этой кривой. Аналогичные опыты проводят для всех растворов с известной концентрацией катализатора и для раствора, в котором концентрация катализатора неизвестна.

Строят кинетические кривые реакции в координатах  $A - t$  для всех опытов (см. рис. 4.1). Определяют значения тангенсов углов наклона на линейном участке кинетических кривых. Используя найденные значения тангенсов, строят градуировочный график в координатах:  $\operatorname{tg} \alpha - c_{\text{кат}}$  (способ тангенсов).

По графику определяют неизвестную концентрацию катализатора в анализируемом растворе. Для этого при его приготовлении и измерениях оптической плотности необходимо соблюдать те же условия, что и при проведении измерений для построения градуировочного графика.

### Реагенты и аппаратура



Персульфат аммония,  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор.

Соляная кислота, 0,1 М раствор.

Стандартный раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с концентрацией 25,0 мг/мл.

Фотометр.

Секундомер.

Выполнение определения. В шесть мерных колб (№ 1, ..., 6) вместимостью 25,0 мл вводят последовательно по 1 мл раствора персульфата аммония и переменные количества стандартного раствора дихромата калия (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл), соответствующие конечной концентрации дихромата в колбе 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мг/мл. В каждую колбу добавляют прибли-

зительно 15 мл соляной кислоты (до начала сужения колбы). Затем в колбу № 1 вводят 1 мл раствора *o*-дианизидина, в момент введения первой его капли включают секундомер (начало реакции), по возможности быстро доводят раствор в колбе до метки с помощью соляной кислоты. Растворы в колбе перемешивают в течение 30 с и помещают в кювету фотометра ( $l=0,5$  см, светофильтр  $\lambda_{\text{эф}}=440$  нм). Начиная со второй минуты, каждые 30 с в течение 5 — 6 мин измеряют значения  $A$ .

Затем аналогичным образом поступают с растворами 2, 3, ..., 6 и анализируемым раствором. Строят экспериментальные кинетические кривые в координатах  $A - t$ , по прямолинейным участкам рассчитывают тангенсы углов наклона для построения градуировочного графика в координатах  $\text{tg}\alpha - c_{\text{хг}}$  (мкг/мл).

Определяют  $\text{tg}\alpha$  кинетической кривой, полученной в тех же условиях, для анализируемого раствора и находят по градуировочному графику концентрацию хрома в растворе (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Данные для построения градуировочного графика

Номер раствора	1	2	3	...	Анализируемый раствор
$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ , мкг/мл					
$\text{tg}\alpha$					

## Работа 3

### Определение меди(II) в растворах

Индикаторной реакцией для определения микроколичеств меди является катализируемая медью(II) реакция окисления гидрохинона пероксидом водорода в присутствии  $\text{NH}_3$  как активатора. Комплексы меди(II) с  $\text{NH}_3$  и органическими аминами часто обладают большей каталитической активностью, чем ионы  $\text{Cu(II)}$ . Образующийся в результате индикаторной реакции хинон поглощает в области 490 нм; за скоростью реакции можно наблюдать по изменению оптической плотности раствора во времени. Скорость реакции, которая зависит от концентрации меди(II), характеризуется тангенсом угла наклона кинетических кривых в координатах оптическая плотность — время (способа тангенсов).

#### Реагенты и аппаратура

Гидрохинон,  $5,4 \cdot 10^{-2}$  М водный раствор.

Пероксид водорода, 0,6 М раствор.

Сульфат меди, стандартный раствор, содержащий 1,0 мг/мл меди (II).

Аммиачный буферный раствор pH 7,5 — 7,8, приготовленный смешением объемов (6:1) 1% раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  и 10% раствора  $\text{NH}_3$ .

Фотометр.

Секундомер.

Смесители с тремя отростками.

**Выполнение определения.** Раствор с меньшим содержанием меди (0,1 мкг/мл) готовят *ежедневно* разбавлением исходного раствора следующим образом: 1,0 мл раствора с концентрацией 1,0 мг/мл разбавляют водой в колбе вместимостью 100 мл (раствор А); 1 мл раствора А, содержащего 10 мкг/мл  $\text{Cu(II)}$ , разбавляют в колбе вместимостью 100 мл (раствор Б); 1 мл раствора Б содержит 0,1 мкг/мл  $\text{Cu(II)}$ . Растворы А и Б пригодны к употреблению только в день приготовления. Все разбавления проводят только деионизированной водой.

Для построения градуировочного графика в смесители с тремя отростками вводят:

в первый отросток — 0,5 мл раствора гидрохинона;

во второй — 1 мл раствора пероксида водорода;

в третий — раствор, содержащий медь (II) в количестве (мкг): 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 и такое количество аммиачного буферного раствора, чтобы общий объем раствора был равен 10 мл. При этом следует составить таблицу приготовления растворов (табл. 4.3).

**Обратите внимание!** Для приготовления смесей реагентов при добавлении раствора  $\text{Cu(II)}$  следует использовать как раствор Б, так и раствор А для того, чтобы добавляемый объем раствора был как можно меньше.

Таблица 4.3. Данные для приготовления растворов при построении градуировочного графика

Номер опыта	$\text{Cu(II)}$ , мкг (мл раствора)	Количество, мл		
		гидрохинона	$\text{H}_2\text{O}_2$	буферного раствора
1	0	0,5	1	8,5
2	0,1 (1 мл раствора Б)	0,5	1	7,5
...	...	...	...	...
6	0,5 (0,5 мл раствора А)	0,5	1	8,0

В момент смешения растворов в смесителе включают секундомер и измеряют оптическую плотность раствора, начиная со второй минуты, каждые 30 или 60 с в течение 5 — 7 мин ( $\lambda_{\text{эф}} = 490 \text{ нм}$ ,  $l = 3 \text{ см}$ ).

По данным измерений строят график в координатах  $A$  — время и определяют тангенсы углов наклона полученных прямых ( $\operatorname{tg}\alpha$ ). Градуировочный график строят в координатах  $\operatorname{tg}\alpha$  — концентрация меди(II). В анализируемом растворе концентрацию меди(II) находят по градуировочному графику. Данные оформляют в виде таблицы (см. табл. 4.2).

**Примечание.** В случае отсутствия смесителей с тремя отростками используют мерные колбы на 25,0 мл. При добавлении растворов соблюдают следующую последовательность: растворы, содержащие медь(II) в количестве (мкг): 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 и 1,25; затем буферный раствор в количестве  $\sim 15$  мл, 2,5 мл раствора пероксида водорода, 1 мл раствора гидрохинона и буферный раствор до метки. В момент добавления гидрохинона включают секундомер.

## Работа 4

### Определение молибдена(VI) в растворах

Реакция окисления иодида пероксидом водорода до свободного иода в кислом растворе



в отсутствие катализаторов протекает медленно.

В присутствии катализаторов ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , соединений тантала, циркония, железа и некоторых других элементов) скорость реакции резко возрастает.

Зависимость концентрации иода (или пропорциональной ей оптической плотности раствора иод-крахмального комплекса) от времени имеет в начальном периоде линейный характер и тангенс угла наклона прямой оптическая плотность — время пропорционален скорости реакции, а, следовательно, и концентрации молибдена в растворе (способ тангенсов).

### Реагенты и аппаратура

Стандартный раствор молибдата аммония (концентрации  $1,9 \cdot 10^{-5}$  г/мл).

Растворяют 0,9700 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в 100 мл воды и раствор разбавляют в 500 раз.

Пероксид водорода,  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствор.

Иодид калия,  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор. Навеску 0,8300 г дважды перекристаллизованного из спирта KI растворяют в 1 л воды.

Соляная кислота, 1 М раствор.

Крахмал, 0,2%-ный раствор, приготовленный в день применения.

Фотометр.

Секундомер.

**Выполнение определения.** В мерную колбу вместимостью 50,0 мл вносят анализируемый раствор молибдата аммония, 5 мл раствора иодида калия, 5 мл соляной кислоты, 1 мл раствора крахмала и доводят объем дистиллированной водой до 35 — 40 мл. Раствор тщательно перемешивают и вносят в него 5 мл раствора пероксида водорода; одновременно включают секундомер. Затем объем раствора доводят до метки, перемешивают и помещают в кювету фотометра ( $l = 5$  см,  $\lambda_{\text{эф}} = 600 - 630$  нм).

Для построения градуировочного графика проводят не менее трех опытов с растворами молибдата различной концентрации. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 мл вносят соответственно 5,0; 10,0 и 15,0 мл стандартного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и выполняют все описанные выше операции. Определяют тангенсы углов наклона прямых, построенных в координатах  $A - t$ , строят градуировочный график в координатах тангенс угла наклона прямых ( $\text{tg} \alpha$ ) — концентрация молибдата в растворе. Данные оформляют в виде таблицы (см. табл. 4.2).

Определению не мешает присутствие ионов щелочных металлов, кальция, магния, цинка, никеля, кобальта, марганца, хлорида, нитрата, сульфата.

## Глава 5

# ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**Хроматография** — это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами — подвижной и неподвижной. *Неподвижной* (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество (часто его называют *сорбентом*) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. *Подвижная* фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением.

Для проведения хроматографического анализа используют следующую методику: выбирают нужные подвижные и неподвижные фазы в зависимости от свойств анализируемых веществ, устанавливают необходимый режим хроматографа (температуру, скорость подачи подвижной фазы, детектор), затем проводят хроматографическое разделение и регистрируют сигнал. Используют

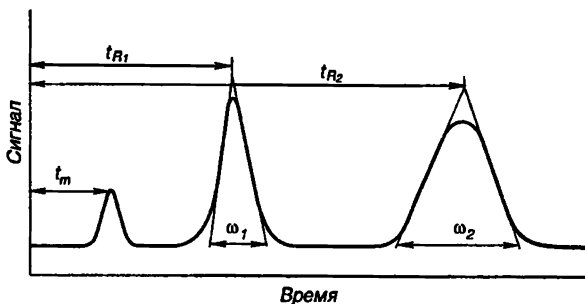


Рис. 5.1. Хроматограмма смеси двух веществ

зуя полученный сигнал, определяют содержание каждого компонента в подвижной фазе после ее выхода из колонки. Запись, полученная на диаграммной ленте, называется *хроматограммой*.

Хроматограмма представляет собой зависимость сигнала прибора (ось ординат) от времени (ось абсцисс). Типичная хроматограмма приведена на рис. 5.1.

В настоящее время появились приборы, объединяющие хроматографическую колонку с прибором проточного типа, который непрерывно фиксирует какое-либо свойство вещества на выходе из колонки. Такой прибор называют *детектором*. Вся аналитическая система, сочетающая разделение и измерение, составляет один прибор, называемый *хроматографом*.

## 5.1. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика называют *временем удерживания* ( $t_R$ ). Время удерживания складывается из двух составляющих — времени пребывания веществ в подвижной фазе ( $t_m$ ) и времени пребывания в неподвижной фазе ( $t_s$ )

$$t_R = t_m + t_s. \quad (5.1)$$

Значение  $t_m$  фактически равно времени прохождения через хроматограф несорбируемого компонента. Значение  $t_R$  не зависит от количества пробы, вводимой в колонку, но зависит от природы вещества и сорбента (если изотерма сорбции вещества линейна), а также от упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности колонки следует ввести *исправленное время удерживания* ( $t'_R$ )



$$t'_R = t_R - t_m. \quad (5.2)$$

Часто для характеристики удерживания используют *удерживаемый объем* ( $V_R$ ) — объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество:

$$V_R = F t_R, \quad (5.3)$$

где  $F$  — объемная скорость потока подвижной фазы ( $\text{см}^3/\text{с}$  или  $\text{мл}/\text{мин}$ ).

Исправленный объем удерживания равен:

$$V'_R = V_R - V_m. \quad (5.4)$$

По полученной хроматограмме смеси (рис. 5.1) можно рассчитать экспериментальные значения хроматографических параметров, определив значения  $t_R$ ,  $t_m$  или  $V_R$ ,  $V_m$  и ширину хроматографического пика у основания ( $w$ ). Например, значение коэффициента емкости ( $k'$ ) рассчитывают по формуле:

$$k' = \frac{V_k - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m}. \quad (5.5)$$

Кроме того можно оценить *эффективность хроматографической колонки*. Под эффективностью колонки понимают степень размытия хроматографического пика. Количественно эффективность колонки может быть выражена *числом теоретических тарелок  $N$  или высотой, эквивалентной теоретической тарелке  $H$* . Эти два параметра связаны соотношением:

$$H = L/N, \quad (5.6)$$

где  $L$  — длина колонки.

Из экспериментальных данных рассчитывают  $N$  по формуле:

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w} \right)^2. \quad (5.7)$$

Значения времени удерживания ( $t_R$ ) и ширины пика ( $w$ ) должны быть выражены в одних единицах: либо времени, либо длины; связь между ними определяется скоростью подачи элюента и диаграммной лентой.

Разделение двух соседних пиков характеризуется *разрешением*  $R_s$ . Эту величину можно рассчитать по той же хроматограмме, используя выражение:

$$R_s = \frac{(t_{R_2} - t_{R_1})^2}{w_1 + w_2}, \quad (5.8)$$

где  $t_{R_2}$ ,  $t_{R_1}$  — время удерживания компонентов 2 и 1 соответственно;  $w_2$  и  $w_1$  — ширина их пиков. Разрешение является мерой полноты разделения двух веществ. Разделение считается полным, если  $R_s$  равно или больше 1,5.

Разрешение зависит не только от размывания пиков, но и от селективности неподвижной фазы, которая оценивается *фактором разделения (коэффициентом селективности)*  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{D_2}{D_1}. \quad (5.9)$$

Для разделения двух веществ необходимо подобрать условия разделения так, чтобы  $D_1 \neq D_2$ , т. е.  $\alpha > 1$ .

Разрешение зависит также от коэффициентов емкости разделяемых компонентов, так как с ростом  $k'$  размывание хроматографического пика увеличивается.

Суммарное влияние основных параметров хроматографической колонки (эффективности, селективности и коэффициентов емкости) на разрешение хроматографических пиков описывается уравнением:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \left( \frac{a-1}{a} \right) \left( \frac{k_2}{1+k_2} \right). \quad (5.10)$$

Полученная хроматограмма анализируемой смеси позволяет определить ее качественный и количественный состав. Качественной характеристикой определяемых веществ являются их время удерживания (объемы удерживания) и значения коэффициентов емкости. Для идентификации используют также корреляционные зависимости параметров удерживания. Например, для членов гомологического ряда в газовой хроматографии наблюдается линейная зависимость между логарифмом исправленного времени удерживания (удерживаемого объема) и каким-либо свойством:

$$\lg t'_R = A + Bn, \quad (5.11)$$

$$\lg t'_R = A + B(T_{\text{хмп}}), \quad (5.12)$$

где  $n$  — число атомов углерода в молекуле;  $T_{\text{кип}}$  — температура кипения вещества.

Сопоставление площадей или высот хроматографических пиков позволяет выполнять количественные определения. В хроматографии используют три основных метода количественного анализа.

Метод абсолютной калибровки обычно предполагает построение градуировочного графика по стандартным смесям, как и в других физических методах.

В методе внутренней нормализации предполагается, что пики всех возможных компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме, и сумма их площадей ( $S$ ) равна 100%. Различия в чувствительности детектора к разным компонентам учитываются введением поправочных коэффициентов ( $k_i$ ). Расчет ведут по формуле:

$$x(\%) = \frac{S k_i}{\sum_{i=1}^n (S k_i)} 100, \quad (5.13)$$

где  $n$  — число компонентов смеси;  $S$  — площадь хроматографического пика;  $k_i$  — поправочные коэффициенты для каждого  $i$ -компонента.

Метод внутреннего стандарта предусматривает введение в анализируемый образец известного количества эталонного соединения, хроматографирование полученной смеси и расчет по формуле:

$$c_i(\%) = \frac{S_i}{S_{\text{в.ст}}} k c_{\text{в.ст}}, \quad (5.14)$$

где  $c_i$  — концентрация определяемого вещества;  $c_{\text{в.ст}}$  — концентрация внутреннего стандарта, введенного в пробу;  $k$  — поправочный множитель, который рассчитывают по стандартной смеси эталонного соединения и определяемого вещества по формуле:

$$k = S_{\text{в.ст}} c_i / (S_i c_{\text{в.ст}}), \quad (5.15)$$

где  $i$  относится к определяемому веществу.

В данном пособии мы познакомимся с принципами газовой хроматографии на примере газо-жидкостной и жидкостной хроматографии, а также ионной и адсорбционной.

## 5.2. ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

*Газовая хроматография* — метод разделения летучих, термостабильных соединений. При разделении веществ газожидкостной хроматографией анализируемую пробу в виде пара вводят в хроматографическую колонку. Разделение компонентов пробы достигается за счет многократного повторения процессов распределения между движущейся газовой и неподвижной жидкой фазами. Скорость миграции компонентов зависит от их летучести и способности растворяться в стационарной жидкой фазе. Компоненты с низкой растворимостью в жидкой фазе и наибольшей летучестью при данной температуре продвигаются по колонке быстрее, а компоненты с низкой летучестью и высокой растворимостью в стационарной фазе обладают малой подвижностью. Чем больше подвижность, тем меньше время удерживания, и наоборот. Например, при использовании в качестве неподвижной фазы полиэтиленгликолей время удерживания алифатических спиртов увеличивается в ряду изопропиловый < этиловый < пропиловый < изобутиловый < бутиловый < изоамиловый < амиловый.

Газовый хроматограф представляет собой совокупность нескольких узлов (рис. 5.2).

Стабилизация и очистка газовых потоков происходит в системе подготовки газов, которая состоит из баллона с газом-носителем (1) и блока подготовки газов (2).

Дозирование и ввод пробы осуществляются с помощью медицинского или микрошприца (для парообразной или жидкой пробы соответственно) или дозирующей петли (3). Пробы вводятся через резиновую мембрану в испаритель (4) — специальное устройство для испарения пробы. Затем потоком газа-носителя проба переносится в колонку (5), которая помещена в термостат (6).

Система детектирования состоит из детектора (7) с блоком питания (8), усилителя сигнала детектора (9) и регистрирующего устройства (10).

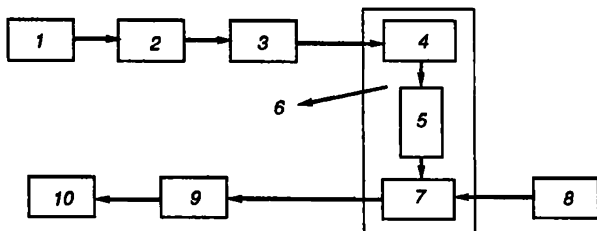


Рис. 5.2. Блок-схема газового хроматографа

электронный интегратор, измеряющий параметры хроматографических пиков. Испаритель и детектор, как и колонку, термостатируют.

В газовой хроматографии используют различные детекторы, наиболее распространены катарометр, пламенно-ионизационный и электронный захвата.

Катарометр является наиболее универсальным детектором, действие которого основано на сравнении теплопроводности двух газовых потоков: газа-носителя и смеси газа-носителя с анализируемым компонентом.

Более чувствительным является пламенно-ионизационный детектор, действие которого основано на ионизации органических горючих веществ в воздушно-водородном пламени и измерении величины ионного тока. Обеспечение детектора водородом осуществляется с помощью генератора водорода, в котором протекает электролиз водного раствора щелочи.

## **Практические работы**

### **Работа 1**

#### **Качественный и количественный анализ смеси паров алифатических спиртов**

Близкие по структуре спирты могут быть разделены методом газожидкостной хроматографии на колонке с полярной неподвижной фазой — полиэтиленгликолем (например, Carbowax 4000).

#### **Реагенты и аппаратура**

Спирты: этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, амиловый, изоамиловый.

Анализируемый раствор: смесь трех спиртов.

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Газовый шприц.

#### **Условия проведения анализа**

Стальная колонка 1 м × 2 мм.

Инертный носитель: Хроматон N AW DMCS; зернением 0,16 — 0,20 мм.

Неподвижная фаза: Carbowax 4000 (15% от массы носителя).

Газ-носитель: азот, скорость потока 25 мл/мин.

Температура колонки 70 °С.

Температура испарителя и детектора 120 °С.

Выполнение определения. Открывают баллон с газом-носителем, включают прибор и прогревают его в течение 30 мин.

1. Снимают индивидуальные хроматограммы спиртов, поочередно вводя в хроматограф газовым шприцем по 0,1 — 0,5 мл паровой фазы соответствующего спирта. Трижды определяют время удерживания каждого спирта, рассчитывают среднее значение  $t_R$  и по нему удерживаемый объем  $V_R$  по формуле (5.3). Результаты заносят в табл. 5.1.

2. Определяют время и объем удерживания неударживаемого вещества (метана), вводя в хроматограф газовым шприцем метан (из газовой сети), разбавленный воздухом.

3. Рассчитывают исправленные времена ( $t'_R$ ) и удерживаемые объемы ( $V'_R$ ) по формулам (5.2) и (5.4), а по формулам (5.5) — (5.7) значения  $k'$ ,  $N$  и  $H$  для хроматографируемых спиртов. Результаты заносят в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Экспериментальные хроматографические параметры

Спирт	$t_R$	$t'_R$	$V_R$	$V'_R$	$k$	$N$	$H$ , мм

4. Для спиртов нормального строения строят зависимости  $\lg V'_R = f(n, M, T_{\text{тем}})$ , используя уравнения (5.11) и (5.12). Располагают изученные спирты в ряд по увеличению удерживания. Для соседних членов ряда рассчитывают фактор разделения  $\alpha$  по формуле (5.9) и оценивают возможность их разделения.

5. Проводят качественный анализ контрольной смеси, для чего трижды хроматографируют 0,5 — 1,0 мл паров смеси спиртов. Определяют  $t_R$ ,  $t'_R$ ,  $V_R$  и  $V'_R$  каждого компонента смеси. Сравнивая их с величинами, полученными для индивидуальных спиртов (табл. 5.1), идентифицируют компоненты контрольной смеси. Рассчитывают значения  $R$ , для соседних пиков на хроматограмме смеси по формуле (5.8).

7. По полученным хроматограммам рассчитывают процентный состав анализируемой смеси и результаты оформляют в виде табл. 5.2.

Таблица 5.2. Результаты количественного анализа смеси

номер пика	Вещество	$h$ , мм	$w$ , мм	$S$ , мм <sup>2</sup>	Содержание спирта, %

Количественный анализ контрольной смеси проводят по методу внутренней нормализации. Он основан на том, что сумму площадей всех пиков на хроматограмме принимают за 100%.

Учитывая различную чувствительность детектора к отдельным спиртам смеси, вводят поправочные коэффициенты  $k_i$  и рассчитывают содержание компонентов смеси по формуле (5.13).

При отсутствии интегратора площадь хроматографических пиков  $S$  рассчитывают как площадь треугольника по формуле:

$$S = 1/2hw, \quad (5.16)$$

где  $h$  — высота пика;  $w$  — ширина пика.

Значения  $k_i$  приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Некоторые характеристики алифатических спиртов

Спирт	$n$	$M$	$T_{кип}$	$k_i$
Этиловый	2	46	78,3	1,58
Изопропиловый	3	60	82,3	1,39
Пропиловый	3	60	97,2	1,42
Изобутиловый	4	74	108	1,31
Бутиловый	4	74	117,7	1,31
Изоамиловый	5	88	128	1,24
Амиловый	5	88	138	1,28

## Работа 2

### Качественный и количественный анализ смеси $n$ -углеводородов

Углеводороды могут быть разделены методом газожидкостной хроматографии на колонке с неполярной или среднеполярной неподвижной фазой, одной из таких весьма эффективных фаз является силикон — SE-30. В ряду нормальных углеводородов с ростом числа атомов углерода в молекуле заметно увеличивается температура кипения и уменьшается летучесть веществ, это приводит к большим различиям в удерживании на хроматографической колонке членов гомологического ряда углеводородов, а следовательно, и в оптимальных условиях их хроматографического разделения. Поэтому в изотермическом режиме (при постоянной температуре колонки) удастся эффективно разделить лишь несколько соседних (3 — 4) углеводородов. Для анализа более сложных смесей необходимо использовать режим программирования температуры.

### Реагенты и аппаратура

$n$ -Углеводороды: гексан, гептан, октан, нонан.

Анализируемый раствор: смесь трех углеводородов.

Газовый хроматограф с катарометром, детектором по теплопроводности.

Газовый шприц и микрошприц на 1 мкл.

### Условия проведения анализа

Стальная колонка 1 м × 2 мм.

Инертный носитель: Хроматон N AW DMCS; зернением 0,16 — 0,20 мм.

Неподвижная фаза: SE-30 (5% от массы носителя).

Газ-носитель: азот, скорость потока (F) 25 мл/мин.

Температура колонки 70 °С.

Температура испарителя и детектора 150 °С.

**Выполнение определения.** Открывают баллон с газом-носителем, включают прибор и прогревают его в течение 30 мин.

1. Снимают индивидуальные хроматограммы гексана, гептана, октана и нонана, поочередно вводя в хроматограф микрошприцем по 0,5 мкл каждого из этих веществ. Трижды определяют время удерживания каждого углеводорода и рассчитывают по нему удерживаемый объем  $V_R$  по формуле (5.3). Значения  $t_R$  и  $V_R$  заносят в табл. 5.4.

2. Определяют время и объем удерживания неудерживаемого вещества (метана), вводя в хроматограф газовым шприцем метан (из газовой сети), разбавленный воздухом.

3. Рассчитывают исправленные времена ( $t'_R$ ) и удерживаемые объемы ( $V'_R$ ) по формулам (5.2) и (5.4), а по формулам (5.5) — (5.7) значения  $k'$ ,  $N$  и  $H$  для хроматографируемых углеводородов. Результаты заносят в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Экспериментальные хроматографические параметры

Углеводород	$t_R$	$t'_R$	$V_R$	$V'_R$	$k$	$N$	$H$ , мм

4. Строят зависимости  $\lg V_R = f(n, M, T_{\text{тем}})$ , используя уравнения (5.11), (5.12). Располагают изученные углеводороды в ряд по увеличению удерживания. Для соседних членов ряда рассчитывают фактор разделения  $\alpha$  по формуле (5.9) и оценивают возможность их разделения.

6. Проводят качественный анализ анализируемой смеси, для чего трижды хроматографируют 1 мкл контрольной смеси. Определяют  $t_R$ ,  $t'_R$ ,  $V_R$  и  $V'_R$  каждого компонента смеси. Сравнивая их с величинами, полученными для индивидуальных углеводородов (табл. 5.4), идентифицируют компоненты контрольной смеси.



Рассчитывают значения  $R$ , для соседних пиков на хроматограмме смеси по формуле (5.8).

7. По полученным хроматограммам рассчитывают процентный состав анализируемой смеси. Результаты количественного анализа представляют в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Результаты количественного анализа смеси

Номер пика	Вещество	$h$ , мм	$w$ , мм	$S$ , мм <sup>2</sup>	Содержание углеводорода, %

Количественный анализ контрольной смеси проводят по методу внутренней нормализации. Учитывая различную чувствительность детектора к отдельным углеводородам смеси, вводят поправочные коэффициенты  $k_i$  (табл. 5.6) и рассчитывают содержание компонентов смеси по формуле (5.13).

Таблица 5.6. Некоторые характеристики  $n$ -углеводородов

Углеводород	$n$	$M$	$T_{кип}$	$k_i$
Гексан	6	86	68,8	0,70
Гептан	7	100	98,5	0,70
Октан	8	114	125	0,71
Нонан	9	128	158	0,71

**Примечание.** Анализируемую смесь хроматографируют также в режиме программирования температуры колонки: начальная температура колонки 60 °С в течение 3 мин; программирование температуры 15 °С/мин; конечная температура колонки 90 °С в течение 5 мин.

Сравнивают время разделения смеси при постоянной температуре колонки и в режиме программирования, размывание пиков сильно удерживаемых компонентов (октана и нонана) и разрешение соседних пиков на хроматограмме.

### Работа 3

#### Определение примесей спиртов и эфиров в этиловом спирте

Возможности хроматографического разделения сложных смесей, содержащих компоненты с сильно различающимися температурами кипения, в изотермическом режиме ограничены. Для улучшения разрешения хроматографических пиков и ускорения разделения используют программирование температуры колонки. Вначале при температуре, ниже температуры кипения наибо-

лее низкокипящего компонента, разделяются наименее удерживаемые вещества, далее температуру линейно увеличивают в ходе анализа, что способствует более раннему выходу каждого последующего высококипящего компонента. Для всех компонентов смеси удастся получить симметричные, острые пики, и общее время анализа заметно сокращается. Применение программирования температуры позволяет решить весьма сложную задачу — провести анализ этилового спирта на содержание восьми наиболее часто встречающихся примесей: этилацетата, метанола, изобутанола, бутанола, бутилацетата, изоамилового и амилового спиртов.

### Реагенты и аппаратура

Спирты: метиловый, этиловый, изобутиловый, бутиловый, изоамиловый, амиловый.

Эфиры: этилацетат, бутилацетат, амилацетат.

Анализируемый раствор: образец этилового спирта.

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Газовый шприц и микрошприц на 1 мкл.

### Условия проведения анализа

Стальная колонка 1 м × 2 мм.

Инертный носитель: хроматон N AW DMCS; зернением 0,16 — 0,20 мм.

Неподвижная фаза: Carbowax 4000 (15% от массы носителя).

Газ-носитель: азот, скорость потока 25 мл/мин.

Температура колонки: начальная 20 °С (8 мин)

программирование 15 °С/мин;

конечная 55 °С в течение 18 мин.

Температура испарителя и детектора 120 °С.

**Выполнение определения.** Открывают баллон с газом-носителем, включают прибор и прогревают его в течение 30 мин.

1. Готовят два образца сравнения этилового спирта, содержащих по 0,1(I) и 1%(II) всех определяемых примесей.

2. Определяют время удерживания неударживаемого компонента (метана), вводя в хроматограф газовым (медицинским) шприцем 0,5 мл воздушно-метановой смеси.

3. Получают хроматограммы приготовленных образцов сравнения I и II, вводя в хроматограф по 1 мкл смесей с помощью микрошприца. Хроматографические пики примесей регистрируют при множителе шкалы  $2 \times 10^2$ , а этилового спирта ( $t_R \approx 8,0$  мин) —  $32 \times 10^2$ .

4. Устанавливают время удерживания компонентов смеси, зная, что вещества элюируются в следующем порядке: этилацетат < метанол < этанол < бутилацетат < изобутанол < бутанол < амилацетат < изоамиловый спирт < амиловый спирт. Рассчитывают исправленное время удерживания компонентов и значения  $N$ ,  $H$  и  $R_s$  по хроматограммам образцов сравнения. Результаты измерений и расчетов представляют в виде табл. 5.7.

Таблица 5.7. Экспериментальные хроматографические параметры

Номер пика	Вещество	$t_R$	$t'_R$	$N$	$H$ , мм	$R_s$

5. Хроматографируют трижды 1 мкл анализируемого образца этилового спирта, регистрируют времена удерживания примесей, и рассчитывают их исправленные времена удерживания. Значения  $t_R$  и  $t'_R$  заносят в табл. 5.8. Идентифицируют содержащиеся в этиловом спирте примеси.

6. Рассчитывают содержание примесей в анализируемом растворе по методу внешнего стандарта, используя хроматограммы стандартных образцов этилового спирта по формулам:

$$c_x = h_x c_{\text{ст}} / h_{\text{ст}} \text{ или } c_x = S_x c_{\text{ст}} / S_{\text{ст}}.$$

Полученные результаты заносят в табл. 5.8.

Таблица 5.8. Результаты определения примесей в спирте

Номер пика	Вещество	$t_R$	$t'_R$	$c$ , %			$h$ , мм			$S$ , мм <sup>2</sup>		
				I	II	$c_x$	I	II	$h_x$	I	II	$S_x$

### 5.3. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

*Жидкостная хроматография* — метод разделения и определения широкого круга органических и неорганических веществ на неподвижных фазах (обычно твердых сорбентах) самой различной природы. Подвижной фазой является жидкость: органические растворители, водно-органические смеси, водные растворы кислот, щелочей и солей. В жидкостной хроматографии роль подвижной фазы существенно важнее, чем в газовой.

Метод жидкостной хроматографии применим для разделения значительно более широкого круга веществ, чем газовая хрома-

тография, поскольку большая часть веществ не обладает летучестью, а многие вещества неустойчивы при высоких температурах. В жидкостной хроматографии разделение обычно происходит при комнатной температуре.

Жидкостный хроматограф представляет собой шесть блоков, каждый из которых может состоять из нескольких устройств, различных по сложности и возможностям (рис. 5.3).

Колонки в жидкостном хроматографе представляют собой стальную трубку с внутренним диаметром 4 — 6 мм и длиной 100 — 250 мм, заполненную сорбентами с малым диаметром частиц (5 — 30 мкм), что приводит к необходимости увеличить давление на входе колонки до 0,5 — 40 МПа. Часто используют сорбенты с привитыми группами различной полярности (алкильные, amino-, нитрил- и др.). В аналитической практике наиболее широко используется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в адсорбционном и ионообменном вариантах.

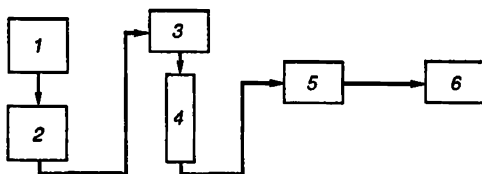


Рис. 5.3. Принципиальная схема жидкостного хроматографа:

1 — сосуд для элюента; 2 — насос; 3 — дозатор; 4 — колонка; 5 — детектор; 6 — регистратор

### 5.3.1. ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

*Ионная хроматография* — это высокоэффективная жидкостная хроматография для разделения катионов и анионов на ионообменниках низкой емкости.

Разделение катионов происходит на катионообменниках, которые содержат фиксированные группы  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{COO}^-$  и катионы в качестве противоиона.

Подвижной фазой при разделении катионов чаще всего являются растворы  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  М соляной и азотной кислот или их солей. Разделяемые катионы элюируются с колонки в результате их замещения в фазе ионообменника катионами, содержащимися в подвижной фазе.

Разделение анионов проводится на анионообменниках, которые содержат фиксированные группы  $-\text{NR}_3$ ,  $-\text{NHR}_2$ ,  $-\text{NH}_2\text{R}$  и анионы как противоионы.

Наиболее распространенными элюентами при определении анионов являются  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  М растворы карбоната, гидрокарбоната или гидроксида натрия.

Время и порядок элюирования катионов и анионов определяется их зарядом и размером гидратированного иона. Ионы удерживаются тем сильнее, чем больше их заряд и размер гидратированного иона. Элюирующая способность подвижной фазы возрастает с увеличением концентрации ионов, содержащихся в ней, и их сродства к ионообменнику.

В ионной хроматографии наиболее часто используют кондуктометрический детектор, с помощью которого измеряют электропроводность элюата. Для снижения фоновой электропроводности после разделяющей колонки устанавливают вторую колонку — подавляющую (компенсационную), где элюент преобразуется в воду или раствор, имеющий очень низкую электропроводность, а разделяемые ионы в сильные электролиты.

Важным достоинством *двухколоночной ионной хроматографии* являются низкие пределы обнаружения ионов и линейность градуировочного графика в широком интервале их концентраций. Это дает возможность использовать метод стандартов в количественном анализе без обязательного построения градуировочного графика.

При использовании элюентов с низкой электропроводностью кондуктометрический детектор присоединяют непосредственно к разделяющей колонке. Такой вариант ионной хроматографии получил название *одноколоночной ионной хроматографии*.

В качестве элюентов в этом варианте применяют ароматические кислоты или их соли, величина рН элюентов изменяется от 3 до 8. В данном случае можно использовать не только кондуктометрический, но и другие детекторы, например, спектрофотометрический, люминесцентный, полярографический.

## Практические работы

### Работа 4

#### Определение неорганических анионов в водах методом двухколоночной ионной хроматографии

Ионная хроматография является наиболее экспрессным и чувствительным методом определения анионов. В ее основу положено элюентное разделение компонентов на разделяющей колонке, заполненной сильноосновным анионообменником низкой емкости, с последующим подавлением фонового сигнала на подавляющей колонке, заполненной сильнокислотным катионообменником высокой емкости. Порядок элюирования анионов зависит от их заряда и размера гидратированного иона. Время удерживания анионов возрастает в ряду  $F^- < Cl^- < NO_2^- < PO_4^{3-} < Br^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$ .

## Реагенты и аппаратура

Растворы сравнения хлорида, нитрата и сульфата (100 мкг/мл).

Анализируемый образец воды.

Ионный хроматограф с кондуктометрическим детектором. Шприц медицинский.

## Условия проведения анализа

Разделяющая колонка стальная 100 × 6 мм.

Неподвижная фаза: анионообменник Хикс зернением 10 мкм.

Подавляющая колонка: стальная 200 × 6 мм, заполненная катионообменником КУ-2 × 8-Н.

Подвижная фаза: водный раствор  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{NaHCO}_3$ .

Ввод пробы: петля-дозатор на 100 мкл.

Выполнение определения. Предварительно готовят подвижную фазу и дегазируют ее вакуумированием в течение 10 — 15 мин. Включают ионный хроматограф в сеть и прогревают в течение 30 мин, в это же время через колонку пропускают подвижную фазу для кондиционирования колонки. За «мертвое время» колонки принимают время выхода системного (инжекционного) пика.

1. Готовят два раствора сравнения смеси анионов, содержащие хлорид-, нитрат- и сульфат-ионы с концентрацией:

а)  $\text{Cl}^-$  — 5,0 мкг/мл;  $\text{NO}_3^-$  — 2,0 мкг/мл;  $\text{SO}_4^{2-}$  — 3,0 мкг/мл;

б)  $\text{Cl}^-$  — 15,0 мкг/мл;  $\text{NO}_3^-$  — 6,0 мкг/мл;  $\text{SO}_4^{2-}$  — 9,0 мкг/мл.

2. Хроматографируют приготовленные растворы сравнения смеси анионов. Определяют время удерживания, высоту и площадь пиков каждого из анионов. Результаты заносят в табл. 5.9.

Таблица 5.9. Результаты обработки хроматограмм

Анион	$t_R$	с, мкг/мл			h, мм			S, мм <sup>2</sup>		
		а	б	$c_x$	а	б	$h_x$	а	б	$S_x$
$\text{Cl}^-$ $\text{NO}_3^-$ $\text{SO}_4^{2-}$										

3. В хроматограф вводят анализируемый образец воды (х) и регистрируют хроматограмму. Проводят идентификацию состава образца и определяют концентрации анионов по формулам:

$$c_x = h_x c_{ст} / h_{ст} \text{ или } c_x = S_x c_{ст} / S_{ст}.$$

Полученные результаты заносят в табл. 5.9.

4. По хроматограмме растворов сравнения смеси рассчитывают коэффициент емкости, число теоретических тарелок для разделяемых веществ, их коэффициенты селективности и разрешение для соседних пиков. Результаты представляют в виде табл. 5.10:

Таблица 5.10. Хроматографические параметры анионов

Анион	$k$	$N$	$\alpha$	$R_s$
Хлорид				
Нитрат				
Сульфат				

## Работа 5

### Разделение неорганических анионов методом одноколоночной ионной хроматографии

Одноколоночный вариант определения неорганических анионов в природных и промышленных водах характеризуется высокой селективностью, экспрессностью, воспроизводимостью и экономичностью. Однако пределы обнаружения большинства анионов в 10 — 50 раз выше, чем в двухколоночном варианте. Основное достоинство этого варианта — отсутствие необходимости периодически регенерировать подавляющую колонку.

#### Реагенты и аппаратура

Растворы сравнения хлорида, нитрата и сульфата (100 мкг/мл).

Анализируемый образец воды.

Ионный хроматограф с кондуктометрическим детектором.

Шприц медицинский.

#### Условия проведения анализа

Разделяющая колонка стальная 50 × 6 мм.

Неподвижная фаза: анионообменник CHEMA S 1000 QL зернением 10 мкм.

Подвижная фаза:  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствор  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ .

Ввод пробы: петля-дозатор на 100 мкл.

Выполнение определения. Предварительно готовят подвижную фазу и дегазуют ее вакуумированием в течение 10 — 15 мин. Включают ионный хроматограф в сеть и прогревают

в течение 30 мин, в это же время через колонку пропускают подвижную фазу для кондиционирования колонки. За «мертвое время» колонки принимают время выхода системного (инжекционного) пика.

1. Готовят два раствора сравнения смеси анионов, содержащие хлорид-, нитрат- и сульфат-ионы с концентрацией:

а)  $\text{Cl}^-$  — 25 мкг/мл;  $\text{NO}_3^-$  — 25 мкг/мл;  $\text{SO}_4^{2-}$  — 50 мкг/мл;

б)  $\text{Cl}^-$  — 50 мкг/мл;  $\text{NO}_3^-$  — 150 мкг/мл;  $\text{SO}_4^{2-}$  — 150 мкг/мл

2. Хроматографируют приготовленные растворы сравнения смеси анионов. Определяют время удерживания, высоту и площадь пиков каждого из анионов. Результаты заносят в табл. 5.11.

Таблица 5.11. Результаты обработки хроматограмм

Анион	$t_R$	$c$ , мкг/мл			$h_x$ , мм			$S_x$ , мм <sup>2</sup>		
		а	б	$c_x$	а	б	$h_x$	а	б	$S_x$
$\text{Cl}^-$ $\text{NO}_3^-$ $\text{SO}_4^{2-}$										

3. В хроматограф вводят анализируемый образец воды (х) и регистрируют хроматограмму. Проводят идентификацию состава образца и определяют концентрации анионов по формулам:

$$c_x = h_x c_{\text{ст}} / h_{\text{ст}} \text{ или } c_x = S_x c_{\text{ст}} / S_{\text{ст}}.$$

Полученные результаты заносят в табл. 5.11.

4. По хроматограмме раствора сравнения смеси рассчитывают коэффициент емкости, число теоретических тарелок для разделяемых веществ, их коэффициенты селективности и разрешение для соседних пиков. Результаты представляют в виде табл. 5.12:

Таблица 5.12. Хроматографические параметры анионов

Анион	$K$	$N$	$\alpha$	$R_S$
Хлорид				
Нитрат				
Сульфат				



### 5.3.2. АДСОРБЦИОННАЯ ВЭЖХ

В зависимости от природы подвижной и неподвижной фаз в адсорбционной ВЭЖХ различают *нормально-фазовую* и *обращенно-фазовую* хроматографию.

В нормально-фазовой хроматографии неподвижная фаза — полярная (чаще всего силикагель), а подвижная фаза — неполярная (гексан, либо смеси гексана с более полярными органическими растворителями — хлороформом, спиртами и т. д.). Удерживание веществ растет с увеличением их полярности. В нормально-фазовой хроматографии элюирующая способность подвижной фазы увеличивается с ростом ее полярности.

В обращенно-фазовой хроматографии неподвижная фаза — неполярная (гидрофобные силикагели с привитыми группами  $C_8$ ,  $C_{18}$ ); подвижная фаза — полярная (смесь воды и полярных растворителей: ацетонитрила, метанола, тетрагидрофурана и др.). Удерживание веществ возрастает с увеличением их гидрофобности (неполярности). Наименьшей элюирующей способностью обладает вода, а для повышения элюирующей способности в подвижную фазу вводят ацетонитрил, метанол и другие растворители.

Наиболее распространенным в адсорбционной ВЭЖХ является спектрофотометрический детектор в УФ-области. В процессе элюирования веществ в специально сконструированной микрокювете измеряют оптическую плотность элюата при заранее выбранной длине волны, соответствующей максимуму поглощения определяемых веществ.

## Практическая работа

### Работа 6

#### Определение бензола, нафталина и антрацена в их смеси методом обращенно-фазовой ВЭЖХ

Разделение бензола, нафталина и антрацена методом ВЭЖХ — типичный пример разделения высококипящих органических веществ, трудно разделяемых газовой хроматографией. Определение этих компонентов важно для оценки качества горючего. В основу разделения положено увеличение удерживания органических веществ неполярной неподвижной фазой (гидрофобным силикагелем  $C_{18}$ ) с ростом гидрофобности при увеличении числа ароматических колец в молекуле соединения.

## Реагенты и аппаратура

### Ацетонитрил.

Растворы сравнения бензола, нафталина и антрацена (100 мкг/мл) в ацетонитриле.

Анализируемая смесь бензола, нафталина и антрацена.

Жидкостный хроматограф с УФ детектором.

### Условия проведения анализа

Стальная колонка  $3 \times 15$  мм.

Неподвижная фаза: силасорб  $C_{18}$  (5 мкм).

Подвижная фаза: (70 : 30) ацетонитрил: вода.

Длина волны детектора — 254 нм.

Выполнение определения. Включают хроматограф в сеть и прогревают его в течение 30 мин, в это же время пропускают подвижную фазу через колонку для ее кондиционирования.

1. В хроматограф поочередно вводят растворы сравнения (25 мкг/мл) бензола, нафталина и антрацена и определяют их время удерживания и исправленные времена удерживания. «Мертвое время» колонки определяют по метанолу. Результаты заносят в табл. 5.13.

2. Хроматографируют образец анализируемой смеси и идентифицируют полученные пики по времени удерживания.

3. По хроматограмме анализируемой смеси рассчитывают число теоретических тарелок для разделяемых веществ, их коэффициенты селективности и разрешение для соседних пиков. Результаты записывают в табл. 5.13.

Таблица 5.13. Хроматографические параметры соединений

Вещество	$t_R$	$t'_R$	$N$	$\alpha$	$R_S$
Бензол Нафталин Антрацен Фенантрен				-	

4. Определяют содержание компонентов в анализируемой смеси методом градуировочного графика. Для построения градуировочного графика хроматографируют не менее четырех растворов сравнения определяемого соединения в интервале концентраций 5 — 25 мкг/мл (нафталин), 25 — 100 мкг/мл (бензол и антрацен).

## Глава 6

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на использовании ионообменных или электронообменных процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом служит любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с составом и концентрацией раствора.

Электрохимические методы анализа играют важную роль в современной аналитической химии, поскольку характеризуются высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения, широким интервалом определяемых содержаний, простотой и невысокой стоимостью аппаратуры. К числу существенных достоинств электроаналитических методов относится широкий спектр их практического применения — от определения следов токсичных металлов в водах, атмосферных осадках, других объектах окружающей среды до идентификации и количественного определения сложных органических веществ, включая лекарственные препараты, белки и нуклеиновые кислоты, пестициды.

Электрохимическое детектирование часто применяется в высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе, проточно-инжекционном анализе.

### 6.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Гальванический элемент состоит из двух электродов, индикаторного и электрода сравнения, погруженных в один раствор (цепь без переноса), либо в два различающихся по составу раствора, связанных жидкостным контактом (цепь с переносом).

В потенциометрии используют два класса индикаторных электродов.

1. *Электроды, на межфазных границах которых протекают электронообменные процессы.* Функционирование таких электродов основано на зависимости равновесного потенциала от состава и концентрации исследуемого раствора, описываемой уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где  $E$  — равновесный потенциал;  $E^0$  — стандартный потенциал, равный равновесному, если активности всех участвующих в электрохимической реакции компонентов равны единице;  $n$  — число электронов, участвующих в полуреакции.

В основном это активные металлические электроды I рода (серебряный, медный, кадмиевый и др.) и инертные электроды (платиновый, золотой).

2. *Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы — ионоселективные электроды (ИСЭ).*

Потенциал системы, состоящей из внешнего электрода сравнения и ИСЭ, погруженных в исследуемый раствор, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнение Никольского — Эйзенмана)

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_i} \lg (a_i + k_{i/k}^{\text{пот}} a_k^{z_i/z_k} + \dots),$$

где const — константа, зависящая от значений стандартных потенциалов внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны ИСЭ;  $a_i$  и  $z_i$ ,  $a_k$  и  $z_k$  — активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно;  $k_{i/k}^{\text{пот}}$  — потенциометрический коэффициент селективности ИСЭ по отношению к потенциалоопределяющему иону ( $i$ ) в присутствии постороннего иона ( $k$ ).

Различают *прямую потенциометрию* (ионометрию) — непосредственное измерение равновесного потенциала и нахождение активности ионов в растворе, и *косвенную — потенциометрическое титрование* — регистрация изменения потенциала в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом. В потенциометрическом титровании используют реакции основных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразования, а также процессы осаждения. Индикаторный электрод выбирают в зависимости от типа химической реакции и природы потенциалоопределяющих ионов.

### 6.1.1. ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ (ИОНОМЕТРИЯ)

Для измерения ЭДС гальванических элементов с ИСЭ наиболее часто используют электронные вольтметры с высоким входным сопротивлением (иономеры, рН-метры) различных марок.

При работе с ИСЭ необходима его предварительная калибровка — установление зависимости между потенциалом электрода и активностью или концентрацией определяемых ионов. Для построения градуировочного графика в координатах  $E - p a_i$  ( $E - p c_i$ ) используют стандартные растворы определяемых соеди-

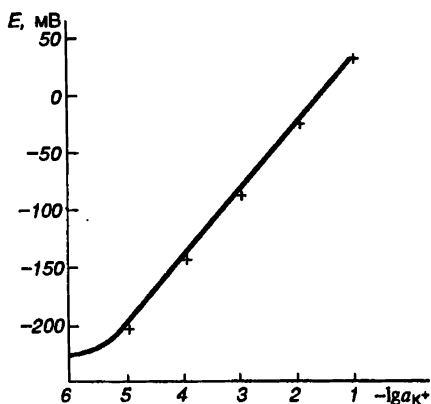


Рис. 6.1. Вид электродной функции для калий-селективного электрода

следуемых растворах. В этом случае можно использовать графическую зависимость  $E - p_{c_i}$ . Вид электродной функции для однозарядного катиона приведен на рис. 6.1.

По данным калибровки ИСЭ определяют следующие электрохимические характеристики.

1. *Нернстовскую область электродной функции* — интервал прямолинейной зависимости потенциала от активности (концентрации) потенциалопределяющих ионов.

2. *Крутизну электродной функции* — угловой коэффициент наклона градуировочного графика ( $E - p_{a_i}$ ,  $E - p_{c_i}$ ).

3. *Предел обнаружения потенциалопределяющего иона* ( $c_{\min, p}$ ; для этого можно использовать два приема:

а) экстраполируют прямолинейные участки зависимости  $E - p_{c_i}$ ; полученная точка пересечения соответствует на оси абсцисс величине  $c_{\min, p}$ ;

б) на экстраполированном линейном участке электродной функции находят точку, отстоящую от экспериментальной кривой на  $18/z$  мВ ( $c_{\min, p}$  в ионометрии соответствует концентрации, для которой отклонение от нернстовской зависимости составляет  $\frac{59}{z} \lg 2$ , т. е.  $18z$

мВ, где  $z$  — заряд потенциалопределяющего иона). В случае отклонения крутизны электродной функции от теоретической величины для определения  $c_{\min, p}$  используют значение, экспериментально найденное из градуировочного графика.

нений. Наиболее часто применяют прием последовательного разбавления исходного раствора дистиллированной водой. При этом считается, что коэффициент активности изучаемого иона либо известен, либо может быть легко вычислен.

Распространен и универсален метод постоянной ионной силы: используют растворы потенциалопределяющего компонента, содержащие избыток индифферентного электролита, что создает постоянную ионную силу как в стандартных, так и в ис-

4. *Время отклика ИСЭ* — время достижения стационарного потенциала.

5. *Селективность электрода* относительно определяемого иона в присутствии посторонних ионов.

## Практические работы

### Работа 1

#### Определение рН раствора с использованием стеклянного электрода

Для измерения рН используют гальванический элемент, составленный из стеклянного индикаторного электрода и хлорид-серебряного электрода сравнения.

Перед началом измерения рН новый стеклянный электрод должен быть выдержан не менее суток в 0,1 М растворе HCl или в дистиллированной воде.

Проверку электродов и настройку прибора (рН-метра) проводят по буферным растворам. Если используется один буферный раствор, желательно выбрать тот, рН которого находится в том же диапазоне, что и рН исследуемого раствора. Для большей надежности проверяют показания прибора и по другим буферным растворам. Погрешность измерения не должна превышать 0,05 рН.

#### Реагенты и аппаратура

Буферные растворы: рН 3,56 (насыщ. раствор  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) и рН 9,18 (0,05 М раствор  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

рН-метр.

Индикаторный электрод, стеклянный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Подключают прибор к сети и дают прогреться в течение 30 мин. Настраивают прибор по двум буферным растворам — в кислой и щелочной областях рН. Для этого наливают в стакан соответствующий буферный раствор, опускают в него электроды, фиксируют значение рН и, если необходимо, корректируют его с помощью специальной настройки. Перед каждым погружением электрода в буферный или исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой.

Измеряют величину рН в анализируемом растворе. По окончании работы выключают прибор. Электроды промывают дистиллированной водой и оставляют их погруженными в воду.

## Работа 2

### Определение фторида в водах с использованием фторид-селективного электрода

Определение фторид-иона весьма важно при анализе питьевой воды, биологических жидкостей, фармацевтических препаратов и других объектов. Ионоселективный электрод на основе пластинки из монокристалла  $\text{LaF}_3$  имеет нернстовскую электродную функцию в интервале  $\text{pF}$  от 1 до 6. Рабочий интервал  $\text{pH}$  исследуемого раствора составляет 4,5 — 8,0. Электрод обладает уникальной селективностью: определению практически не мешают значительные количества  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др. Более сильно влияет силикат-ион.

#### Реагенты и аппаратура

Фторид натрия, 0,1000 М стандартный раствор.

Нитрат калия, 1 М раствор.

Силикат натрия (бромид, хлорид, иодид калия, натрия), 0,1 М раствор.

pH-метр, иономер.

Индикаторный электрод, фторид — селективный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Включают измерительный прибор в сеть и прогревают в течение 15 — 20 мин.

Готовят в мерных колбах вместимостью 50,0 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-5}$  и  $1,0 \cdot 10^{-6}$  М растворы  $\text{NaF}$  последовательным разбавлением исходного стандартного 0,1000 М раствора, создавая в каждой колбе постоянную (0,1 М) концентрацию сильного электролита  $\text{KNO}_3$ . Растворы готовят согласно табл. 6.1:

Таблица 6.1. Приготовление растворов сравнения  $\text{NaF}$

Номер ц/п	$c_{\text{F}}, \text{M}$	Способ приготовления
1	$1,0 \cdot 10^{-1}$	Используют 0,1 М $\text{NaF}$ (в стакане)
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,00 мл раствора (1) + 4,50 мл 1 М $\text{KNO}_3$ , разбавляют водой до 50,0 мл
3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,00 мл раствора (2) + 4,50 мл 1 М $\text{KNO}_3$ , разбавляют водой до 50,0 мл
4	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,00 мл раствора (3) + 4,50 мл 1 М $\text{KNO}_3$ , разбавляют водой до 50,0 мл
5	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,00 мл раствора (4) + 4,50 мл 1 М $\text{KNO}_3$ , разбавляют водой до 50,0 мл
6	$1,0 \cdot 10^{-6}$	5,00 мл раствора (5) + 4,50 мл 1 М $\text{KNO}_3$ , разбавляют водой до 50,0 мл

Снимают зависимость потенциала фторидного электрода от концентрации фторид-иона. Для этого в шесть стаканов вместимостью 50 мл наливают по 10 — 15 мл приготовленных растворов и измеряют  $E$ , переходя последовательно от меньших к большим концентрациям. Величину  $E$  фиксируют после установления равновесного потенциала. В разбавленных растворах время отклика фторид-селективного электрода возрастает и для концентрации  $1 \cdot 10^{-6}$  М составляет 2 — 3 мин.

При смене раствора поднимают держатель с электродами, подсушивают торец электрода фильтровальной бумагой и погружают электроды в стакан с новым раствором. После окончания измерения мембрану ИСЭ тщательно промывают дистиллированной водой. Результаты измерений записывают в таблицу типа табл. 6.2:

Таблица 6.2. Результаты измерения потенциала в зависимости от  $pF$  для построения градуировочного графика

Номер раствора	$pF$	$E$ , мВ

Строят градуировочный график в координатах  $E - pF$  и находят область прямолинейной зависимости. Определяют крутизну электродной функции (угловой коэффициент наклона градуировочного графика) и сравнивают ее с теоретическим значением (59 мВ при 25 °С для однозарядного иона при изменении активности в 10 раз).

По градуировочному графику определяют предел обнаружения ( $c_{\min, F}$ ) фторид-ионов.

Далее получают анализируемый раствор и по градуировочному графику определяют в нем содержание фторида.

Определяют коэффициенты селективности фторидного электрода по отношению к фторид-иону в присутствии посторонних анионов ( $SiO_3^{2-}$ ,  $Cr^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) методом смешанных растворов. Для этого готовят серию растворов сравнения  $NaF$  с концентрациями  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $5,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-5}$  М, используя в качестве фоновго электролита 0,1 М растворы  $Na_2SiO_3$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$  или  $NaI$ . Строят градуировочный график в координатах  $E - pF$  и находят концентрацию фторида, соответствующую отклонению электродной функции от прямолинейной зависимости. Рассчитывают коэффициент селективности по формуле:

$$k_{F/k}^{\text{пот}} = c_F / c_k^{z_F/z_k},$$



где  $c_F$  и  $c_k$ ;  $z_F$  и  $z_k$  — концентрации и заряды основного и постороннего ионов соответственно, отвечающие точке перегиба на графике зависимости  $E - pF$ .

После окончания работы выключают прибор, промывают электроды дистиллированной водой и оставляют погруженными в воду.

### Работа 3

#### Определение нитрата методом добавок

Определение содержания нитратов представляет важную аналитическую задачу при анализе различных технологических объектов и объектов окружающей среды, так как известно, что избыточное содержание нитратов в почве и воде оказывает вредное воздействие на живые организмы.

Мембранный нитрат-селективный электрод создан на основе анионита из нитратов аминов и четвертичных аммониевых оснований, например нитрата тетрадециламмония.

Мембрана содержит полимерное связующее — поливинилхлорид, пластификатор (эфир фталевой, фосфорной, себадиновой и других кислот), ионообменник (соль аммониевого или арсониевого основания). Во внутренней полости электрода находится хлоридсеребряный электрод сравнения, погруженный в раствор  $1 \cdot 10^{-1}$  М  $KNO_3$ , содержащий  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $KCl$ .

Диапазон линейности нитрат-селективного электрода ЭМ- $NO_3^-$  — 01 по паспортным данным составляет 0,35 — 4,0  $pNO_3$  при pH от 2 до 9. Определению не мешают 100-кратные количества  $Cl^-$ , 500-кратные —  $HCO_3^-$  и  $CH_3COO^-$ , 1000-кратные —  $F^-$  и  $SO_4^{2-}$ .

В настоящей работе нитрат определяют методом добавок, который обычно используется для анализа сложных объектов, точный состав которых неизвестен. Предварительно необходимо установить крутизну электродной функции.

#### Реагенты и аппаратура

Нитрат калия, 1,0000 М стандартный раствор.

Иономер, pH-метр.

Индикаторный электрод, нитрат-селективный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Включают измерительный прибор в сеть и выжидают 20 — 25 мин.

В колбах вместимостью 50,0 мл готовят последовательным разбавлением водой серию растворов  $KNO_3$  ( $10^{-1}$  —  $10^{-5}$  М).

Для этого в колбу № 1 вводят аликвотную часть (5,00 мл) 1 М  $\text{KNO}_3$ , разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. В колбу № 2 пипеткой вносят 5,00 мл из колбы № 1 и разбавляют до метки водой и т. д.

В пять стаканчиков наливают по 10 — 15 мл приготовленных растворов  $\text{KNO}_3$  с концентрацией от  $10^{-1}$  до  $10^{-5}$  М и измеряют ЭДС переходя от меньших концентраций к большим. Держатель штатива с электродами поднимают, осторожно удаляют с боковой поверхности электродов и с мембраны избыток влаги фильтровальной бумагой и погружают электроды в новый раствор. Результаты измерений оформляют в виде табл. 6.3.

Таблица 6.3. Результаты измерения потенциала в зависимости от  $\text{pNO}_3$  для построения градуировочного графика

Номер раствора	$c$ , М	$\mu$	$\gamma$	$\text{pNO}_3$	$E$ , мВ

Значение ионной силы рассчитывают для каждого раствора, величины коэффициентов активности для соответствующей ионной силы находят в справочных таблицах. Значение  $\text{pNO}_3$  вычисляют как отрицательный логарифм активности нитрат-иона:

$$\text{pNO}_3 = -\lg a_{\text{NO}_3^-}$$

Строят график зависимости  $E$  —  $\text{pNO}_3$  и определяют крутизну  $S$  электродной функции в мВ. Полученное значение крутизны используют в расчетной формуле в методе добавок. Как оно отличается от теоретического значения?

Для определения концентрации нитрат-иона в образце необходимо измерить  $E$  до и после добавок стандартного раствора  $\text{KNO}_3$ . Для этого аликвоту анализируемого раствора 20,00 мл помещают пипеткой в сухой стакан, опускают в него электроды и измеряют  $E$ . Затем добавляют по 2 — 3 капли стандартного раствора  $\text{KNO}_3$ , пользуясь микропипеткой на 1 — 2 мл. После каждой добавки перемешивают раствор магнитной мешалкой, следя за тем, чтобы она не касалась поверхности мембраны во избежание ее повреждения. После измеряют  $E$  и фиксируют его изменение по отношению к анализируемому раствору. Добиваются изменения  $E$  не менее, чем на 30 мВ, вводя 2 — 3 добавки к одной порции образца.

Рассчитывают результат определения по нескольким добавкам, зная объем  $V_{\text{ст}}$  добавленного раствора с концентрацией  $c_s$ ,

объем анализируемого раствора  $V_x$  (20,00 мл) и пренебрегая разбавлением, по формуле:

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_x} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1},$$

где  $\Delta E$  — наблюдаемое изменение потенциала в мВ после добавки;  $S$  — крутизна электродной функции в мВ, установленная по графику.

При необходимости учета разбавления используют более точную формулу:

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_x + V_{\text{ст}}} \left[ 10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_{\text{ст}}} \right]^{-1}.$$

Вычисляют содержание нитрат-ионов в мг в анализируемом растворе ( $M_{\text{NO}_3^-} = 62,01$ ).

## Работа 4

### Определение активности ионов натрия

Для определения ионов щелочных металлов (Na, K) и аммония используют стеклянные электроды различных марок, а также электроды с поливинилхлоридными пластифицированными мембранами на основе нейтральных переносчиков, в частности природных антибиотиков (валиномицина, лазалоцида, нонактина и др.) либо синтетических макроциклических соединений.

Электроды из натрий-селективных сортов стекла имеют высокую избирательность по отношению к другим однозарядным ионам, за исключением ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Ag}^+$ .

Для измерения активности указанных ионов в водных растворах стеклянные и пластифицированные ИСЭ выдерживают не менее суток в 0,1 М растворах хлоридов соответствующих элементов.

### Реагенты и аппаратура

Хлорид натрия, 1,0000 М стандартный раствор.

Буферный раствор, содержащий *трис*(гидроксиметил)аминометан (ТРИС),  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор, pH 8,5 — 9,0.

Хлорид калия, 0,1 М раствор.

pH-метр, иономер.

Индикаторный электрод, ИСЭ со стеклянной или пластифицированной мембраной, чувствительной к ионам натрия.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Включают прибор в сеть и прогревают 20 мин.

В колбах вместимостью 50,0 мл готовят растворы с концентрациями от  $1,0 \cdot 10^{-1}$  до  $1,0 \cdot 10^{-5}$  М NaCl последовательным разбавлением исходного раствора трис-буферным раствором для того, чтобы значение pH исследуемых растворов оставалось постоянным.

Наливают растворы в стаканы и измеряют потенциал, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. Электроды промывают водой, осторожно подсушивают мембрану фильтровальной бумагой и измеряют потенциал в исследуемом растворе. Результаты измерения оформляют в виде табл. 6.4:

Таблица 6.4. Результаты измерения потенциала в зависимости от рNa для построения градуировочного графика

Номер раствора	c, М	$\mu$	$\gamma$	pNa	E, мВ

Значение ионной силы рассчитывают для каждого раствора, величины коэффициентов активности для соответствующей ионной силы выписывают из справочных таблиц. Значение рNa вычисляют как отрицательный логарифм активности иона натрия:

$$\text{pNa} = -\lg a_{\text{Na}}.$$

Строят градуировочный график в координатах  $E - \text{pNa}$  и по нему определяют крутизну  $S$  (в мВ) и предел обнаружения.

Далее получают анализируемый раствор и по градуировочному графику определяют в нем содержание натрия.

Определяют коэффициенты селективности ИСЭ к иону натрия относительно посторонних катионов, пользуясь методом раздельных растворов. Для этого измеряют потенциал ИСЭ в 0,1000 М растворе NaCl ( $E_i$ ), а затем, промыв мембрану электрода дистиллированной водой, погружают его в 0,1 М раствор KCl ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , HCl) и вновь измеряют потенциал ( $E_k$ ).

Пользуясь формулой  $\lg k_{ik}^{\text{пот}} = \frac{E_k - E_i}{S}$ , где  $S$  — экспериментально найденная крутизна электродной функции, вычисляют  $k_{ik}^{\text{пот}}$ .

По окончании работы электроды промывают дистиллированной водой и оставляют ИСЭ в  $10^{-3}$  М растворе хлорида натрия в буферном растворе (ТРИС,  $\text{pH} \approx 9$ ).

### 6.1.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом. Конечную точку титрования (КТТ) находят по скачку потенциала, отвечающему моменту завершения реакции.

**Техника работы.** Сначала проводят *ориентировочное титрование* и находят объем титранта, приблизительно соответствующий КТТ, проводя следующие операции.

1. Прибор (рН-метр, иономер) приводят в рабочее состояние согласно описанию.

2. Полученный от преподавателя анализируемый раствор разбавляют до метки в мерной колбе и тщательно перемешивают.

3. Аликвоту раствора переносят пипеткой в чистый стакан вместимостью 100 — 150 мл и, если это предусмотрено методикой, добавляют необходимые компоненты.

4. Стакан с раствором помещают в центр вращающегося столика для титрования, опускают в стакан индикаторный электрод и электрод сравнения, центрируют электроды.

5. Бюретку заполняют раствором титранта и закрепляют в штативе так, чтобы кончик бюретки был опущен в стакан, но не соприкасался с поверхностью титруемого раствора.

6. Включают мотор для вращения столика и проводят ориентировочное титрование, прибавляя из бюретки по 1,00 мл раствора титранта и измеряя  $E$  (рН) после каждой его порции. Отсчеты ЭДС производят только после достижения постоянного значения (изменение ЭДС не должно превышать 2 — 3 мВ в течение 1 мин). Титрование продолжают до тех пор, пока изменение ЭДС ( $\Delta E$ ) или рН ( $\Delta \text{pH}$ ) не достигнет своего максимального значения, а при дальнейшем прибавлении новых порций раствора реагента постепенно не уменьшится до малой величины. Результаты титрования записывают по форме, приведенной в табл. 6.5.

Таблица 6.5. Результаты ориентировочного титрования

Объем раствора титранта $V$ , мл	ЭДС, мВ (рН)	$\Delta E$ , мВ ( $\Delta \text{pH}$ )
0		
1		
2		

Затем приступают к *точному титрованию* в области скачка  $E$  (рН), для чего после тщательного промывания электрода сравнения и индикаторного электрода (или соответствующей обработки последнего в зависимости от выполняемой работы) в чистый стакан для титрования вносят новую аликвоту испытуемого раствора и выполняют операции, указанные выше. Затем к титруемому раствору прибавляют титрант в объеме на 1 мл меньше ( $V_1$ ), чем это соответствует значению КТТ, найденному при ориентировочном титровании. После достижения постоянного значения потенциала (рН) продолжают титрование раствором реагента по каплям для нахождения КТТ при минимально возможном прибавляемом объеме титранта (число прибавляемых капель в порции приводится в описании определения для каждой выполняемой работы). Число капель диктуется величиной ожидаемого скачка потенциала: чем он больше, тем меньшими порциями титранта можно титровать (минимальный объем — одна капля). Запись результатов титрования ведут по форме, указанной в табл. 6.6, выражая объем титранта числом капель. После достижения скачка  $E$  (рН), как и прежде, убеждаются в уменьшении и малом изменении  $\Delta E$  ( $\Delta \text{pH}$ ) при дальнейшем титровании по каплям. Отмечают общий объем затраченного титранта ( $V_2$ ).

При *дифференцированном определении смеси* двух и более компонентов в процессе ориентировочного титрования (порциями раствора по 1 мл) обнаруживают соответствующее число скачков потенциала в области каждой КТТ. Далее в этих областях проводят точное титрование. При этом после нахождения первого скачка, как это описано выше, продолжают титрование, приливая сначала необходимый объем титранта до второй КТТ, а затем по каплям — до прохождения второго максимума  $\Delta E$  и т. д. Содержание второго компонента находят по разности: из общего объема раствора титранта, затраченного на суммарное определение двух компонентов, вычитают объем, затраченный для достижения первой КТТ.

Таблица 6.6. Результаты точного титрования

Объем раствора титранта $V$ (капли)	ЭДС, мВ (рН)	$\Delta E$ , мВ ( $\Delta \text{pH}$ )
$V_1$		
2 к		
4 к		
...		
$V_2$		

Расчетный и графические способы обнаружения КТТ. Зная прибавленное число капель ( $N$ ), вычисляют объем одной капли (мл):

$$V_x = \frac{V_2 - V_1}{N}.$$

Объем раствора реагента, точно отвечающего КТТ ( $V_{\text{КТТ}}$ ) вычисляют по формуле

$$V_{\text{КТТ}} = V_1 + \left[ \left( m + \frac{n}{2} \right) V_x \right],$$

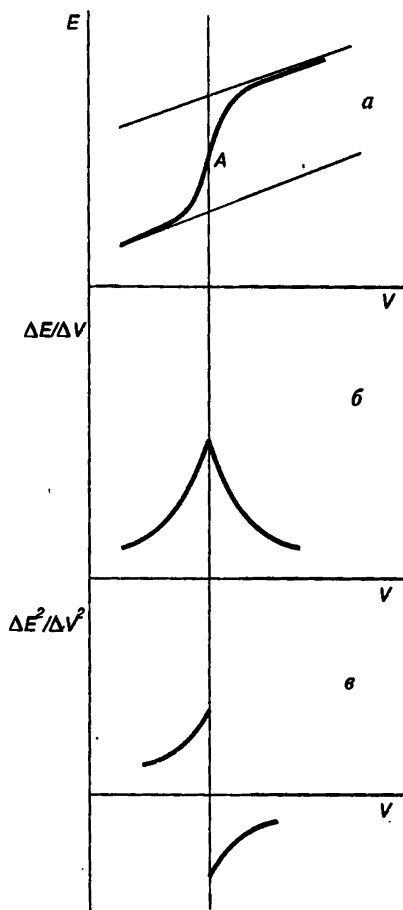


Рис. 6.2. Кривые потенциметрического титрования:

*a* — интегральная; *б* — дифференциальная; *в* — кривая по второй производной

где  $m$  — число капель, прибавленных до скачка потенциала;  $n$  — число капель, составляющее порцию раствора титранта, вызвавшую скачок  $\Delta E$ .

Количество определяемого компонента  $m$  (г) рассчитывают по формуле

$$m = V_{\text{КТТ}} V_0 \mathcal{E} / (V_3 1000),$$

где  $V_0$  — вместимость мерной колбы с анализируемым раствором;  $c$  — концентрация раствора титранта, М;  $\mathcal{E}$  — молярная масса эквивалента определяемого компонента;  $V_3$  — объем аликвотной части анализируемого раствора, взятой для титрования.

Кроме расчетных, существуют графические способы обнаружения КТТ, заключающиеся в построении кривых титрования трех типов.

1. Изображают графически зависимость  $E$  (рН) от объема титранта ( $V$ ), т. е. строят интегральную кривую (рис. 6.2, *a*). Точка перегиба на кривой отвечает КТТ, которая может совпадать или не совпадать с ТЭ. Для нахождения точки перегиба проводят две параллельные касательные к поло-

гим верхней и нижней частям кривой и соединяют их прямой таким образом, чтобы точка пересечения ее с кривой титрования делила эту прямую на две равные части (точка *A* на рис. 6.2, *a*). Точка пересечения перпендикуляра, опущенного из точки *A*, с осью абсцисс (осью *V* — объема титранта) дает объем титранта, отвечающий КТТ.

2. Более простым и точным способом нахождения КТТ является графическое изображение зависимости величин первой производной  $\Delta E/\Delta V$  от объема прибавленного титранта *V* (дифференциальная кривая). В этом случае кривая имеет пикообразную форму, максимум которой соответствует КТТ. Перпендикуляр, опущенный из точки пересечения двух восходящих ветвей кривой на ось абсцисс, показывает объем титранта, затраченный на завершение реакции (рис. 6.2, *б*).

3. Для более точного нахождения КТТ, особенно в случае асимметричных кривых титрования или при малом скачке потенциала, следует пользоваться второй производной  $\Delta^2 E/\Delta V^2$ . Для нахождения КТТ по кривой зависимости  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  от *V* соединяют концы обеих ветвей кривой, которые находятся по разные стороны оси абсцисс. Точка пересечения полученной кривой с осью абсцисс дает объем титранта, отвечающий КТТ (рис. 6.2, *в*).

## Практические работы

### КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

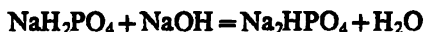
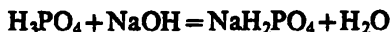
Потенциометрическая индикация КТТ позволяет дифференцированно титровать смеси кислот или оснований, либо многоосновных кислот (оснований) с погрешностью до 0,1%, если  $K_1:K_2 \geq 10^4$ , при этом константа диссоциации слабой кислоты (основания) должна быть не ниже  $n \cdot 10^{-8}$ .

Кислотно-основное титрование выполняют с использованием рН-метра либо в автоматическом режиме на автотитраторах.

### Работа 5

#### Определение фосфорной кислоты в растворе

Титрование фосфорной кислоты возможно по двум стадиям:



так как  $K_{a,1} = 7,08 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a,2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$ .



## Реагенты и аппаратура

Гидроксид натрия, 0,1000 М стандартный раствор.

pH-метр.

Индикаторный электрод, стеклянный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

**Выполнение определения.** В стакан для титрования вносят пипеткой аликвоту испытуемого раствора и 20 — 30 мл дистиллированной воды. В полученный раствор погружают индикаторный электрод и электрод сравнения.

Проводят ориентировочное титрование, фиксируя изменение pH раствора. В ходе титрования должны проявиться два скачка pH.

При точном титровании стандартный раствор щелочи прибавляют равными порциями по 4 капли в области первого скачка и по 8 капель — в области второго.

Находят точный объем раствора титранта, отвечающий первой ( $V_1$ ) и второй ( $V_2$ ) КТТ. Количество фосфорной кислоты (г) в испытуемом растворе рассчитывают с учетом объемов  $V_1$  и  $V_2$ , используя в каждом случае соответствующую величину молярной массы эквивалента.

## Работа 6

### Определение соляной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии

Дифференцированное титрование смеси соляной и уксусной кислот в водном растворе невозможно провести с достаточной точностью из-за отсутствия заметного скачка потенциала в первой ТЭ, соответствующей содержанию соляной кислоты. Поэтому титруют две аликвоты анализируемого раствора: в первой — в водной среде — находят объем стандартного раствора щелочи, эквивалентный суммарному содержанию кислот, во второй — в водно-ацетоновой среде — определяют содержание соляной кислоты. Последнее становится возможным вследствие уменьшения степени диссоциации уксусной кислоты в присутствии ацетона.

## Реагенты и аппаратура

Гидроксид натрия, 0,1000 М стандартный раствор.

Ацетон.

pH-метр.

Индикаторный электрод, стеклянный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

**Выполнение определения.** В стакан для титрования помещают аликвоту анализируемой смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , прибавляют 20 — 30 мл дистиллированной воды.

Проводят ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка рН: первый — небольшой и второй — основной.

При точном титровании в водной среде стандартный раствор щелочи прибавляют равными порциями по 6 капель вблизи первого скачка рН, обнаруженного при ориентировочном титровании.

Отсутствие заметного первого скачка потенциала не позволяет установить точный расход раствора щелочи на титрование соляной кислоты. Вблизи второго скачка титруют порциями раствора щелочи по две капли, тем самым устанавливая объем раствора титранта, соответствующий суммарному содержанию обеих кислот ( $V_1$ ).

Содержание соляной кислоты определяют в водно-ацетоновой среде, прибавляя к аликвотной части испытуемого раствора двойной объем ацетона и титруя стандартным раствором щелочи порциями по 6 капель в области первого скачка ( $V_2$ ).

Содержание соляной кислоты ( $\gamma$ ) рассчитывают с учетом объема  $V_2$ , а уксусной кислоты — по разности объемов титранта, затраченного на суммарное титрование обеих кислот в водной среде и на титрование соляной кислоты в водно-ацетоновой среде ( $V_1 - V_2$ ).

## Работа 7

### Определение соляной и борной кислот в растворе при их совместном присутствии

Борную кислоту, как известно, нельзя оттитровать кислотно-основным методом непосредственно вследствие малой константы диссоциации ( $\text{p}K_{\text{H}_2\text{BO}_3} = 9,24$ ). Однако ее определение становится возможным, если к раствору после завершения титрования соляной кислоты прибавить глицерин, маннит, либо другой многоатомный спирт, при взаимодействии которых с борной кислотой образуются более сильные комплексные кислоты (глицерин-борная, маннит-борная и др.).

### Реагенты и аппаратура

Гидроксид натрия, 0,1000 М стандартный раствор.

Маннит, сухой препарат (или глицерин).

рН-метр.

Индикаторный электрод, стеклянный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. Аликвоту испытуемого раствора в стакане для титрования разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды, погружают в раствор стеклянный электрод и электрод сравнения, включают мешалку и проводят ориентировочное титрование, прибавляя раствор титранта порциями по 1,00 мл. По отклонению стрелки на шкале рН-метра обнаруживают первый скачок рН, отвечающий оттитровыванию соляной кислоты.

Затем поднимают электроды из раствора, прибавляют в стаканчик ~ 1 г маннита или 10 мл глицерина, тщательно перемешивают до полного растворения.

Погружают электроды в раствор и продолжают титрование до обнаружения второго скачка рН, соответствующего титрованию борноманнитовой или борноглицериновой кислоты.

Выполняют точное титрование новой аликвоты раствора в тех же условиях, прибавляя в области КТТ титрант порциями по две капли.

Содержание соляной кислоты ( $\gamma$ ) находят по первому скачку рН ( $V_1$ ), борной — вычитая объем  $V_1$  из общего расхода титранта ( $V_2$ ), отвечающего суммарному содержанию соляной и борной кислот.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В окислительно-восстановительном титровании в качестве индикаторного обычно используют электрод из инертного металла (платина, золото). Для получения отчетливого скачка на кривой титрования необходимо, чтобы разность стандартных (реальных) потенциалов окислительно-восстановительных пар титруемого компонента и титранта была достаточно велика:  $\Delta E^0 > 0,36$  В при титровании с погрешностью 0,1%, если  $n_1 = n_2 = 1$ .

Для осуществления дифференцированного определения компонентов в смеси необходимо соблюдение двух условий.

1. Титруемые компоненты должны принадлежать к обратимым окислительно-восстановительным системам.

2. Стандартные (реальные) потенциалы окислительно-восстановительных пар, соответствующих последовательно титруемым компонентам, должны различаться в достаточной степени как между собой, так и от  $E^0$  титранта ( $E^0_{\text{т}}$ )

$$\Delta E^0_{(n-1),n} > \Delta E^0_{n,\text{т}} > 0,36 \text{ В.}$$

Окислительно-восстановительное титрование выполняют с использованием потенциометра, иономера, либо рН-метра (в режиме измерения потенциала).

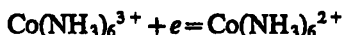
## Определение кобальта (II) в растворе

Окислительно-восстановительное титрование кобальта основано на реакции окисления аммиачных комплексных ионов кобальта(II) гексацианоферратом(III) калия в аммиачной среде:

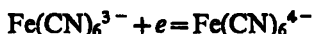


Аммиачный комплекс кобальта(III) имеет ярко-вишневую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к ТЭ. Поэтому данный метод является характерным примером, показывающим преимущества потенциометрической индикации КТТ по сравнению с использованием цветных индикаторов.

До ТЭ протекает электрохимическая реакция



после ТЭ



Реальные потенциалы этих реакций резко отличаются, обеспечивая большой скачок потенциала.

### Реагенты и аппаратура

Гексацианоферрат(III) калия, 0,0500 М стандартный раствор.

Хлорид аммония, 20%-ный раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Иономер, потенциометр.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. К аликвоте испытуемого раствора в стакане для титрования прибавляют 10 мл раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10 мл раствора  $\text{NH}_3$ . Полученный раствор разбавляют до 60 — 70 мл.

Центрируют и закрепляют стаканчик на вращающемся столике, погружают в него электроды и выполняют ориентировочное титрование.

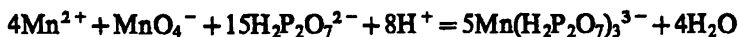
Проводят точное титрование новой порции раствора, прибавляя по две капли титранта в области КТТ.

Вычисляют содержание кобальта (г) в испытуемом растворе.

## Работа 9

### Определение марганца(II) в растворе

Методика основана на окислении марганца(II) в нейтральной среде в присутствии пирофосфат-ионов сильными окислителями (перманганат калия, сульфат церия (IV)) до пирофосфатного комплекса марганца(III):



#### Реагенты и аппаратура

Перманганат калия либо сульфат церия (IV), 0,0200 М стандартные растворы.

Пирофосфат натрия, 50%-ный свежеприготовленный раствор.

Иономер, потенциометр.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

**Выполнение определения.** В стакан для титрования помещают 50 мл свежеприготовленного теплого раствора пирофосфата натрия. При хорошем перемешивании в стакан вносят медленно по каплям аликвоту испытуемого раствора. Раствор должен оставаться прозрачным. При образовании не исчезающего осадка раствор непригоден для титрования.

При точном титровании добавляют по две капли титранта в области КТТ.

Вычисляют содержание марганца (г) в испытуемом растворе.

**Примечание.** Поверхность индикаторного платинового электрода перед началом занятий должна быть очищена. Электрод обрабатывают горячей  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), охлаждают, промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой и погружают в теплый раствор  $\text{HCl}$  (1 : 1) после чего также тщательно промывают. Данные операции выполняет лаборант.

## Работа 10

### Определение марганца, хрома и ванадия в растворе

Потенциометрическое титрование марганца, хрома и ванадия применяют при анализе сплавов, минералов, руд и прочих технически важных материалов. После разложения пробы определяемые компоненты, как правило, переходят в раствор в степенях окисления: марганец(II), хром(III), ванадий(V) и частично (IV).

Определение основано на титровании стандартным раствором соли Мора после переведения определяемых элементов в высшую степень окисления.

Несмотря на достаточное различие стандартных или формальных потенциалов соответствующих редокс-систем, дифференцированное титрование ионов марганца(VII), хрома(VI) и ванадия(V) неосуществимо из-за необратимости редокс-пар, к которым принадлежат определяемые компоненты. Поэтому в одной аликвоте раствора определяют суммарное содержание элементов, затем в том же растворе или в новой порции — ванадий(V), полученный в условиях, обеспечивающих существование марганца и хрома в низших степенях окисления. Ниже описан метод определения хрома и ванадия или марганца и ванадия при совместном присутствии.

### Реагенты и аппаратура

Соль Мора, стандартный 0,0200 М раствор.

Серная кислота, 2 М раствор.

Фосфорная кислота, конц.

Нитрат серебра, 1%-ный раствор.

Персульфат аммония, 10%-ный свежеприготовленный раствор.

Перманганат калия, 0,1000 М раствор.

Нитрит натрия, 0,5%-ный раствор.

Потенциометр, иономер.

Соединительный мостик с насыщенным раствором нитрата калия.

Выполнение определения. К аликвоте испытуемого раствора в стакан вместимостью 250 мл прибавляют 20 мл раствора  $H_2SO_4$ , 5 мл раствора  $H_3PO_4$ , 2 мл раствора  $AgNO_3$  и 10 мл раствора персульфата аммония. Стакан накрывают часовым стеклом и смесь нагревают до полного разрушения избытка персульфата аммония (до прекращения выделения пузырьков газа на поверхности раствора). Нагревание продолжают еще в течение 5 мин, снимают часовое стекло и осторожно обмывают его дистиллированной водой, собирая ее в стакан. Раствор охлаждают до комнатной температуры (под струей воды или в холодной водяной бане).

Проводят ориентировочное титрование для нахождения области КТТ, соответствующей суммарному содержанию двух определяемых компонентов.

По окончании титрования в том же стакане окисляют ванадий(IV) и избыток железа(II), прибавляя по каплям 0,1 М раствор перманганата калия до ярко-красного окрашивания при энергич-

ном перемешивании раствора. Через 3 — 5 мин избыток перманганата калия восстанавливают раствором  $\text{NaNO}_2$ , прибавляя последний по каплям при перемешивании до полного обесцвечивания раствора (избегать добавления избытка нитрита натрия). Выполняют ориентировочное титрование ванадия.

Далее выполняют точное титрование смеси компонентов, используя новую порцию испытуемого раствора и выполняя все необходимые операции (см. выше). В области КТТ титрант прибавляют по две капли. Объем стандартного раствора соли Мора ( $V_1$ ), затраченного на титрование, соответствует суммарному содержанию хрома и ванадия или марганца и ванадия.

После окисления ванадия перманганатом калия (см. выше) выполняют точное титрование ванадия, приливая титрант также порциями по две капли в области КТТ. Объем раствора титранта соответствует количеству ванадия ( $V_2$ ). Разность объемов  $V_1 - V_2$  соответствует содержанию хрома или марганца.

Вычисляют содержание компонентов в мг.

**Примечания.** 1. Обе окислительно-восстановительные системы  $\text{Mn(VII)/Mn(II)}$  и  $\text{Cr(VI)/Cr(III)}$  необратимы, поэтому во время титрования, пока присутствуют окисленные формы систем, потенциал электрода меняется незначительно и только вблизи КТТ достаточно резко снижается.

2. Вблизи КТТ потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно из-за образования смешанных окислительно-восстановительных пар (потенциал «ползет»). Поэтому потенциал фиксируют только после установления более или менее постоянного значения (дрейф потенциала не более 5 мВ в 1 мин).

3. Во избежание диффузии хлорид-ионов из электрода сравнения в титруемый раствор используют соединительный мостик, заполненный либо раствором нитрата, либо сульфата калия.

## ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Для проведения осадительного титрования используют электроды I-го, II-го рода, либо ионоселективные электроды, обратимые к определяемому иону или к титранту. Дифференцированное определение смеси нескольких ионов возможно, если значения произведений растворимости ( $K_s$ ) последовательно образующихся при титровании осадков отличаются не менее, чем в 1000 раз (погрешность титрования 0,1%) при равенстве начальных концентраций титруемых компонентов.

## Определение иодидов и хлоридов в растворе при совместном присутствии

При потенциометрическом титровании раствора смеси галогенидов возможно их дифференцированное определение. Титрование проводят стандартным раствором нитрата серебра, измеряя потенциал гальванического элемента из серебряного индикаторного электрода и электрода сравнения, используя цепь с переносом. Соединительный мостик (электролитический ключ), заполняют насыщенным раствором нитрата либо сульфата калия (*но не хлорида!*).

При титровании галогенидов возникает гетерогенная система, в результате чего потенциал устанавливается медленно. Поэтому при точном титровании вблизи КТТ новую порцию титранта добавляют лишь после установления более или менее постоянного потенциала (дрейф потенциала не превышает 5—10 мВ/мин).

Для предотвращения значительной адсорбции галогенид-ионов осадком  $AgI$  титрование проводят в присутствии сильного электролита — нитрата или ацетата аммония.

### Реагенты и аппаратура

Нитрат серебра, 0,0200 — 0,0500 М стандартный раствор.

Тиосульфат натрия, насыщенный раствор.

Азотная кислота, раствор (1:1).

Аммиак, 10%-ный раствор.

Индикаторный электрод, серебряная проволока или стержень.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Электролитический ключ, заполненный насыщенным раствором  $KNO_3$  ( $K_2SO_4$ ) (одно колено соединительного мостика отмечено резиновым кольцом).

Выполнение определения. К аликвотной части испытуемого раствора в стакане для титрования добавляют равный объем раствора нитрата или ацетата бария.

Перед началом каждого титрования поверхность индикаторного электрода очищают от пленки галогенидов серебра. Для этого электрод опускают в 10%-ный раствор аммиака (или концентрированный раствор тиосульфата) и затем тщательно промывают дистиллированной водой.

Погружают в испытуемый раствор индикаторный электрод и конец мостика, отмеченный резиновым кольцом (во избежание загрязнения титруемого раствора хлорид-ионами), и проводят



ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка потенциала.

Выполняют точное титрование, прибавляя титрант по две капли в области обоих скачков. Объем титранта ( $V_1$ ), отвечающий первому скачку потенциала, позволяет рассчитать содержание иодид-ионов в растворе. Общий расход титранта ( $V_2$ ), установленный по второму скачку, соответствует суммарному содержанию ионов  $I^-$  и  $Cl^-$ . Разность  $V_2 - V_1$  отвечает содержанию хлорида в растворе.

**Примечания.** 1. Растворы с осадком солей серебра следует выливать в специальные сосуды для переработки.

2. После завершения работы колено соединительного мостика, которое было опущено в титруемый раствор, ополаскивают раствором тиосульфата натрия или аммиака, затем дистиллированной водой. Хранят мостик таким образом, чтобы каждый конец был опущен в разные стаканы, содержащие насыщенный раствор  $KNO_3$ .

## Работа 12

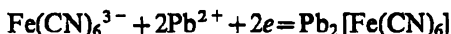
### Определение свинца(II) в растворе

При потенциометрическом титровании ионов свинца невозможно применение электрода первого рода (металлического свинца) из-за его большой электролитической упругости раствора. Поэтому обычно в качестве индикаторного используют электрод II рода.

Смесь ионов гексацианоферрата(II) и гексацианоферрата(III), представляющая собой обратимую окислительно-восстановительную систему, является потенциалопределяющей в случае использования инертного электрода (обычно платинового). Потенциал такого электрода выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} + 0,0591g \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (1)$$

Электрохимическая реакция, протекающая с участием этой редокс-системы в присутствии ионов  $Pb^{2+}$  (или любого другого катиона, образующего с  $Fe(CN)_6^{4-}$  малорастворимый электролит) выражается уравнением:



$$E = E^0_{Fe(CN)_6^{3-}, Pb^{2+}/Pb_2[Fe(CN)_6]} + 0,0591g [Fe(CN)_6^{3-}] + 0,0591g [Pb^{2+}]. \quad (2)$$

Учитывая, что

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 = \frac{K_{\text{z, Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (3)$$

и подставляя это выражение в (2), получаем

$$E = E^\circ_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]} + \\ + 0,0591 \lg K_{\text{z, Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]} + 0,0591 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (4)$$

Очевидно, что потенциал индикаторного электрода отвечает величине  $E$ , выражаемой уравнением (1), до ТЭ и уравнением (4) — после достижения ТЭ.

Ионы свинца образуют малорастворимые соединения  $\text{Pb}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  и  $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Поэтому, если до титрования в испытуемый раствор прибавить немного раствора соли  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , то возможно образование  $\text{Pb}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

При прибавлении титрованного раствора  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ионы свинца переходят в менее растворимое соединение — гексацианоферрат(II) свинца. Поэтому в начале титрования потенциал электрода несколько возрастает за счет увеличения концентрации  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , а затем уменьшается. Вблизи ТЭ наблюдается достаточно резкий скачок потенциала, обусловленный изменением  $E$  в уравнениях (1) и (4) на величину  $K_{\text{z, Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$ .

### Реагенты и аппаратура

Гексацианоферрат(II) калия, стандартный 0,0500 М раствор.

Гексацианоферрат(III) калия, 1%-ный раствор.

Уксусная кислота, 1 М раствор.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. К аликвоте испытуемого раствора в стакане для титрования прибавляют цилиндром 20 мл раствора уксусной кислоты и 1 мл раствора гексацианоферрата(III) калия.

Бюретку со стандартным раствором гексацианоферрата(II) калия закрывают трубкой с натронной известью для предотвращения разложения титранта под действием  $\text{CO}_2$ .

Проводят ориентировочное титрование, обнаруживая скачок титрования.

Выполняют точное титрование, прибавляя раствор титранта по две капли в области КТТ.

Содержание свинца (г) в испытуемом растворе рассчитывают с учетом состава образующегося при титровании осадка  $Pb_2[Fe(CN)_6]$ .

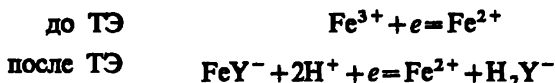
## КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Для проведения комплексонометрического титрования в качестве индикаторных электродов можно использовать соответствующие электроды I-го рода, либо ИСЭ, обратимые относительно определяемого компонента. В ряде случаев необходимо добавление в анализируемый раствор потенциометрических индикаторов — потенциалопределяющих ионов, вводимых в небольшом количестве и обеспечивающих отклик индикаторного электрода либо до, либо после достижения КТТ.

### Работа 13

#### Определение железа(III) в растворе

Метод основан на том, что устойчивость комплексов ЭДТА с окисленной и восстановленной формами сильно различается. Так, можно оттитровать раствор, содержащий ионы железа(III), проследив за изменением потенциала платинового электрода, погруженного в испытуемый раствор. Протекающие при этом электрохимические реакции:



обуславливают достаточно резкое изменение потенциала после достижения ТЭ:

$$\begin{array}{ll} \text{до ТЭ} & E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0591g \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}, \\ \text{после ТЭ} & E = E^0_{FeY^-, H^+/Fe^{2+}, H_2Y^-} + 0,0591g \frac{[FeY^-][H^+]^2}{[Fe^{2+}][H_2Y^-]} = \\ & = E^0_{FeY^-, H^+/Fe^{2+}, H_2Y^-} + 0,0591g K_p. \end{array}$$

Титрование можно проводить в достаточно широком интервале рН, в присутствии потенциометрического индикатора — ионов Fe(II). В кислых растворах ( $pH \leq 3$ ) образование комплекса

$\text{Fe}^{3+}$  замедляется, что отражается на скорости установления равновесного потенциала.

### Реагенты и аппаратура

ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Ацетат аммония, 25%-ный раствор.

Соль Мора, 0,01 М раствор.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Выполнение определения. К аликвоте испытуемого раствора в стакане для титрования добавляют 2 мл раствора ацетата аммония, 1 мл раствора соли Мора и 20 мл дистиллированной воды.

После ориентировочного титрования выполняют точное, приливая титрант порциями по две капли в области ТЭ.

Вычисляют содержание железа (г) в анализируемом растворе.

## 6.2. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Кулонометрия основана на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества (прямая кулонометрия) или на получение титранта, реагирующего с определяемым веществом (косвенная кулонометрия).

Согласно законам Фарадея, масса ( $m$ , г) электрохимически окисленного или восстановленного вещества равна:

$$m = \frac{MQ}{nF},$$

где  $M$  — молярная или атомная масса;  $Q = It$  — количество затраченного электричества (Кл);  $n$  — число электронов;  $F$  — постоянная Фарадея (96500 Кл).

*Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование)* применяется чаще, так как этот вариант пригоден для определения и электроактивных и электронеактивных веществ, способных количественно взаимодействовать с титрантом в кислотно-основных, окислительно-восстановительных реакциях или реакциях комплексообразования, а также в процессах осаждения.

Титрант для кулонометрического титрования получают на генераторном электроде в результате электрохимической реакции (электрогенерации титранта) с участием растворителя (например, в результате восстановления воды до  $\text{OH}^-$ ), материала электрода (например, в результате окисления  $\text{Ag}$  до  $\text{Ag(I)}$ ) или вспомогательного реагента (например, в результате окисления  $\text{I}^-$

до  $I_2$ ). В последнем случае 100%-ный выход по току (непрерывное условие получения правильных результатов) обеспечивают введением большого избытка вспомогательного реагента.

Для индикации конечной точки титрования пригодны как инструментальные методы (потенциометрия, амперометрия), так и визуальные способы, применяемые в титриметрии.

Основное преимущество кулонометрического титрования — отсутствие необходимости не только стандартизировать и хранить титрант, но и готовить его. С помощью одного и того же источника тока можно получать любые титранты, в том числе и неустойчивые (например,  $Fe(II)$ ) и те, что в обычных условиях приготовить нельзя (например  $Cl_2$ ).

## Практические работы

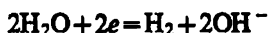
### Работа 14

#### Кулонометрическое титрование соляной кислоты

Для кулонометрического титрования кислот используют  $OH^-$ -ионы, электрогенерированные из воды на платиновом электроде. Для повышения электропроводности раствора вводят инертный сильный электролит, чаще всего  $K_2SO_4$ . Процессы, протекающие на генераторном электроде, зависят от концентрации кислоты и силы тока электролиза. Если концентрация титруемой кислоты не слишком мала, а сила тока не слишком велика, в начале титрования на платиновом катоде восстанавливаются только протоны титруемой кислоты:



По мере снижения концентрации кислоты начинается восстановление воды:



и одновременно в растворе протекает реакция титрования:



За точкой эквивалентности появляется избыток  $OH^-$ -ионов, что можно обнаружить потенциометрически с помощью стеклянного электрода или визуально с помощью индикатора фенолфталеина.

Перед выполнением титрования необходимо провести предэлектролиз для удаления посторонних кислот (обычно в растворе присутствует угольная кислота) из фонового раствора:



Предэлектролиз заканчивают при  $\text{pH} \sim 8$  (в конечной точке титрования в растворе присутствует  $\text{HCO}_3^-$ ), при этом же  $\text{pH}$  заканчивают и титрование соляной кислоты в анализируемом растворе.

### Реагенты и аппаратура

Сульфат калия, 10%-ный раствор.

Индикаторный электрод, стеклянный  $\text{pH}$ -чувствительный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Генераторный электрод, платиновый.

Вспомогательный электрод, платиновый.

$\text{pH}$ -метр.

Выпрямитель и стабилизатор напряжения и тока.

Секундомер.

**Выполнение определения.** Готовят установку для кулонометрического титрования согласно описанию. Необходимо проверить правильность работы индикационной цепи. Для этого стеклянный индикаторный и хлоридсеребряный электроды сравнения помещают в буферный раствор с  $\text{pH}$  9,18 (боратный буферный раствор) и при необходимости настраивают  $\text{pH}$ -метр.

1. *Предэлектролиз* — удаление из раствора угольной кислоты. В стакан для титрования помещают цилиндром 25 мл раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 50 мл дистиллированной воды. Устанавливают стакан на вращающийся столик, тщательно центрируют, закрепляют так, чтобы все три электрода и кончик солевого мостика при вращении (*проверяют вручную, не включая мотор!*) не касались стенок стакана.

Переключателем вводят в цепь переменное сопротивление, вращением ручек регулировки выходного напряжения стабилизатора устанавливают силу тока 2 — 7 мА.

Включают мотор для вращения столика. Перемешивание раствора не прекращают при проведении предэлектролиза и титрования.

Измеряют  $\text{pH}$  фонового раствора, сначала по шкале  $\text{pH}$ -метра «1 — 14», затем по шкале с размахом 3 единицы  $\text{pH}$  (обычно в диапазоне «2 — 6»).

Переключателем вводят в цепь ячейку для титрования и внимательно наблюдают за изменением  $\text{pH}$  раствора в ячейке. При достижении  $\text{pH}$  6 устанавливают диапазон «6 — 10» и продолжа-

ют предэлектролиз до достижения рН 8,0. После окончания предэлектролиза отключают ячейку, переводя переключатель на переменное сопротивление. Раствор перемешивают до достижения постоянного значения рН, которое записывают в таблицу. Переключают рН-метр на диапазон измерений «2 — 6».

2. *Титрование соляной кислоты.* Анализируемый раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе и тщательно перемешивают. Вымытую бюретку 2 — 3 раза ополаскивают небольшим количеством анализируемого раствора, заполняют ее анализируемым раствором и укрепляют над стаканом так, чтобы кончик ее при вращении не задевал стенок стакана и раствор из бюретки не попадал на электроды.

Аликвоту (2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл) анализируемого раствора добавляют из бюретки в стакан, перемешивают до постоянного значения рН и записывают его в таблицу. *Одновременно включают секундомер и переключателем вводят в цепь ячейку для титрования.* Записывают в таблицу точное значение силы тока генерации титранта. Внимательно наблюдают за показаниями рН-метра и ближе к концу титрования переключают рН-метр на диапазон «6 — 10». Титрование заканчивают в тот момент, когда установится то же значение рН  $\sim 8$ , что и при проведении предэлектролиза. *Одновременно отключают секундомер и ячейку, переводя переключатель на переменное сопротивление.* Раствор перемешивают до достижения постоянного значения рН.

Титрование аликвоты анализируемого раствора одного и того же объема повторяют 2 — 3 раза. Каждую аликвоту вводят в тот же стакан, не меняя фоновый раствор. Если стакан переполнился, а титрование не закончено (нужно иметь не менее 10 результатов для статистической обработки) меняют фоновый раствор, проводят предэлектролиз согласно п. 1 и продолжают титрование.

По окончании работы тщательно моют стакан, электроды промывают несколько раз свежими порциями воды при вращении столика до достижения рН чистой воды. Электроды оставляют в дистиллированной воде. Прибор выключают согласно описанию. Результаты титрования записывают в табл. 6.7.

Таблица 6.7. Результаты кулонометрического титрования соляной кислоты

Объем НСl, мл	рН начальный	Сила тока электро- лиза, мА	Время электро- лиза, с	рН конечный	$Q = It$ , мКл	$Q/V$	Найдено НСl, мг/мл

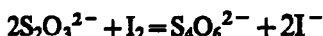
Проводят статистическую обработку полученных данных

и рассчитывают содержание соляной кислоты в анализируемом растворе (мг HCl в объеме колбы).

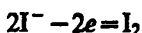
## Работа 15

### Кулонометрическое титрование тиосульфата

Для кулонометрического титрования тиосульфата



титрантом служит электрогенерированный  $I_2$ , получаемый окислением  $I^-$  на платиновом аноде:



Конечную точку титрования устанавливают визуально, используя в качестве индикатора крахмал.

#### Реагенты и аппаратура

Иодид калия, 5%-ный раствор.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Генераторный электрод, платиновый.

Вспомогательный электрод, платиновый.

Выпрямитель и стабилизатор напряжения и тока.

Секундомер.

Выполнение определения. Подготовив к работе установку для кулонометрического титрования согласно описанию, приступают к выполнению определения.

1. *Предэлектролиз* фонового электролита необходимо провести для удаления возможных посторонних восстановителей.

Для этого в чистый стакан цилиндром вносят 50 мл раствора KI и 1 мл раствора крахмала. Тщательно отцентрировав стакан на вращающемся столике, закрепляют его. Осторожно вращая столик *рукой*, проверяют, правильно ли расположены генераторный электрод, кончик солевого мостика, соединяющий ячейку с катодным отделением, где находится платиновый вспомогательный электрод и кончик бюретки, закрепленной над стаканом. Если они расположены правильно и при вращении не задевают стенок стакана, можно включить мотор.

Введя в цепь переменное сопротивление с помощью переключателя, вращением ручек регулировки выходного напряжения стабилизатора устанавливают силу тока 3 — 5 мА по шкале цифрового миллиамперметра. Затем переводят переключатель в положение, включающее в цепь ячейку для титрования и проводят предэлектролиз до появления отчетливой синей окраски раствора. В этот момент выключают ячейку из цепи, переводя переключатель на переменное сопротивление.



2. *Титрование тиосульфата.* Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Вымытую бюретку 2 — 3 раза ополаскивают небольшим количеством анализируемого раствора, заполняют ее анализируемым раствором и укрепляют над стаканом так, чтобы ее кончик при вращении не задевал стенок стакана и раствор из бюретки не попадал на электроды.

Аликвоту (2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл) помещают в стакан. *Переключателем вводят в цепь ячейку и одновременно включают секундомер.* При появлении отчетливой синей окраски раствора титрование прекращают, отключая ячейку переключателем.

Из бюретки добавляют следующую порцию анализируемого раствора и титруют, как указано выше. Аликвоты одинакового объема титруют не менее 2-х раз. Всего необходимо иметь 7 — 10 результатов титрования, чтобы можно было провести их статистическую обработку.

Если титрование не закончено, а стакан переполнен, раствор выливают, стакан тщательно моют, наливают фоновый электролит и продолжают работу, начиная с п. 1.

По окончании титрования тщательно моют генераторный электрод и стакан и оставляют электрод в стакане, заполненном дистиллированной водой. Переключатель оставляют в положении, вводящем в цепь переменное сопротивление. Результаты титрования заносят в табл. 6.8.

Таблица 6.8. Результаты кулонометрического титрования  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	Сила тока электролиза, мА	Время электролиза, с	$Q = It$ , мКл	$Q/V$	Найдено $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мг/мл

Проводят статистическую обработку полученных данных и рассчитывают содержание  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (мг  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в объеме колбы) в анализируемом растворе.

### 6.3. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Вольтамперометрические методы анализа основаны на изучении зависимости силы тока от налагаемого на электролитическую ячейку внешнего напряжения. Вольтамперограмма служит источником информации об электродном процессе, протекающем на индикаторном электроде. В частном случае, когда индикаторным является ртутный капающий электрод, кривую зависимости силы тока от внешнего напряжения называют *полярограммой*.

### 6.3.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛАССИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАММЫ

Характеристиками классической полярограммы являются потенциал полуволны, диффузионный ток и наклон (рис. 6.3, а).

1. *Потенциал полуволны*,  $E_{1/2}$  (В), характеризует природу деполаризатора, поскольку он непосредственно связан с величиной  $E^0$  данной окислительно-восстановительной системы

$$E_{1/2} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{0,059}{n} \lg \gamma_M D_{M^{n+}} / \gamma_{M^{n+}} D_M,$$

где  $D_M$  и  $D_{M^{n+}}$  — коэффициенты диффузии атома металла в ртути и иона металла  $M^{n+}$  в растворе;  $\gamma_M$  и  $\gamma_{M^{n+}}$  — коэффициенты активности атома металла в ртути и иона металла в растворе соответственно.

2. *Диффузионный ток*,  $I$  (мкА). Если при регистрации полярограммы в ячейке присутствует большое количество (0,1 — 1 М) индифферентного электролита и раствор не перемешивают, величина тока, протекающего через ячейку, определяется скоростью диффузии деполаризатора. Предельный диффузионный ток ( $I_{np}$ , мкА) или пропорциональная ему высота волны ( $H$ , мм) согласно уравнению Ильковича линейно зависят от концентрации деполаризатора в растворе:

$$I_{np} = 605nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c,$$

где  $n$  — число электронов;  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $m$  — скорость вытекания ртути,  $\text{мг/с}$ ;  $t$  — время жизни капли,  $\text{с}$ ;  $c$  — концентрация,  $\text{ммоль/л}$ .

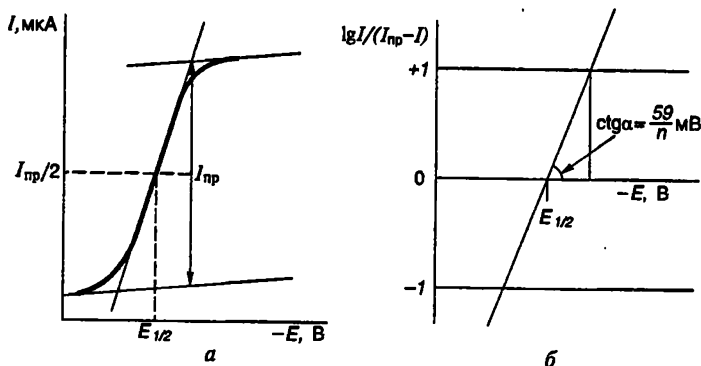


Рис. 6.3. Классическая полярограмма в координатах  $I - E$  (а) и  $\lg I/(I_{np} - I)$  (б)

Эта зависимость служит основой количественного полярографического анализа.

3. *Наклон полярограммы*, ( $\text{ctg} \alpha$ , мВ). Для обратимого восстановления депольаризатора зависимость между диффузионным током и потенциалом в любой точке восходящего участка волны описывается уравнением:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_{\text{пр}} - I},$$

где  $I$  — ток (мкА) (или высота волны (мм) в любой точке восходящего участка полярограммы;  $I_{\text{пр}}$  — ток (мкА) (или высота волны, мм) при 25 °С на участке потенциалов предельного диффузионного тока.

Графическое решение этого уравнения позволяет, если известно число электронов, оценить обратимость электродного процесса. В координатах  $\lg \frac{I}{I_{\text{пр}} - I} - E$  (рис. 6.3, б) обратимая полярографическая волна выражается прямой с котангенсом угла наклона, равным  $59/n$  мВ (25 °С). Сравнение экспериментальной величины котангенса с теоретической при известном числе электронов позволяет оценить обратимость электродного процесса. Если независимым методом доказана обратимость электродного процесса, эта же зависимость позволяет определить число электронов, участвующих в электродном процессе.

### 6.3.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАММЫ

Характеристиками переменнотокковой полярограммы являются потенциал пика, ток пика и ширина пика на половине его высоты (рис. 6.4).

1. *Потенциал пика*,  $E_{\text{п}}$  (В), характеризует природу депольаризатора. Для обратимого электродного процесса  $E_{\text{п}} = E_{1/2}$ .

2. *Ток пика*,  $I_{\text{п}}$  (мкА), или пропорциональная ему высота пика ( $H$ , мм) линейно зависят от концентрации депольаризатора

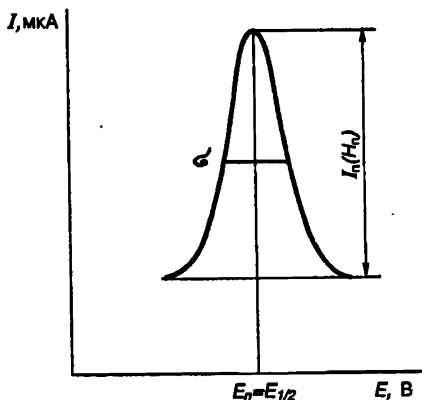


Рис. 6.4. Переменнотокковая полярограмма

$$I_{\text{п}} = kn^2 D^{1/2} c.$$

3. *Ширина пика* на половине его высоты,  $\sigma$  (мВ), зависит от обратимости электродного процесса. Для обратимого электродного процесса  $\sigma = 90/n$ , для необратимого  $\sigma > 90/n$ .

## Практические работы

**Общие указания.** 1. Современный полярограф — сложный прибор, поэтому перед проведением эксперимента необходимо: внимательно ознакомиться с описанием прибора и инструкцией по его использованию;

понять цель работы и порядок ее выполнения;

обсудить с преподавателем порядок выполнения работы и функции управляющих органов прибора;

с разрешения преподавателя включить прибор и подготовить необходимые растворы.

2. Электронные полярографические приборы питаются от сети переменного тока  $\sim 220$  В, для питания отдельных блоков приборов используют и более высокое напряжение. Поэтому приборы должны быть хорошо заземлены; используемые для подключения в сеть провода не должны иметь повреждений и быть хорошо изолированными. *В случае малейших неполадок следует немедленно обращаться к преподавателю или лаборанту.*

В полярографии используют ртутные капающие электроды и электроды сравнения с большой поверхностью ртути; в процессе работы ртуть накапливается на дне электролизера. Необходимо помнить, что пары ртути опасны для организма. Однако при тщательном выполнении инструкции и аккуратной работе возможность заражения воздуха лаборатории сводится к минимуму.

### Запрещается:

использовать нагревательные приборы вблизи ртутных ячеек; оставлять открытую поверхность ртути в электролизере (всегда должен быть слой жидкости — воды или раствора);

оставлять ртутный капающий электрод на воздухе, не подставив под капилляр стакан с водой или электролизер с раствором; работать со ртутью вне специального подноса;

сливать отработанные растворы в раковину. Все растворы из электролизеров следует сливать только в специальные банки для слива, находящиеся в том же подносе. Электроды промывают дистиллированной водой из промывалки, подставив под электро-

ды стакан. При обнаружении капле ртути в подносе или при пролипании ртути надо немедленно сообщать лаборанту и преподавателю.

## Работа 16

### Регистрация полярограммы кислорода. Изучение способов удаления растворенного кислорода

Проведению полярографических измерений мешает растворенный кислород. В разбавленных водных растворах солей растворяется приблизительно  $2 \cdot 10^{-1}$  М кислорода. Кислород восстанавливается на ртутном электроде в две стадии: сначала до  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E_{1/2}$  около  $+0,15$  В в кислых фонах и  $\sim 0$  В в щелочных) и далее до  $\text{H}_2\text{O}$  (растянутая волна, возникающая в зависимости от рН и природы аниона фона в интервале от  $-0,5$  до  $-1,3$  В, рис. 6.5, кривая 1).

На первой волне наблюдается полярографический максимум I рода, особенно ярко выраженный в разбавленных фоновых растворах. Причиной его возникновения является наличие тангенциальных движений ртутной капли вследствие неравномерного распределения заряда и, следовательно, поверхностного натяжения. Для устранения максимума используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбирующиеся на поверхности ртутного электрода и тормозящие тангенциальные движения.

В качестве ПАВ в полярографии обычно используют желатин, камфару, метилцеллюлозу, красители (родамин, фуксин), а также различные высокомолекулярные вещества, например, продукты гидролиза крахмала (рис. 6.5, кривая 2). Полярографические максимумы возникают на полярограммах многих других веществ; они мешают обработке полярограмм, поэтому их также устраняют введением ПАВ.

Перед регистрацией полярограммы следует

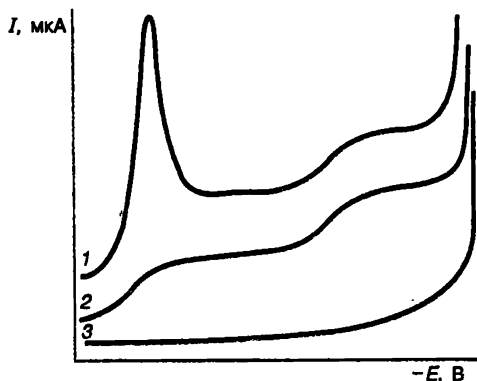


Рис. 6.5. Полярограмма кислорода на фоне 0,01 М КСl:

1 — до прибавления желатина; 2 — после добавления желатина; 3 — полярограмма 0,01 М КСl после удаления кислорода пропусканьем азота

удалить растворенный кислород. Это можно сделать, пропуская через анализируемый раствор инертный газ (азот, аргон). Из щелочных растворов кислород довольно быстро удаляется восстановлением сульфит-ионами ( $O_2 + 2Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_2SO_4$ ). Добавление 0,1 г  $Na_2SO_3$  к 100 мл раствора достаточно для удаления кислорода в течение 5 мин (рис. 6.5, кривая 3).

Студентам предлагается ознакомиться с обоими способами удаления растворенного кислорода.

### Реагенты и аппаратура

Хлорид калия, 0,01 М раствор.

Аммиачный буферный раствор (0,5 М  $NH_3$  + 0,5 М  $NH_4Cl$ )

Желатин, 0,1%-ный раствор.

Азот, газообразный.

Сульфит натрия, кристаллический.

Полярограф.

Ячейка с ртутным капающим электродом.

Полярограф готовят к работе в классическом режиме согласно описанию прибора. Для проверки работоспособности прибора в измерительную цепь вместо ячейки вводят сопротивление и, включив развертку постоянного напряжения и одновременно мотор,двигающий диаграммную ленту, регистрируют изменение тока в цепи в интервале потенциалов от 0 до 1,5 В. Если прибор работает нормально, самописец зарегистрирует прямую с наклоном, зависящим от скорости развертки напряжения и от диапазона тока.

Выполнение определения. Электролизер тщательно промывают дистиллированной водой (*все сливы собирают в специальную склянку!*) и помещают в него 0,01 М  $KCl$ . *Ртутный капающий электрод опускают в ячейку и вынимают из ячейки только преподаватель или лаборант!* Кончик капилляра должен быть обязательно погружен в раствор.

Записывают классическую полярограмму от 0 до  $-1,8$  В (разряд ионов  $K^+$ ) в непрерывном режиме регистрации тока.

Ознакомившись с полярограммой (она должна быть похожа на приведенную на рис. 6.5, кривая 1), убеждаются, что максимум на первой волне восстановления кислорода можно устранить с помощью желатина. Для этого добавляют в электролизер 2 капли раствора желатина и записывают полярограмму. Если максимум не исчез, добавляют еще 2 — 3 капли раствора желатина и вновь записывают полярограмму. Убедившись, что максимум исчез и на полярограмме присутствуют две волны (рис.

6.5, кривая 2), приступают к изучению способов удаления растворенного кислорода.

а) Для удаления растворенного кислорода из растворов с любым рН через раствор в ячейке в течение 10 — 15 мин пропускают газообразный азот (он должен поступать в раствор отдельными маленькими пузырьками) и затем, прекратив ток азота, записывают полярограмму. Если кислород удален, она должна быть похожа на кривую 3 рис. 6.5.

б) Для удаления растворенного кислорода из щелочных растворов готовят 0,01 М аммиачный буферный раствор. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 мл помещают 1,0 мл 0,5 М раствора аммиачного буфера и разбавляют до метки дистиллированной водой. Полученный раствор помещают в электролизер и записывают классическую полярограмму при непрерывном режиме регистрации тока в интервале от 0 до  $-1,9$  В (до разрядки ионов  $\text{NH}_4^+$ ).

Если на первой волне кислорода присутствует максимум, его устраняют с помощью желатина, как описано выше, и записывают полярограмму.

К оставшемуся в колбе 0,01 М аммиачному буферному раствору прибавляют примерно 0,1 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , перемешивают. Помещают раствор в электролизер и через 5 мин записывают полярограмму. Сравнивают полярограмму с предыдущими и убеждаются, что кислород из раствора удален.

## Работа 17

### Регистрация и расшифровка полярограммы индивидуального деполяризатора и смеси деполяризаторов (полярографический спектр)

#### Реагенты и аппаратура

Стандартные 0,0100 М растворы  $\text{Tl(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$

Аммиачный буферный раствор (0,5 М  $\text{NH}_3$  + 0,5 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Сульфат натрия, кристаллический.

Желатин, 0,1%-ный раствор.

Полярограф.

Ячейка с индикаторным ртутным капаящим электродом.

Выполнение определения. К раствору одного из указанных выше деполяризаторов (или их смеси) с концентрацией порядка  $1 \cdot 10^{-4}$  М прибавляют примерно 0,1 г сульфата натрия,

3 — 5 капель раствора желатина и разбавляют до метки аммиачным буферным раствором.

Электролизер тщательно промывают сначала водой, затем 2 — 3 раза анализируемым раствором, чтобы вытеснить из него остатки воды. Наливают в электролизер столько исследуемого раствора, чтобы кончик капилляра был погружен в раствор.

Записывают классическую полярограмму при непрерывном режиме регистрации тока от  $-0,2$  В до потенциала разряда фона при скорости развертки потенциала 4 — 5 мВ/с. Поскольку концентрация деполяризатора неизвестна, сначала рекомендуется записать полярограмму при низкой чувствительности прибора, а затем запись повторить, повысив чувствительность в кратное число раз так, чтобы получить волну индивидуального деполяризатора высотой 50 — 70 мм или уместить на диаграмме волны всех деполяризаторов смеси.

При повторных записях полярограмм можно сократить интервал развертки потенциала, т. е. в зависимости от числа волн на полярограмме и величины их  $E_{1/2}$  начать запись с более отрицательного, чем  $-0,2$  В, потенциала и закончить раньше потенциала разряда фона.

Если на полярограмме наблюдаются заметные осцилляции тока ( $>5$  мм), то для облегчения измерения высоты волны рекомендуется записать полярограмму в таст-режиме (см. описание прибора).

Для расшифровки полярограмм очень важно отметить начало записи полярограммы и величину начального потенциала.

Для обработки полярограмм определяют масштаб диаграммной ленты по оси потенциалов (мВ/мм). Для этого при развертке потенциала от 0,0 до 1,0 В и включенном в цепь внутреннем эквиваленте точно отмечают начало (0,0 В) и конец (1,0 В) записи. Скорость развертки потенциала должна быть той же, что и при записи полярограммы. Измерив величину отрезка (мм) на диаграмме, рассчитывают масштаб. Можно воспользоваться паспортными данными прибора.

Подготовив прибор к работе в переменноточковом режиме согласно описанию, записывают переменноточковую полярограмму в том же интервале потенциалов, используя таст-режим регистрации тока. Первую запись делают при минимальной чувствительности прибора, а затем поступают как при регистрации классической полярограммы.

**Обработка полярограмм и представление результатов. Классическая полярограмма.**

1. Измеряют высоты всех волн (мм) на полярограмме, проводя касательные ко всем трем участкам волны (см. рис. 6.3, а) и опустив вертикаль из верхней точки пересечения на нижнюю касательную.



2. Измеряют величины  $E_{1/2}$  всех волн (см. рис. 6.3, а) с учетом величины начального потенциала и масштаба диаграммы по оси потенциалов.

Найденные значения  $E_{1/2}$  сравнивают с табличными для 0,5 М аммиачного буферного раствора и определяют, какие деполяризаторы находятся в растворе.

Результат можно проверить экспериментально, добавив в электролизер небольшое (по совету преподавателя) количество стандартного раствора найденного деполяризатора: после введения добавки волна должна возрасти.

3. Определяют наклон волн для установления обратимости электродного процесса. Для этого измеряют высоты в 3 — 5 точках восходящего участка волны, высоту волны на участке потенциалов предельного тока (см. п. 1) и записывают результаты в виде табл. 6.9.

Таблица 6.9. Данные для построения графика зависимости  $\lg \frac{H}{H_{\text{пр}} - H} - E$

$E, \text{ мВ}$	$H, \text{ мм}$	$\frac{H}{H_{\text{пр}} - H}$	$\lg \frac{H}{H_{\text{пр}} - H}$

По полученным данным строят график зависимости  $\lg \frac{H}{H_{\text{пр}} - H}$  от  $E$ , из которого находят экспериментальную величину  $\text{ctg} \alpha$  (см. рис. 6.3, б) и сравнивают ее с теоретической для данного деполяризатора. Из этого же графика находят более точное значение  $E_{1/2}$ .

**Переменнотоковая полярограмма.** 1. Измеряют высоты всех пиков на полярограмме, проведя касательную к основанию пика и опустив вертикаль из вершины пика (см. рис. 6.4).

2. Измеряют потенциалы всех пиков на полярограмме как показано на рис. 6.4, зная величину начального потенциала и масштаб диаграммы по оси потенциалов. Сравнив полученные данные с табличными, расшифровывают полярограмму.

3. Измеряют ширину  $\sigma$  (мВ) на половине высоты и, сравнив экспериментальные данные с теоретическими величинами для обратимого процесса, делают выводы. Сделать это нетрудно, так как полярограмма уже расшифрована и число электронов для каждого деполяризатора известно. На фоне аммиачного буферного раствора регистрируется только вторая стадия восстановления  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , а именно  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$ . Первая во-

лна восстановления  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$  сливается с анодной волной окисления ртути.

Полученные данные записывают в виде табл. 6.10.

Таблица 6.10. Результаты обработки классических и переменноточковых полярограмм

Депольризатор	Полярограмма				Выводы об обратимости электродного процесса
	классическая		переменнотоковая		
	$E_{1/2}$ , В	$\text{ctg}\alpha$ , мВ	$E_p$ , В	$\sigma$ , мВ	

## Работа 18

### Определение концентрации депольризатора по методу градуировочного графика

Уравнение Ильковича для нахождения концентрации депольризатора обычно не используют, так как для этого необходимо знать величину коэффициента диффузии, зависящую от условий регистрации полярограммы (от состава и концентрации фона, температуры и др.). В практической работе для нахождения концентрации удобно использовать метод градуировочного графика или метод добавок.

Для построения градуировочного графика регистрируют полярограммы стандартных растворов определяемого депольризатора (необходимо снять полярограммы для 4 — 5 растворов в изучаемом диапазоне концентраций) и по полученным экспериментальным данным строят зависимость высоты волны от концентрации, используя метод наименьших квадратов.

При регистрации полярограмм (стандартных и анализируемых растворов) необходимо соблюдать следующие условия: все полярограммы должны быть зарегистрированы с одним и тем же капилляром, при одной и той же постоянной высоте столба ртути над капилляром и при одинаковой чувствительности прибора.

### Реагенты и аппаратура

Стандартные 0,0100 М растворы  $\text{Tl(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ .

Аммиачный буферный раствор (0,5 М  $\text{NH}_3$  + 0,5 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Сульфит натрия, кристаллический.

Желатин, 0,1%-ный раствор.

Полярограф.

Ячейка с индикаторным ртутным капающим электродом.

**Выполнение определения.** Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл помещают 0,50 мл, 1,00 мл, 1,50 мл, 2,00 мл, 2,50 мл стандартного раствора определяемого элемента (или элементов), прибавляют примерно по 0,1 г сульфата натрия, 3 — 5 капель раствора желатина и разбавляют до метки аммиачным буферным раствором.

Электролизер тщательно промывают водой, 2 — 3 раза небольшими порциями самого концентрированного раствора из эталонного ряда, заполняют электролизер этим раствором и регистрируют классическую полярограмму, используя таст-режим. Диапазон тока подбирают таким образом, чтобы высота волны для самого концентрированного раствора была максимально возможной. Полярограммы остальных растворов эталонного ряда записывают в тех же условиях.

К анализируемому раствору в мерной колбе вместимостью 50,0 мл прибавляют примерно 0,1 г сульфата натрия, 3 — 5 капель раствора желатина и разбавляют до метки аммиачным буферным раствором.

В тщательно вымытый водой и промытый 2 — 3 раза небольшими порциями анализируемого раствора электролизер помещают анализируемый раствор и через 5 мин регистрируют классическую полярограмму в условиях, использованных для построения градуировочного графика.

Измеряют высоты волн на полученных полярограммах и строят градуировочный график в координатах высота волны (мм) — концентрация деполяризатора (М). По высоте волны определяемого элемента на полярограмме контрольного раствора по градуировочному графику находят искомую концентрацию.

## **Работа 19**

### **Определение концентрации деполяризатора методом добавок**

Следует иметь в виду, что и при строгом соблюдении всех указанных выше условий регистрации полярограмм метод градуировочного графика может давать заметную погрешность при анализе проб сложного состава, так как в этом случае при построении градуировочного графика невозможно учесть влияние посторонних примесей на высоту волны определяемого деполяризатора. Для анализа сложных по составу объектов (сталей, сплавов, почв и т. п.) целесообразно пользоваться методом добавок. Метод добавок применим в диапазоне линейной зависимости высоты волны от концентрации деполяризатора. Известны расчетный и графический варианты метода добавок, чаще используют второй (рис. 6.6).

## Реагенты и аппаратура

Стандартные 0,0100 М растворы  $Tl(I)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$ .

Аммиачный буферный раствор, (0,5 М  $NH_3$  + 0,5 М  $NH_4Cl$ ).

Сульфит натрия, кристаллический.

Желатин, 0,1%-ный раствор.

Полярограф.

Ячейка с индикаторным ртутным капаящим электродом.

## Выполнение определения.

В три мерные колбы вместимостью 50,0 мл вносят одинаковые аликвоты анализируемого раствора. В две колбы (2 и 3) студенты вводят добавки (0,50 и 1,00 мл соответственно) стандартного раствора определяемого элемента. Во все колбы прибавляют примерно по 0,1 г сульфита натрия, по 3 — 5 капель раствора желатина и разбавляют до метки аммиачным буферным раствором. Через 5 мин регистрируют классические полярограммы, подобрав диапазон тока по раствору с максимальной добавкой определяемого элемента (колба 3).

Измеряют высоты волн на полученных полярограммах и находят концентрацию определяемого элемента в анализируемом растворе ( $c_x$ ), как показано на рис. 6.6.

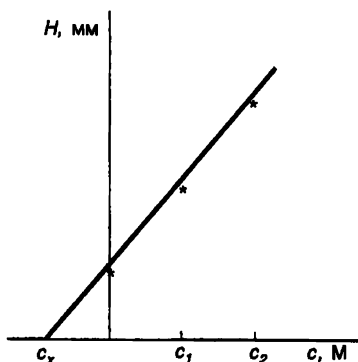


Рис. 6.6. Нахождение концентрации методом добавок (графический вариант):

$c_1$  и  $c_2$  — концентрации, соответствующие добавкам 0,50 и 1,00 мл стандартного раствора деполаризатора;  
 $c_x$  — концентрация анализируемого раствора

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Многие органические соединения электроактивны, т. е. способны восстанавливаться или окисляться на электроде. Восстанавливаться на ртутном электроде могут вещества, содержащие такие электроактивные группы, как  $-NO_2-$ ,  $-NO$ ,  $-NHOH$ ,

$-N=N-$ ,  $-O-O-$ ,  $-S-S-$ ,  $-C\equiv N$ ,  $\backslash$ CHO,  $C_6H_5-C=O$

и другие, а способностью окисляться на платиновом или графитовом электродах обладают соединения с группировками типа  $-OH$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $>C=S$  и др. В табл. 6.11 приведены некоторые примеры электроактивных органических соединений.

Таблица 6.11. Примеры электроактивных органических соединений

Соединение	Электроактивная группа
<i>Соединения, восстанавливающиеся на ртутном электроде</i>	
Альдегиды (ацетальдегид, бензальдегид, фурфурол и др.)	$\geq \text{C}=\text{O}$
Кетоны (ацетофенон, диэтил и др.)	$\geq \text{C}=\text{O}$
Ароматические нитросоединения (нитробензол, пикриновая кислота и др.)	$-\text{NO}_2$
Нитрозосоединения (нитрозобензол, 1-нитрозо-2-нафтол и др.)	$-\text{NO}$
Галогенпроизводные (гексахлорциклогексан, бромформ и др.)	$-\text{X}$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

*Соединения, окисляющиеся на графитовом (платиновом) электроде*

Ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, бензол и др.)	Ароматическое ядро
Фенолы и их производные (гидрохинон, спирты, алифатические и ароматические эфиры)	$-\text{OH}$ $-\text{O}-$
Амины и их производные (аминокислоты, алифатические и ароматические аминосспирты)	$-\text{NH}_2$ $\geq \text{N}-\text{OH}$
Серосодержащие соединения (сульфиды, тиокислоты, тиоамиды, тиомочевина)	$-\text{S}-, \geq \text{C}=\text{S},$ $\text{R}-\text{C}-\text{S}^-, \text{R}-\text{C}=\text{NH}$

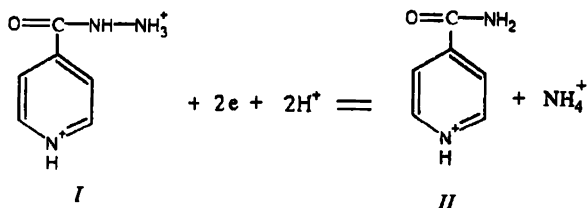
## Практические работы

### Работа 20

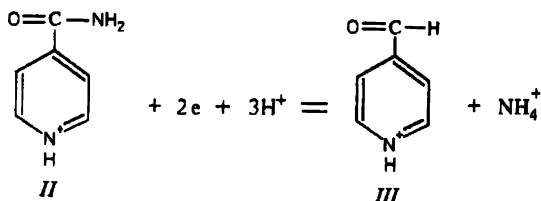
#### Изучение стехиометрии реакции восстановления гидразида изоникотиновой кислоты на ртутном электроде

Гидразид ионикотиновой кислоты (I) восстанавливается на ртутном электроде в широком интервале pH. Наиболее четко выраженные волны наблюдаются в интервале pH 2 — 8. Вос-

становление протекает в две стадии: протонированная форма (I) восстанавливается до изоникотинамида (II),



а затем продукт II восстанавливается до пиридин-4-альдегида (III):



В соответствии с этим на полярограмме наблюдаются две волны. Так как в электродной реакции принимают участие ионы водорода, то  $E_{1/2}$  обеих волн зависят от рН фона согласно уравнению

$$E_{1/2} = E^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH},$$

где  $m$  — число протонов;  $n$  — число электронов, участвующих в электродной реакции.

С повышением рН обе волны будут смещаться к более отрицательным потенциалам.

По величине тангенса угла наклона зависимости  $E_{1/2}$  от рН можно найти число протонов, участвующих в электродной реакции:

$$m = -\frac{n}{0,0591} \text{tg} \alpha.$$

Число электронов ( $n$ ) нужно определить независимым методом. Это можно сделать, измерив ширину пика на половине его высоты ( $\sigma$ , мВ) на переменноточковой полярограмме. Для обратимых электродных процессов  $\sigma = 90/n$ .

## Реагенты и аппаратура

Гидразид изоникотиновой кислоты,  $5 \cdot 10^{-3}$  М стандартный раствор.

Уксусная кислота, 2 М раствор.

Аммиак, 2 М раствор.

Хлорид калия, 2 М раствор.

Полярограф.

Ячейка с индикаторным ртутным капаящим электродом.

рН-метр.

Азот газообразный.

Выполнение определения. В 4 — 5 мерных колб вместимостью 50,0 мл помещают по 1,00 мл раствора гидразида-изоникотиновой кислоты и указанные в таблице объемы 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2М  $\text{NH}_3$  и 2М  $\text{KCl}$ , чтобы получить ацетатно-аммиачные буферные смеси с рН в интервале 3,5 — 5,0 и ионной силой 0,5 ( $\text{KCl}$ ). Затем растворы во всех колбах разбавляют до метки дистиллированной водой и измеряют рН полученных растворов с помощью стеклянного электрода.

Таблица 6.12. Объемы реагентов (мл) для приготовления 50,0 мл буферных смесей

2М $\text{CH}_3\text{COOH}$	2М $\text{NH}_3$	2М $\text{KCl}$	Ожидаемое значение рН
23,8	1,3	11,3	3,40
22,5	2,5	10,0	3,80
21,3	3,8	8,8	4,00
20,0	5,0	7,5	4,20
19,4	5,6	6,9	4,30
18,1	6,8	5,7	4,50

Для раствора с наименьшим значением рН регистрируют переменноточковую полярограмму от начального потенциала  $-0,5$  В. Измерив высоты обоих пиков, находят ширину пиков (в мВ) на половине высоты и определяют число электронов. В случае неполностью обратимого восстановления экспериментальные величины  $\sigma$  будут несколько отличаться от теоретической величины (45 мВ) для двухэлектронного процесса, особенно для первой стадии.

Затем записывают классические полярограммы от начального потенциала  $-0,5$  В для всех приготовленных растворов после удаления растворенного кислорода током азота в течение 10 — 15 мин.

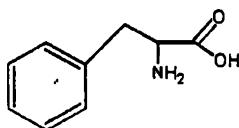
По полученным полярограммам определяют величину  $E_{1/2}$  для обеих волн, строят графики зависимости  $E_{1/2}$  от рН

и определяют число протонов, участвующих в обеих стадиях восстановления гидразида изоникотиновой кислоты.

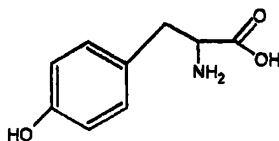
## Работа 21

### Вольтамперометрическое определение тирозина на графитовом электроде

Природные  $\alpha$ -аминокислоты имеют важное биологическое значение как структурные единицы белков. Одним из методов, позволяющих количественно определять аминокислоты, является вольтамперометрия на твердых индикаторных электродах. Известны лишь несколько природных  $\alpha$ -аминокислот, способных окисляться на графитовом электроде, что обусловлено строением их молекул. На примере двух аминокислот — фенилаланина и тирозина (оксифенилаланина), отличающихся лишь наличием оксигруппы в молекуле последней, можно проследить влияние строения органической молекулы на электрохимические свойства соединения.

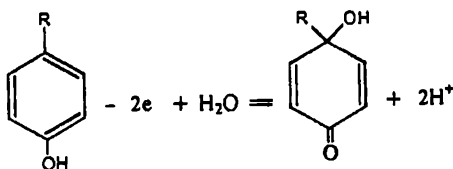


фенилаланин



тирозин (оксифенилаланин)

Схему окисления тирозина на графитовом электроде можно представить следующим образом:



Процесс окисления необратим и контролируется диффузией деполаризатора к электроду. Фенилаланин электрохимически неактивен.

#### Реагенты и аппаратура

Тирозин, 0,0100 М стандартный раствор.

Фенилаланин, 0,0100 М стандартный раствор.

Серная кислота, 0,01 М раствор.

Полярограф.

Ячейка с графитовым индикаторным и хлоридсеребряным электродом сравнения.



Выполнение определения. Готовят полярограф к работе в классическом режиме согласно описанию. Зачищают и полируют до блеска фильтровальной бумагой торцевую поверхность графитового электрода (*эту операцию необходимо повторять перед регистрацией каждой вольтамперограммы, чтобы получить воспроизводимые результаты*).

Предварительно записывают вольтамперограмму фона. Для этого в ячейку помещают 10,0 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Устанавливают начальный потенциал 0,5 В и записывают вольтамперограмму от 0,5 В до потенциала разряда фона.

В двух мерных пробирках (колбах) вместимостью 10,0 мл готовят  $5 \cdot 10^{-4}$  М растворы тирозина и фенилаланина. Для этого в одну пробирку (колбу) вводят 0,50 мл раствора тирозина, в другую — 0,50 мл раствора фенилаланина и разбавляют до метки раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Записывают вольтамперограммы обоих растворов в тех же условиях, что и вольтамперограмму фона. Находят величину  $E_{1/2}$  тирозина и изучают обратимость процесса его окисления. Для этого строят график в координатах  $\lg I/(I_{\text{сп}} - I) - E$ .

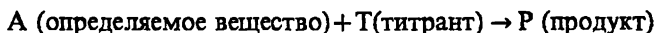
Для построения градуировочного графика для определения тирозина в пяти мерных пробирках (колбах) вместимостью 10,0 мл готовят серию растворов тирозина с концентрациями  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М,  $5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М и  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М. Для этого стандартный раствор тирозина разбавляют раствором серной кислоты. Подобрал диапазон тока для самого концентрированного раствора, записывают вольтамперограммы всех растворов, не меняя условий. Анализируемый раствор тирозина в пробирке (колбе) вместимостью 10,0 мл разбавляют до метки раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и регистрируют вольтамперограмму.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы: измеряют высоту волны и определяют  $E_{1/2}$ . Строят график зависимости  $E_{1/2}$  от концентрации и убеждаются в том, что окисление тирозина протекает необратимо.

Строят график зависимости высоты волны от концентрации тирозина и находят его концентрацию в анализируемом растворе.

### 6.3.3. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод амперометрического титрования основан на регистрации изменения тока восстановления (окисления) какого-либо из участников химической реакции



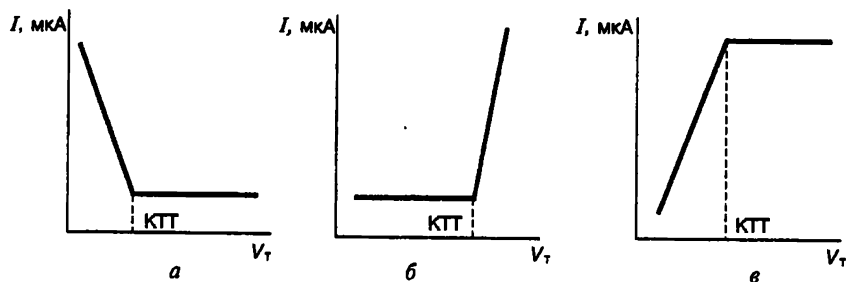


Рис. 6.7. Кривые амперометрического титрования для случаев титрования по току восстановления (или окисления) титруемого вещества А (а), титранта Т (б) и продукта реакции Р (в)

протекающей в процессе титрования. На электроде устанавливают потенциал предельного тока окисления (восстановления) электроактивного участника реакции: А, Т или Р.

Кривая титрования состоит из двух линейных участков и по положению точки их пересечения находят объем титранта, пошедшей на реакцию с определяемым веществом. Вид кривой титрования зависит от того, какой из участников реакции (А, Т или Р) электроактивен при потенциале титрования (рис. 6.7).

В амперометрическом титровании могут быть использованы реакции окисления — восстановления, комплексообразования и осаждения.

Для выполнения амперометрического титрования обычно применяют платиновый или графитовый электрод, на котором окисляются многие неорганические (например,  $K_4Fe(CN)_6$ ) и органические (например, гидрохинон, ЭДТА) вещества, пригодные в качестве титрантов. Для титрования можно использовать и ртутный капаящий электрод. Например, можно титровать  $SO_4^{2-}$  или  $PO_4^{3-}$  раствором  $Pb(NO_3)_2$  по току восстановления  $Pb(II)$ .

Преимуществом графитового (платинового) электрода является не только более широкий выбор титрантов, особенно легко окисляющихся органических, но и отсутствие необходимости удаления растворенного кислорода. Недостатком графитового (платинового) электрода является пассивация невозобновляемой поверхности электрода и нарушение вследствие этого линейной зависимости силы тока от концентрации электроактивного вещества. Обычно этот недостаток удается устранить с помощью механической (полирование фильтровальной бумагой) или химической (обработка  $HNO_3$ ) очистки.

# Практические работы

## Работа 22

### Амперометрическое титрование цинка(II) раствором $K_4Fe(CN)_6$

Гексацианоферрат(II) калия образует с  $Zn(II)$  малорастворимое соединение  $Zn_2Fe(CN)_6$  ( $K^0 = 2 \cdot 10^{-16}$ ) и в нейтральной среде количественно осаждает ионы  $Zn(II)$ . Титрование проводят на фоне  $K_2SO_4$  по току окисления  $Fe(CN)_6^{4-}$  на графитовом электроде при 1,0 В — потенциале предельного анодного тока  $Fe(CN)_6^{4-}$ .

#### Реагенты и аппаратура

Гексацианоферрат(II) калия, 0,0100 М стандартный раствор.

Сульфат калия, 0,1 М раствор.

Установка для титрования.

Ячейка с графитовым индикаторным и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Выполнение определения. 1) *Проверка выполнения линейной зависимости тока окисления  $K_4Fe(CN)_6$  от его концентрации при потенциале титрования 1,0 В.* В стаканчик для титрования помещают 20 — 30 мл раствора  $K_2SO_4$  (электроды должны быть погружены в раствор и не должны попадать в воронку, образующуюся при вращении стакана). Торец графитового электрода осторожно полируют фильтровальной бумагой, вынув электрод из держателя. *Не забудьте, что поверхность электрода рекомендуется защищать перед каждым титрованием.*

Подсоединяют электроды к установке для титрования, устанавливают на индикаторном электроде +1,0 В. Чистую бюретку заполняют раствором  $K_4Fe(CN)_6$ , укрепляют ее в штативе так, чтобы носик не мешал вращению стакана (*проверяют вручную!*) и раствор  $K_4Fe(CN)_6$  не попадал на электроды.

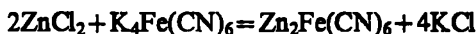
Включают мотор, вращающий стакан, и добавляют раствор  $K_4Fe(CN)_6$  порциями по 0,10 мл, фиксируя показания гальванометра после добавления каждой порции через равные (около 1 мин) промежутки времени.

По полученным данным строят график зависимости в координатах  $I_a - V_{Fe(CN)_6^{4-}}$  и убеждаются в наличии линейной зависимости.

2) *Титрование цинка(II).* Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки раствором  $K_2SO_4$ . Аликвоту 20,00 мл

помещают в стакан для титрования и титруют раствором  $K_4Fe(CN)_6$ , прибавляя его либо по 0,10 мл из микробюретки, либо по 5 капель из обычной бюретки. В последнем случае дополнительно определяют объем капли. Через 1 мин после прибавления очередной порции титранта фиксируют значение тока окисления  $Fe(CN)_6^{4-}$ . Для построения кривой титрования нужно иметь 3 — 4 значения тока до конечной точки и 3 — 4 значения после конечной точки титрования.

Строят кривую титрования в координатах  $I_a - V_{Fe(CN)_6^{4-}}$ . По кривой титрования находят объем титранта в конечной точке титрования и рассчитывают содержание цинка ( $m$ , г) в анализируемом растворе с учетом стехиометрии реакции титрования



по формуле

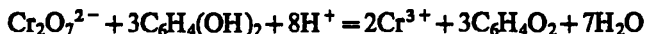
$$m_{Zn} = 2M_{Zn}V_{KTT}C_{Fe(CN)_6^{4-}}V_x/(V_n1000),$$

где  $M_{Zn}$  — атомная масса цинка, г/моль;  $V_{KTT}$  — объем титранта в конечной точке титрования, мл;  $C_{Fe(CN)_6^{4-}}$  — концентрация раствора  $K_4Fe(CN)_6$ , М;  $V_x$  — объем колбы, мл;  $V_n$  — объем пипетки, мл.

## Работа 23

### Амперометрическое титрование дихромата раствором гидрохинона

В основе амперометрического титрования дихромат-иона гидрохиноном лежит окислительно-восстановительная реакция



Для индикации конечной точки титрования используют зависимость силы тока окисления гидрохинона от его концентрации при потенциале графитового электрода 0,8 — 1,0 В. В этих условиях ион  $Cr_2O_7^{2-}$  электронеактивен, поэтому пока он не оттитрован, ток, протекающий через ячейку, постоянен и близок к нулю. При появлении избытка титранта через ячейку начинает протекать ток, пропорциональный его концентрации.

### Реагенты и аппаратура

Гидрохинон, 0,0050 М стандартный раствор.

Серная кислота, 2 М раствор.

**Установка для титрования.**

**Ячейка с графитовым индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.**

**Выполнение определения.** 1) *Проверка выполнения линейной зависимости тока окисления гидрохинона от его концентрации при потенциале титрования 0,9 В.*

В стаканчик для титрования помещают 20 — 30 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (электроды должны быть погружены в раствор и не должны попадать в воронку, образующуюся при вращении стакана). *Осторожно* полируют фильтровальной бумагой торец графитового электрода, вынув электрод из держателя. Поверхность электрода надо зачищать перед каждым титрованием.

Подсоединяют электроды к установке для титрования, устанавливают на индикаторном электроде потенциал +0,9 В. Вымытую бюретку ополаскивают раствором гидрохинона, заполняют раствором гидрохинона и укрепляют в штативе так, чтобы ее носик не касался стенок стакана при вращении (*проверяют вручную!*) и гидрохинон не попадал на электроды.

Включают мотор, вращающий стакан, из бюретки добавляют раствор гидрохинона порциями по 0,10 мл и фиксируют показания гальванометра через 30 — 60 с после добавления каждой порции гидрохинона.

По полученным данным строят график в координатах  $I_a - V_{\text{гидрохинон}}$  и убеждаются в наличии линейной зависимости.

2) *Титрование иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .* Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Аликвоту 20,00 мл помещают в стакан для титрования. Полируют торец графитового электрода фильтровальной бумагой, вынув электрод из держателя.

Поместив электрод на место, титруют  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  раствором гидрохинона, прибавляя его порциями по 0,10 мл из микробюретки или по 5 капель из обычной бюретки. В последнем случае дополнительно определяют объем капли. Через 30 — 60 с после добавления очередной порции титранта фиксируют показания гальванометра. После начала возрастания тока при появлении избытка титранта достаточно добавить еще 3 — 4 порции его. Строят кривую титрования в координатах  $I_a - V_{\text{гидрохинон}}$ .

Найдя по кривой титрования объем израсходованного титранта, рассчитывают содержание ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $m$ , г) в анализируемом растворе с учетом стехиометрии реакции титрования по формуле

$$m = M_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot V_{\text{КТТС}_{\text{гидрохинон}}} V_{\text{н}} / (3 \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000),$$

где  $M_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$  — молярная масса иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ;  $V_{\text{КТТ}}$  — объем титранта в конечной точке титрования, мл;  $c_{\text{гидроксидон}}$  — концентрация титранта, М;  $V_x$  — объем колбы, мл;  $V_{\pi}$  — объем пипетки, мл.

## Работа 24

### Амперометрическое титрование никеля(II) раствором ЭДТА

В основе титрования лежит реакция образования устойчивого комплекса  $\text{Ni(II)}$  с ЭДТА ( $\beta = 4,2 \cdot 10^{18}$ ). В ацетатном буферном растворе с рН 4,0 — 4,5 ( $\beta' = \beta \alpha_{Y^{4-}} = 4,2 \cdot 10^{18} \cdot 3,6 \cdot 10^{-9} = 1,5 \cdot 10^{10}$ ) реакция протекает достаточно быстро и поэтому возможно прямое титрование. В условиях титрования  $\text{Ni(II)}$  электронеактивен, поэтому до достижения конечной точки титрования через ячейку протекает лишь небольшой остаточный ток. Конец титрования устанавливают по возрастанию тока окисления ЭДТА при добавлении избытка титранта.

#### Реагенты и аппаратура

ЭДТА, 0,0050 М стандартный раствор.

Ацетатный буферный раствор с рН 4,0 — 4,5.

Установка для титрования.

Ячейка с графитовым индикаторным электродом и хлордсеребряным электродом сравнения.

Выполнение определения. 1) *Проверка выполнения линейной зависимости тока окисления ЭДТА от его концентрации при потенциале титрования 1,0 — 1,2 В.* В стаканчик для титрования помещают 20 — 30 мл ацетатного буферного раствора (электроды должны быть погружены в раствор и не должны попадать в воронку, образующуюся при вращении стакана).

Вынув графитовый электрод из держателя, *осторожно* полируют его торец фильтровальной бумагой. *Не забудьте это сделать и перед титрованием  $\text{Ni(II)}$ !*

Подсоединяют электроды к установке для титрования, устанавливают на графитовом электроде потенциал 1,0 — 1,2 В. Вымытую бюретку ополаскивают и заполняют раствором ЭДТА, укрепляют бюретку так, чтобы ее носик не касался при вращении стенок стакана (*проверяют вручную!*) и титрант попадал прямо в раствор в стакане, а не на его стенки и не на электроды.

Включают мотор, вращающий стакан, из бюретки прибавляют раствор ЭДТА порциями по 0,1 мл и через 30 — 60 с после добавления каждой порции титранта фиксируют показания гальванометра.

По полученным данным строят график в координатах  $I_a - V_{\text{ЭДТА}}$  и убеждаются в наличии линейной зависимости.

2) *Титрование никеля(II)*. Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки ацетатным буферным раствором. Аликвоту 20,00 мл помещают в стаканчик для титрования и титруют раствором ЭДТА, прибавляя титрант из бюретки порциями по 0,50 мл или по 5 капель. В последнем случае дополнительно определяют объем капли. Показания гальванометра фиксируют через 30 — 60 с после добавления каждой порции титранта. С начала возрастания тока при добавлении избытка титранта достаточно добавить еще 3 — 4 порции его. Строят кривую титрования в координатах  $I_a - V_{\text{ЭДТА}}$ .

Найдя по кривой титрования объем израсходованного титранта, рассчитывают содержание никеля ( $m$ , г) в анализируемом растворе по формуле

$$m = M_{\text{Ni}} V_{\text{ЭДТА}} c_{\text{ЭДТА}} V_x / (V_n \cdot 1000),$$

где  $M_{\text{Ni}}$  — атомная масса Ni;  $V_{\text{ЭДТА}}$  — объем титранта, ЭДТА;  $c_{\text{ЭДТА}}$  — концентрация титранта;  $V_x$  — объем колбы, мл;  $V_n$  — объем пипетки, мл.

## Глава 7

# ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение. Регистрируя испускание, поглощение или рассеяние электромагнитных волн анализируемой системой, получают совокупность сигналов, характеризующих ее качественный и количественный состав. Спектроскопические методы анализа позволяют получать и исследовать сигналы в различных областях спектра электромагнитных волн — от коротких рентгеновских до длинных радиоволн. Для аналитических целей наибольшее значение имеют спектроскопические методы, оперирующие с излучением оптического диапазона шкалы электромагнитных волн. Эти методы обычно делят на оптическую атомную и оптическую молекулярную спектроскопию. В данном разделе будут рассмотрены атомные и молекулярные оптические спектроскопические методы анализа, связанные с испусканием и поглощением электромагнитного излучения.

## 7.1. ПРИНЦИПЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Современная спектроскопия базируется на квантовой теории, согласно которой частица вещества (атом, молекула) может находиться только в определенных стационарных состояниях, которым отвечает некоторая дискретная последовательность энергии (энергетических уровней). Состояние с минимальной энергией называют основным, а все остальные состояния — возбужденными. Переход частицы из одного стационарного состояния в другое сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения — фотона. Не все мыслимые для частицы переходы осуществляются. Часть их запрещена так называемыми правилами отбора. На рис. 7.1 представлена схема переходов между различными состояниями частицы. Горизонтальные линии соответствуют уровням энергии различных состояний:  $E_0$  — уровень энергии основного состояния;  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  — уровни возбужденных состояний в порядке возрастания их энергии. Стрелки, направленные вниз, соответствуют испусканию, а стрелки, направленные вверх — поглощению фотона.

Каждому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия определенной частоты (длины волны) и интенсивности. Частота и длина волны спектральной линии определяются выражением:

$$E_i - E_j = h\nu_{ij} = hc/\lambda_{ij}, \quad (7.1)$$

где  $E_i$  и  $E_j$  — энергии исходного и конечного состояний частицы, соответственно;  $h$  — постоянная Планка;  $\nu_{ij}$  — частота;  $\lambda_{ij}$  — длина волны;  $c$  — скорость света.

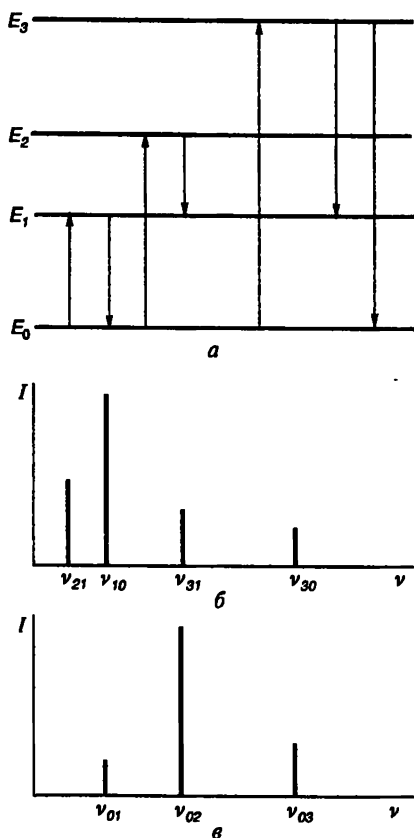


Рис. 7.1. Переходы между энергетическими уровнями частицы (а) и спектры ее испускания (б) и поглощения (в)



В спектроскопии вместо частоты  $\nu$  используют волновое число  $\tilde{\nu}=1/\lambda$ , также называемое частотой (тильда над  $\nu$  обычно опускается). Волновое число принято измерять в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ), а длину волны в нанометрах (нм).

Интенсивность спектральной линии  $I(\nu_j)$  определяется количеством лучистой энергии с частотой  $\nu_j$ , испускаемой или поглощаемой частицей в единицу времени.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее *спектр*. Если спектр обусловлен переходами, при которых  $E_i > E_j$ , то его называют спектром испускания. Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называют эмиссионными. Спектры испускания нетермически возбужденных частиц (например, квантами электромагнитного излучения, электрическим полем, потоком электронов и т. д.) принято называть спектрами люминесценции. Последние разделяют на спектры флуоресценции и фосфоресценции. Быстрое спонтанное (самопроизвольное) испускание фотонов возбужденной частицей вызывает появление спектра флуоресценции, а замедленное — спектра фосфоресценции. Спектры флуоресценции наблюдаются как у атомов, так и у молекул. Спектры фосфоресценции характерны для молекул. Спектр поглощения, или абсорбционный спектр, возникает в случае переходов, у которых  $E_i < E_j$ . На рис. 7.1 помимо энергетических уровней частицы и переходов между ними схематически представлен вид спектров испускания и поглощения, отвечающих этим переходам.

Линии, возникающие в результате переходов в основное или из основного состояния, и соответствующие переходы называют *резонансными*.

В зависимости от расстояния между комбинирующими уровнями  $E_i$  и  $E_j$  спектральная линия может попасть в любую область шкалы электромагнитных волн. Спектры, расположенные в оптическом диапазоне шкалы электромагнитных волн, называют оптическими. Оптический диапазон обычно подразделяют на ультрафиолетовую (УФ), видимую и инфракрасную (ИК) спектральные области. В свою очередь УФ область делится на дальнюю, или вакуумную, и ближнюю, а ИК область — на ближнюю, среднюю, или фундаментальную, и дальнюю зоны. В табл. 7.1 указаны границы этих областей и зон в единицах частот и длин волн. В каждой области оптического диапазона пользуются своими, наиболее удобными для измерения единицами. В ИК области пользуются исключительно единицами частот. В УФ и видимой областях обычно используют единицы длин волн.

*Спектры атомов* в УФ, видимой и ближней ИК областях возникают при переходах внешних (валентных) электронов из одних энергетических состояний в другие и в целом удовлет-

ворительно описываются схемой, приведенной на рис. 7.1. Отличительной особенностью атомных спектров является их линейчатая структура. Спектры атомов состоят из большого числа дискретных спектральных линий, объединяемых в отдельные спектральные серии. Положение линий в пределах каждой серии подчиняется определенным закономерностям, характерным для атомов каждого элемента. Исследуя атомные спектры образца, можно установить наличие в нем тех или иных химических элементов.

Таблица 7.1. Оптический диапазон шкалы электромагнитных волн

Спектральная область	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\lambda$ , нм
УФ		
вакуумная (дальняя)	$1 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^4$	10 — 200
ближняя	$5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$	200 — 400
Видимая	$2,5 \cdot 10^4 - 1,33 \cdot 10^4$	400 — 750
ИК		
ближняя	$1,33 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^3$	750 — $2,5 \cdot 10^3$
средняя		
(фундаментальная)	$4 \cdot 10^3 - 200$	$2,5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$
дальняя	200 — 10	$5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$

Спектры молекул значительно сложнее спектров атомов, поскольку обусловлены не только электронными переходами, но и колебаниями атомных ядер в молекуле, а также вращательным движением самой молекулы как целого. Приближенно энергию молекулы  $E$  можно представить в виде суммы электронной  $E_e$ , колебательной  $E_v$  и вращательной  $E_r$  энергий:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (7.2)$$

По порядку величин эти виды энергии различаются весьма существенно:  $E_e \gg E_v \gg E_r$ . Качественная схема энергетических уровней двухатомной молекулы приведена на рис. 7.2. Для простоты на ней изображены лишь два электронных уровня, а также относящиеся к ним колебательные и вращательные уровни.

При изменении вращательной энергии молекулы возникает линейчатый вращательный спектр, наблюдаемый в микроволновой и дальней ИК областях спектра ( $0,03 - 30 \text{ см}^{-1}$ ).

Изменение колебательной энергии молекулы обычно сопровождается изменением ее вращательной энергии. В результате вместо чисто колебательных переходов у молекулы наблюдаются колебательно-вращательные переходы. Соответствующий спектр состоит из большого числа близко расположенных друг к другу

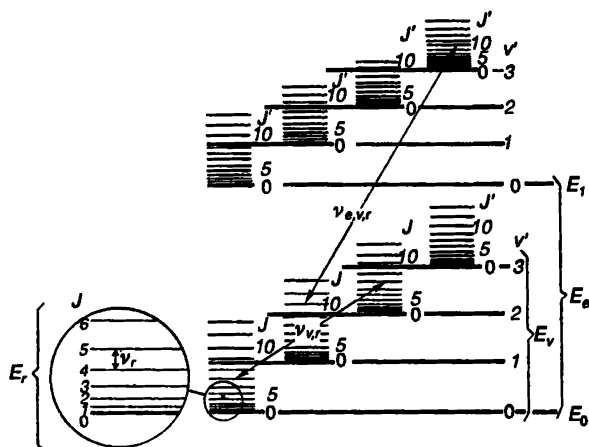


Рис. 7.2. Схема энергетических уровней двухатомной молекулы:

$E_e$  — уровни электронной энергии;  $E_v$  — уровни колебательной энергии;  $E_r$  — уровни вращательной энергии;  $\nu_e, \nu_r$  — переходы, соответствующие электронно-колебательно-вращательному спектру;  $\nu, \nu_r$  — переходы, соответствующие колебательно-вращательному спектру;  $\nu_r$  — переходы, соответствующие вращательному спектру

линий, которые группируются в отдельные полосы, наблюдаемые в средней и дальней ИК области ( $30 - 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ).

При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии и вместо электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы. Поскольку их число весьма велико, то электронно-колебательно-вращательный спектр, обычно называемый электронным, принимает вид широких перекрывающихся полос в УФ, видимой и ближней ИК областях.

Молекулярные спектры чрезвычайно специфичны и широко применяются для идентификации веществ и исследования их структуры.

Контур спектральной полосы может быть гладким колоколообразным или обнаруживать тонкую структуру. Обычно полосу характеризуют тремя параметрами (рис. 7.3): частотой  $\nu_{\text{max}}$  (длиной волны  $\lambda_{\text{max}}$ ); значением максимальной интенсивности (пиковой интенсивности)  $I_{\text{max}}$ ; шириной  $\Delta\nu$  ( $\Delta\lambda$ ). Ширина полос в колебательно-вращательном спектре может достигать нескольких десятков обратных сантиметров, а в электронном спектре — нескольких тысяч обратных сантиметров.

Важной характеристикой спектральной линии является интенсивность. Поскольку вещество состоит из множества одинаковых частиц, способных испускать или поглощать фотоны, то, очевидно, что интенсивность линий в спектрах веществ будет зависеть

от заселенностей исходных уровней (т. е. числа частиц вещества, находящихся в состоянии, с которого совершается переход), а также от вероятностей соответствующих переходов.

Интенсивность линии в спектре испускания определяется выражением:

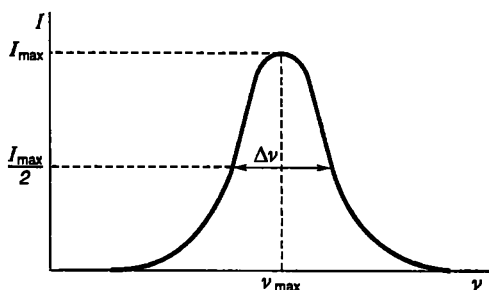


Рис. 7.3. Основные характеристики спектральной полосы

$$I_e(\nu_{io}) = h\nu_{io} A_{io} N_i, \quad (7.3)$$

где  $\nu_{io}$  — частота эмиссионной линии, отвечающая переходу из возбужденного в основное состояние;  $A_{io}$  — вероятность спонтанного испускания (т. е. число фотонов, испускаемых возбужденной частицей в единицу времени) или коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания;  $N_i$  — концентрация возбужденных частиц (т. е. заселенность возбужденного уровня  $E_i$ ).

В такой записи интенсивность спектральной линии соответствует энергии, испускаемой возбужденными частицами в единице объема в единицу времени.

Для получения спектра испускания частицы вещества необходимо предварительно перевести в возбужденное состояние. Применяют различные способы возбуждения — оптические, термические, электрические и др. Если условия возбуждения стабилизированы, то концентрация возбужденных частиц пропорциональна содержанию вещества  $c$  в образце и уравнение (7.3) преобразуется к виду:

$$I_e(\nu_{io}) = ac, \quad (7.4)$$

где  $a$  — константа.

Таким образом, измеряя интенсивность линий в спектре испускания образца, можно определить содержание того или иного вещества в нем.

На практике регистрацию эмиссионных спектров осуществляют фотографическим или фотоэлектрическим способом. При фотографической регистрации спектров мерой интенсивности служит степень почернения фотозмульсии, а при фотоэлектрической — величина электрического сигнала.

В отличие от спектров испускания, обусловленных спонтанными переходами, спектры поглощения вызваны вынужденными

переходами, происходящими под воздействием излучения от внешнего источника. Поэтому интенсивность линий в спектрах поглощения зависит не только от числа поглощающих частиц и вероятности поглощения, но и от числа фотонов, испускаемых внешним источником и взаимодействующих с частицами. Для интенсивности линии в спектре поглощения справедливо выражение:

$$I_a(\nu_{0j}) = h\nu_{0j} B_{0j} N_0 \rho(\nu_{0j}), \quad (7.5)$$

где  $\nu_{0j}$  — частота абсорбционной линии, отвечающей переходу из основного в возбужденное состояние;  $B_{0j}$  — коэффициент Эйнштейна для вынужденного перехода с поглощением;  $N_0$  — концентрация поглощающих частиц (т. е. заселенность основного уровня  $E_0$ );  $\rho(\nu_{0j}) = h\nu_{0j} n(\nu_{0j})$  — плотность мощности поглощаемого излучения;  $n(\nu_{0j})$  — число поглощаемых фотонов в единице объема в единицу времени.

В такой записи интенсивность абсорбционной спектральной линии соответствует энергии, поглощаемой частицами в единице объема в единицу времени. Произведение  $B_{0j} \rho(\nu_{0j})$  характеризует вероятность перехода с поглощением.

На практике спектры поглощения регистрируют, сравнивая мощности падающих на слой вещества и выходящих из него монохроматических лучистых потоков (рис. 7.4). Количественно ослабление мощности монохроматического светового потока, вызванное поглощением частицами вещества лучистой энергии, описывается выражением:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot 10^{-\alpha(\nu)l}, \quad (7.6)$$

где  $\Phi_0(\nu)$  — мощность монохроматического потока излучения с частотой  $\nu$ , падающего на слой вещества толщиной  $l$ ;  $\Phi(\nu)$  — мощность монохроматического потока излучения, вышедшего из слоя вещества;  $\alpha(\nu)$  — коэффициент линейного поглощения.

Из выражения (7.6) следует, что степень ослабления мощности светового потока будет тем больше, чем больше коэффициент  $\alpha(\nu)$ . Последний связан с интенсивностью линии в спектре поглощения соотношением:

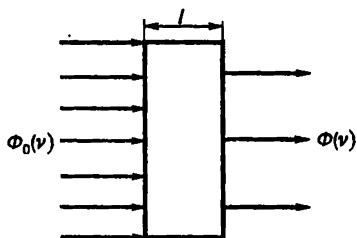


Рис. 7.4. Поглощение монохроматического светового потока слоем вещества

$$\alpha(\nu) = I_a(\nu)/c\rho(\nu), \quad (7.7)$$

где  $c$  — скорость света.

Однако при регистрации спектров поглощения обычно измеряют не  $\alpha(\nu)$ , а оптическую плотность

$$A = \lg [\Phi_0(\nu)/\Phi(\nu)] \quad (7.8)$$

или пропускание

$$T = \Phi(\nu)/\Phi_0(\nu). \quad (7.9)$$

Величины  $A$  и  $T$  наряду с коэффициентом  $\alpha(\nu)$  служат в качестве меры интенсивности линии в спектре поглощения.

В то же время коэффициент линейного поглощения пропорционален концентрации  $c$  поглощающего вещества:

$$\alpha(\nu) = k(\nu)c, \quad (7.10)$$

где  $k(\nu)$  — коэффициент поглощения вещества.

Подставляя (7.10) в (7.6), получаем выражение основного закона светопоглощения:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot 10^{-k(\nu)lc}. \quad (7.11)$$

Из результатов измерения оптической плотности или пропускания образца нетрудно рассчитать концентрацию вещества в нем по формуле:

$$A = -\lg T = k(\nu)lc. \quad (7.12)$$

Формулы (7.4) и (7.12) получены для линейчатых спектров. Однако спектры молекул, наблюдаемые в оптическом диапазоне шкалы электромагнитных волн, являются полосатыми. Поскольку спектральные полосы состоят из большого числа тесно расположенных спектральных линий, для которых справедливы соотношения (7.3) и (7.5), то, очевидно, что между пиковой интенсивностью полос в спектрах испускания и поглощения и концентрацией вещества в образце также имеют место зависимости, подобные (7.4) и (7.12).

## 7.2. ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Спектральные приборы и их основные характеристики. Для проведения анализа по спектрам испускания или поглощения используют спектральные приборы. Их основное назначение —

выделение из излучения источника монохроматических составляющих.

Наиболее распространены приборы с пространственным разделением частот (длин волн) — так называемые дисперсионные спектральные приборы, основным элементом которых является диспергирующее устройство — призма или дифракционная решетка. Их подразделяют на монохроматоры, выделяющие из светового потока сложного спектрального состава только один интервал частот (для регистрации всего спектра в этом случае необходимо последовательно просканировать всю рабочую область частот), и полихроматоры, выделяющие несколько таких интервалов либо обеспечивающие одновременную регистрацию всего спектра или его части. Последний способ регистрации (на фотопластинку или фотопленку) используют в спектрографах.

Важнейшими параметрами, характеризующими аналитические возможности и класс дисперсионных спектральных приборов, являются спектральный диапазон, дисперсия, ширина спектральной полосы пропускания и светосила. С определениями этих параметров и их типичными величинами можно ознакомиться в специальной литературе.

В бездисперсионных спектральных приборах монохроматизация излучения осуществляется с помощью светофильтров. Основные характеристики светофильтра — длина волны максимального пропускания, ширина полосы пропускания, величина максимального пропускания. Как правило, у светофильтров степень монохроматизации излучения значительно ниже, чем у призм или дифракционных решеток. К бездисперсионным приборам относится также интерферометр Майкельсона, использующий не пространственное, а временное разделение частот и преобразующий излучение источника в интерферограмму. Для последующего преобразования интерферограммы в спектр (преобразование Фурье) необходимо использование ЭВМ.

**Приемники излучения.** Регистрация монохроматических лучистых потоков (и интерферограмм) осуществляется с помощью приемников излучения, преобразующих электромагнитную энергию в другие виды энергии (чаще всего — в электрическую), более удобные для измерения. В спектральных приборах используют тепловые, фотоэлектронные и фотохимические приемники излучения.

Тепловые приемники (термоэлементы, болометры, оптико-акустические приемники) реагируют на количество электромагнитной энергии, затраченной на нагревание приемного элемента. Их используют главным образом в средней и дальней областях ИК-спектра.

Фотоэлектронные (фотоэлектрические) приемники (фотоэлементы, фотоумножители, фоторезисторы, фотодиоды) используют явление внешнего или внутреннего фотоэффекта. Фотоэлектронный приемник включают в электрическую цепь. При освещении такого приемника в силу явления фотоэффекта ток в цепи возрастает пропорционально величине электромагнитной энергии, падающей на приемник. Фотоэлектронные приемники являются наиболее распространенным типом приемников для УФ, видимой и ближней ИК областей спектра.

К фотохимическим приемникам излучения относится фотоэмульсия — один из наиболее старых приемников излучения. Фотоэмульсия содержит мельчайшие кристаллы галогенидов серебра, которые под действием излучения частично восстанавливаются до металлического серебра. После химической обработки (проявления и последующего фиксирования) экспонированной (подвергнутой воздействию света) эмульсии фотографическое изображение становится видимым. Количество серебра, выделившегося под действием излучения, можно охарактеризовать в виде величины почернения:

$$S = \lg(\Phi_0/\Phi),$$

где  $\Phi_0$  и  $\Phi$  — мощности световых потоков одного и того же источника света, пропускаемых через незасвеченный и засвеченный участки фотоэмульсии.

Фотографическая регистрация спектров используется в приборах для атомно-эмиссионного анализа — спектрографах.

Весьма чувствительным приемником видимого излучения является глаз человека. Однако он обладает различной чувствительностью к излучению разных длин волн. Для зеленого света с длиной волны  $\sim 555$  нм чувствительность максимальна (при этой длине волны глаз, адаптированный к темноте, способен зарегистрировать световой поток, соответствующий нескольким десяткам фотонов в секунду). Визуальная регистрация спектров используется в приборах для атомно-эмиссионного анализа — спектроскопах, стилоскопах.

Приборы для эмиссионного, абсорбционного и люминесцентного анализа. Принципиальные схемы приборов для эмиссионного, абсорбционного и люминесцентного анализа приведены на рис. 7.5. Приборы для абсорбционного анализа содержат внешний источник излучения, а в приборах для эмиссионного анализа источником излучения является сама проба. Приборы для люминесцентного анализа представляют собой как бы комбинацию приборов для абсорбционного и эмиссионного анализа.

В абсорбционной спектроскопии важнейшим фактором является степень монохроматичности (спектральная ширина) светово-



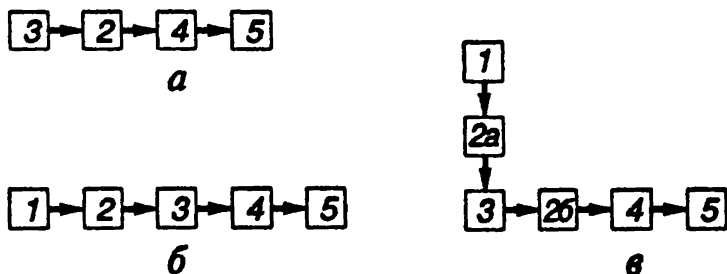


Рис. 7.5. Схемы приборов для эмиссионного (а), абсорбционного (б) и люминесцентного (в) анализа:

1 — внешний источник излучения; 2 — спектральный прибор (а — первичный, б — вторичный); 3 — образец; 4 — приемник излучения; 5 — регистрирующее устройство

го потока. Она должна быть тем выше, чем меньше спектральная ширина соответствующих линий (полос) поглощения. В молекулярной абсорбционной спектроскопии обычно используют источники непрерывного спектра в сочетании с монохроматором или светофильтром, обеспечивающие спектральную ширину от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Для атомной абсорбционной спектроскопии такая степень монохроматичности недостаточна. Там обычно используют источники линейчатого спектра (также в сочетании с монохроматором) — лампы с полым катодом или безэлектродные разрядные лампы. При этом спектральная ширина испускаемого света может достигать сотых долей нанометра.

В люминесцентной спектроскопии важнейшее требование к источникам внешнего излучения — высокая мощность. Поэтому для молекулярного и атомного люминесцентного анализа часто используют мощные лампы накаливания, ксеноновые газоразрядные лампы, а в атомной спектроскопии, кроме того, высокоинтенсивные лампы с полым катодом, безэлектродные газоразрядные лампы, лазеры.

В приборах для регистрации молекулярных спектров (абсорбционных и люминесцентных) образцы помещают в сосуды с прозрачными плоскими стенками — параллельными (абсорбционная спектроскопия) или перпендикулярными (люминесцентная спектроскопия). Такие сосуды называют кюветами. Для регистрации атомных спектров (эмиссионных, абсорбционных, люминесцентных) образцы помещают (или непрерывно подают) в источник высокой температуры — атомизатор. Основное назначение атомизатора — перевести образец в состояние атомного пара. Кроме того, в эмиссионной спектроскопии атомизатор слу-

жит также и источником возбуждения свободных атомов вещества пробы. Различные конструкции источников атомизации и возбуждения кратко рассмотрены в § 7.3.1.

### 7.3. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ

Методы спектроскопии, основанные на исследовании и использовании спектров электромагнитного излучения, поглощения или переизлучения атомов, ионов (реже молекул, находящихся в газовой фазе при высокой температуре) вещества в УФ ( $\lambda = 200 - 400$  нм) или видимой ( $\lambda = 400 - 750$  нм), иногда ближней ИК областях спектра, называются методами оптической атомной спектроскопии. Их можно разделить на три группы: атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная и атомно-флуоресцентная спектрометрия, в основе которых лежат, соответственно, процессы испускания, поглощения и переизлучения фотонов. В дальнейшем будут рассмотрены только первые две группы методов.

#### 7.3.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Теоретические основы спектроскопических методов анализа базируются на учении о строении атомов (квантовая механика) и основных законах оптики. Эти основы, а также общие принципы устройства спектральной аппаратуры изложены в § 7.2. Здесь мы лишь кратко рассмотрим некоторые специфические особенности, характерные для методов атомной спектроскопии в УФ и видимой областях спектра.

Законы испускания и поглощения электромагнитного излучения атомами. Для наблюдения и регистрации оптических атомных спектров пробу необходимо перевести в атомарное состояние (атомизировать), а для наблюдения спектров испускания, кроме того, и возбудить полученные атомы. Оба эти процесса осуществляются в устройстве, называемом атомизатором. Если условия атомизации пробы и возбуждения атомов постоянны и не осложнены посторонними физико-химическими и оптическими явлениями, то интенсивность линии  $I_\epsilon$  в атомном спектре испускания пропорциональна содержанию вещества  $c$  в образце:

$$I_\epsilon = ac. \quad (7.13)$$

При наличии оптических или физико-химических помех зависимость (7.13) может нарушаться. Важнейшей оптической помехой в атомно-эмиссионной спектроскопии является самопогло-

щение — частичное поглощение фотонов, испущенных возбужденными атомами пробы, невозбужденными атомами того же элемента. При наличии самопоглощения зависимость  $I_e$  от  $c$  удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением Ломакина — Шейбе

$$I_e = ac^b \quad (7.14)$$

или, в билогарифмической форме,

$$\lg I_e = \lg a + b \lg c. \quad (7.15)$$

Уравнения (7.13) (при отсутствии самопоглощения) и (7.14), (7.15) (при наличии самопоглощения) используют для градуировки и определения элементов в атомно-эмиссионной спектроскопии.

Основными физико-химическими помехами в атомно-эмиссионной спектроскопии являются образование труднодиссоциирующих соединений с участием определяемого элемента, а также ионизация его атомов. Для устранения таких помех обычно используют введение в пробу специальных добавок — спектроскопических буферов (модификаторов матрицы), подавляющих нежелательные процессы, и оптимизацию температурного режима работы атомизатора. Для уменьшения систематических погрешностей, вызванных физико-химическими помехами, в оптической атомной спектроскопии очень эффективно использование специального способа градуировки, называемого методом добавок (с. 190).

Теоретической основой атомно-абсорбционной спектроскопии служит основной закон светопоглощения, связывающий оптическую плотность атомного пара  $A$  с концентрацией определяемого элемента  $c$ :

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi} = klc. \quad (7.16)$$

Это уравнение используется для градуировки. Однако, как и в атомно-эмиссионной спектроскопии, в атомно-абсорбционном методе эта фундаментальная теоретическая зависимость может нарушаться. Основными причинами отклонения зависимости  $A$  —  $c$  от линейности служат аппаратные ограничения (недостаточная монохроматичность и влияние рассеянного света источника излучения, неоднородность атомного пара в атомизаторе) и побочные физико-химические процессы (последние имеют ту же природу, что и в атомно-эмиссионном методе; для борьбы с ними используют те же приемы). Для современных атом-

но-абсорбционных спектрометров линейность зависимости  $A$  —  $c$  обычно соблюдается в диапазоне 0,4 — 1,2 единиц оптической плотности  $A$ .

Подчеркнем, что все константы, входящие в уравнения (7.13), (7.15) и (7.16), сильно зависят от условий анализа и режима работы прибора, а во многих случаях и от физического состояния пробы. Поэтому в атомно-спектроскопических методах анализа необходимо как можно более строго контролировать условия на всем протяжении эксперимента, включающего построение градуировочной зависимости и измерение аналитического сигнала пробы.

**Способы и оптимизация условий атомизации пробы и возбуждения атомов.** Для атомизации пробы (а в атомно-эмиссионной спектроскопии, кроме того, и для возбуждения атомов) используют источник высокой температуры — атомизатор. Наиболее употребительны пламенные и электротермические атомизаторы (очень перспективный, но весьма дорогостоящий метод атомизации с использованием индуктивно связанной плазмы мы здесь рассматривать не будем).

Пламенный атомизатор конструктивно выполнен в виде горелки, в которую подают компоненты горючей смеси — горючий газ и окислитель. В качестве горючего газа используют светильный газ (метан, пропан), ацетилен, водород; в качестве окислителя — воздух,  $N_2O$  или  $O_2$ . Рабочая температура пламенного атомизатора зависит от природы горючей смеси и, до некоторой степени, соотношения количеств ее компонентов и составляет от 1000 до 3000 °С.

Электротермические атомизаторы, применяемые в атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, имеют различную конструкцию. В атомно-эмиссионной спектроскопии это генераторы дугового и искрового разряда; позволяющие достичь температур в диапазонах, соответственно, 3000 — 7000 и 10000 — 15000 °С. Часто используют универсальные генераторы, позволяющие генерировать как дуговой, так и искровой разряд. В атомно-абсорбционной спектроскопии электротермическими атомизаторами служат электрические печи различных конструкций, чаще всего — в форме графитовой трубочки, нагреваемой электрическим током. Рабочие температуры таких атомизаторов не превышают 3000 °С, т. е. лежат в том же диапазоне, что и для пламенных атомизаторов.

Оптимизация условий атомизации (и возбуждения, в случае атомно-эмиссионной спектроскопии) включает в себя выбор типа атомизатора, его рабочей температуры, условий наблюдения и регистрации спектров, а также, при необходимости, использование спектроскопических буферов (модификаторов матрицы).

Выбор конкретного типа атомизатора зависит, главным образом, от необходимой температуры атомизации (определяемой, в свою очередь, химической природой определяемого элемента) и агрегатного состояния пробы.

Пламенные атомизаторы наиболее удобны для анализа растворов, которые распыляют в пламя горелки в виде аэрозоля из форсунки. Температура пламен достаточна для атомизации большинства элементов, но часто недостаточна для их возбуждения. Поэтому пламенные атомизаторы широко применяют в атомно-абсорбционной спектроскопии, а в атомно-эмиссионной, главным образом, для определения наиболее легко возбудимых элементов, таких, как щелочные и некоторые щелочноземельные металлы.

Для определения большинства элементов атомно-эмиссионным методом используют электротермические атомизаторы (дуговой или искровой разряд), обладающие более высокой температурой, чем пламена. Они особенно удобны для анализа твердых образцов, которые помещают в пространство между двумя электродами или — при анализе металлов и сплавов — непосредственно используют в качестве одного из электродов. Для качественного анализа предпочтительнее использовать дуговой разряд в силу большей простоты спектров и меньших пределов обнаружения по сравнению с искровым, для количественного — искровой разряд в силу его большей стабильности и, соответственно, более высокой воспроизводимости результатов. Для определения наиболее трудно атомизируемых и возбуждаемых элементов (например, многих неметаллов) необходимо использование только искрового разряда, дающего более высокую температуру, чем дуговой.

Электротермические атомизаторы — печи, применяемые в атомно-абсорбционном методе, имеют тот же диапазон рабочих температур, что и пламена. Большинство элементов можно определять атомно-абсорбционным методом как в пламенах, так и в печах. Однако при использовании электротермических атомизаторов пределы обнаружения, как правило, на несколько порядков ниже. Это связано, главным образом, с тем, что в электротермических атомизаторах эффективность атомизации значительно выше, чем в пламени, а количества пробы, используемые для анализа, значительно ниже.

Варьирование температуры атомизатора — потенциально очень эффективный способ оптимизации атомно-спектроскопических методик, поскольку степень атомизации и возбуждения элементов образца, а также глубина протекания побочных физико-химических процессов сильно зависят от температуры. Следует, однако, иметь в виду, что для многих типов атомизаторов

(пламен с заданным составом горючей смеси, дугового и искрового разряда) варьирование температуры возможно лишь в достаточно ограниченных пределах (например, путем регулирования соотношения горючий газ — окислитель или изменения тока разряда). Самым «гибким» температурным режимом обладают электротермические атомизаторы в атомно-абсорбционной спектроскопии, температуру которых можно плавно регулировать (и достаточно строго контролировать) в пределах от комнатной до 2700 — 3000 °С, изменяя ток нагрева печи.

Выбор рабочей температуры атомизатора зависит от характера побочных процессов, протекающих с атомами определяемого элемента в условиях анализа. Если основным побочным процессом является образование труднолетучих или труднодиссоциирующих соединений, температуру следует увеличивать, если ионизация — уменьшать. Природой протекающих побочных процессов необходимо руководствоваться и при выборе спектроскопических буферов (модификаторов матрицы). Так, для предотвращения образования труднодиссоциирующих соединений, в частности, оксидов (а также соединений с анионами кислородсодержащих кислот — фосфатов, сульфатов и др.) многих металлов — вводят «освобождающие» добавки — соединения элементов (например, Sr или La), образующих еще более прочные оксиды, сульфаты, фосфаты и др. и, таким образом, способствующих атомизации определяемого элемента. Для разложения устойчивых оксидов применяют и модификаторы-восстановители, например, аскорбиновую или лимонную кислоту. Для подавления помех, вызванных ионизацией, следует использовать «ионизационные буферы» — соединения легко ионизирующих щелочных металлов (Li, Na, K). Отметим, что ввиду крайней сложности процессов, протекающих в условиях атомизации, и немалых экспериментальных трудностей, связанных с их исследованием, детальный механизм действия многих успешно используемых на практике модификаторов матрицы до сих пор не выяснен.

### 7.3.2. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И МЕРАМ БЕЗОПАСНОСТИ

Перед выполнением практических работ необходимо:

- ознакомиться с инструкцией о мерах предосторожности и по технике безопасности при работе со спектральными приборами;

- ознакомиться с содержанием и последовательностью выполнения предложенной работы;

- ознакомиться с техническим описанием и правилами работы на спектральных приборах, необходимых для выполнения

предложенной работы (стилоскоп, спектрограф, пламенный фотометр, атомно-абсорбционный спектрометр);

— получить задание и подготовить серию необходимых для работы образцов сравнения;

— включить прибор в сеть и установить необходимые для работы параметры приборов.

При использовании спектрографического метода:

— установить необходимый режим работы генератора (дуговой или искровой), силу тока, емкость, индуктивность, ширину щели спектрографа. При установке ширины щели вращать барабан микрометрического винта осторожно, не проходя отметку 0,000;

— проверить надежность заземления спектрографа и генератора;

— не прикасаться при включенном генераторе к токонесущим частям установки: генератору, штативу для электродов;

— держатели электродов перемещать по высоте и по горизонтали с помощью юстировочного барабана;

— переключение электрической схемы, смену электродов осуществлять только после отключения прибора от сети.

При использовании пламенных спектральных методов — пламенной фотометрии или атомно-абсорбционного метода:

— установить давление газа и воздуха;

— проверить работу распылительной системы и зажечь горелку;

— промыть горелку и распылитель дистиллированной водой и приступить к измерениям;

— при переходе к работе с растворами меньшей концентрации определяемых элементов и к анализируемым растворам промыть горелку и распылительную систему дистиллированной водой;

— если в процессе работы по какой-либо причине погасло пламя, немедленно перекрыть вентиль «газ» и сообщить об этом лаборанту;

— по окончании работы после промывания распылителя и горелки дистиллированной водой в течение 10 — 15 мин перекрыть вентиль «газ», затем «воздух» и выключить прибор.

В лабораторный журнал следует записать:

— название метода и работы;

— название прибора, состав газа, давление газа и воздуха, длины волн (нм) линий определяемых элементов;

— величины концентраций и объемов стандартных растворов определяемых элементов, используемых при приготовлении образцов сравнения;

- концентрации определяемых элементов в образцах сравнения;
- результаты фотометрирования;
- результаты определения элементов, полученные графическим или расчетным методом.

### 7.3.3. ВИЗУАЛЬНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Для выполнения экспрессного качественного и полуколичественного анализа сплавов черных и цветных металлов, к точности которого не предъявляется высоких требований, применяют визуальный спектральный метод с использованием приборов, называемых стилоскопами. Данный метод позволяет оценивать малые содержания марганца, хрома, никеля, кобальта, титана, вольфрама, молибдена, углерода, серы, кремния и других элементов в сталях и сплавах.

Анализ с помощью стилоскопа заключается в следующем. Между анализируемым образцом и медным дисковым электродом зажигают электрическую дугу или искру. Ее излучение трехлинзовым осветителем направляется на диспергирующие призмы. Поворачивая постепенно призму, наблюдатель изучает в окуляр спектр анализируемого образца.

Обнаружение компонентов анализируемого образца и оценку их содержания проводят соответственно по наличию и интенсивности определенных линий в различных областях спектра (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Спектральные линии компонентов сталей и сплавов

Элемент	Линия	Длина волны, нм	Содержание элемента, %	Область спектра
Cr	Cr <sub>1</sub>	520,5	0,05 — 0,2	Зеленая Фиолетовая Фиолетовая
	Cr <sub>2</sub>	425,4	≥ 0,1	
	Cr <sub>3</sub>	435,2	3 — 20	
Mn	Mn <sub>1</sub>	482,4	0,15 — 1	Голубая Желтая
	Mn <sub>2</sub>	551,7	3 — 14	
Ni	Ni <sub>1</sub>	471,4	0,2 — 5	Голубая Зеленая
	Ni <sub>2</sub>	503,5	5 — 18	
Mo	Mo <sub>1</sub>	553,3	0,15 — 2	Желтая
W	W <sub>1</sub>	505,3	1 — 18	Зеленая Зеленая Желтая Голубая Голубая
	W <sub>2</sub>	505,5	1 — 18	
	W <sub>3</sub>	551,5	5 — 18	
	W <sub>4</sub>	466,0	1 — 5	
	W <sub>5</sub>	484,4	1 — 5	
Si	Si <sub>1</sub>	634,7	0,1 — 0,9	Красная



Спектральные линии элементов образца нельзя наблюдать изолированно, так как интенсивности линий зависят не только от их содержания в образце, но и от условий возбуждения спектра; кроме того, трудно судить об интенсивности отдельной линии, не сравнивая ее с какой-либо стандартной линией. Поэтому интенсивность спектральной линии оценивают путем сравнения ее с другими спектральными линиями, интенсивности которых приняты за условный стандарт. Таким образом, о содержании искомого элемента судят по отношению интенсивностей двух линий рассматриваемого участка спектра: линии определяемого элемента и линии сравнения, за которую принимается линия основы сплава (например, железа).

## Практические работы

### Работа 1

#### Наблюдение и изучение дугового спектра железа

При изучении спектра железа нетрудно заметить несколько характерных групп линий (рис. 7.6).

В фиолетовой области спектра от 425,0 до 433,7 нм наблюдаются около десяти довольно ярких линий, большинство из которых расположено на равных расстояниях друг от друга (например, три линии при 425,0; 426,0 и 427,2 нм). Сравнительно недалеко находятся еще три яркие линии: при 438,4; 440,4 и 441,5 нм.

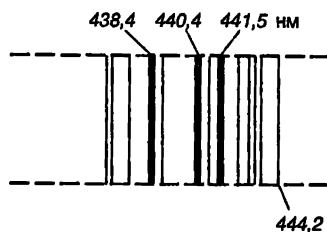
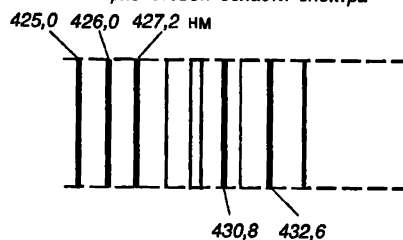
В голубой области от 450,0 до 460,0 нм наблюдаются три яркие линии при 452,5; 452,8 и 453,1 нм, которые четко выделяются на сравнительно бедном линиями участке спектра.

Между голубой и зеленой областями спектра обращают на себя внимание три двойные линии: при 487,0; 489,0 и 492,0 нм.

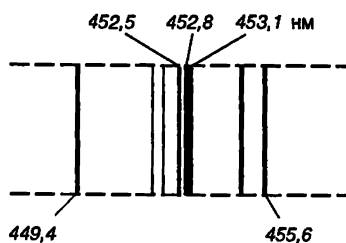
В желтой области спектра выделяются две группы из трех линий: при 549,7; 550,1; 550,7 нм и 557,0; 557,3 и 557,6 нм. В промежутках между этими линиями ярких линий нет.

Все указанные линии сравнительно легко обнаруживаются в спектре благодаря своему характерному расположению и позволяют идентифицировать линии в более сложных спектрах. Умение ориентироваться в спектре железа значительно облегчает выполнение и качественного и полуколичественного анализа.

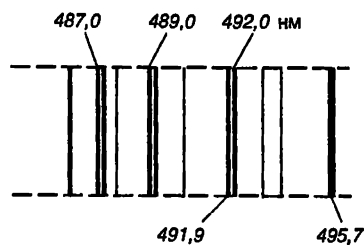
В фиолетовой области спектра



В голубой области спектра



Между голубой и зеленой областями спектра



В желтой области спектра

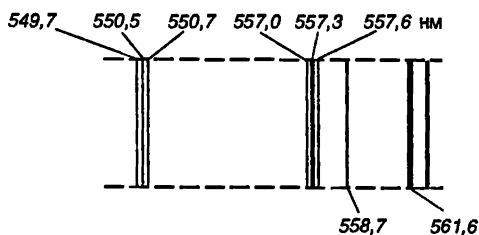


Рис. 7.6. Характерные участки дугового спектра железа

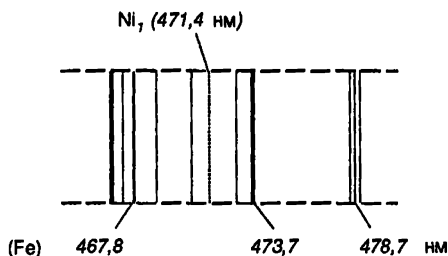
## Работа 2

### Обнаружение легирующих добавок в стали

Обнаружить в образцах стали такие легирующие добавки, как никель, молибден, вольфрам, можно по наличию в атомных спектрах этих элементов характерных линий, расположение которых относительно линий в спектре железа (элемента — основы стали) и соответствующие длины волн указаны на рис. 7.7.

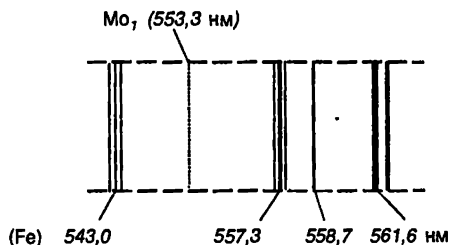
#### Обнаружение никеля

(в голубой области спектра)



#### Обнаружение молибдена

(в желтой области спектра)



#### Обнаружение вольфрама

(между голубой и зеленой областями спектра)

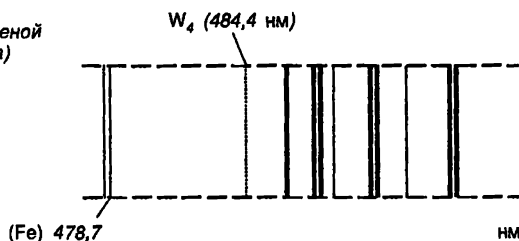


Рис. 7.7. Характерные линии в спектрах никеля, молибдена и вольфрама

## Работа 3

### Полуколичественное определение хрома и марганца в стали

Полуколичественный анализ образцов стали на содержание элементов с помощью стилоскопа основан на визуальной оценке яркости (интенсивности) спектральных линий элементов. Содержание элемента оценивают путем сравнения интенсивности его линии и спектральных линий основного компонента сплава (железа), интенсивности которых приняты за условный стандарт.

При определении хрома следует изучить фиолетовую область спектра и сравнить интенсивности линий хрома и железа при 425,4 и 424,7 нм соответственно (рис. 7.8). При равенстве их интенсивностей содержание хрома составляет 0,1%.

При определении марганца изучают голубую область спектра, в которой находятся линии железа при 485,9 (2Fe) и 478,6 нм (6Fe), а при наличии марганца — его линии при 482,3 (1Mn<sub>1</sub>) и 478,3 нм (5 Mn<sub>1</sub>). Сравнив интенсивности пар линий железа и марганца (рис. 7.9) и воспользовавшись данными табл. 7.3, делают вывод о содержании марганца в анализируемом образце:

Таблица 7.3. Спектроскопические признаки для оценки содержания марганца в стали

Содержание марганца в стали, %	Соотношение интенсивности линий марганца и железа	
≤ 0,15	1Mn <sub>1</sub> < 2Fe	5Mn <sub>1</sub> < 6Fe
0,2 — 0,5	1Mn <sub>1</sub> < 2Fe	5Mn <sub>1</sub> > 6Fe
0,5 — 0,7	1Mn <sub>1</sub> = 2Fe	5Mn <sub>1</sub> > 6Fe
≥ 1	1Mn <sub>1</sub> > 2Fe	5Mn <sub>1</sub> > 6Fe

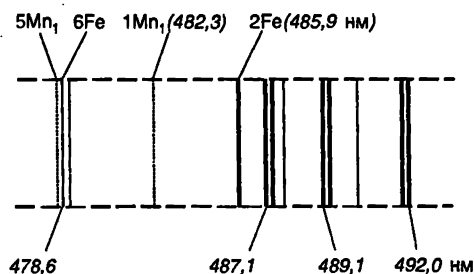
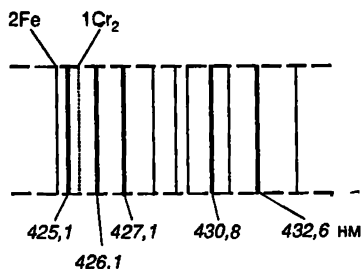


Рис. 7.8. Характерные линии железа и хрома в фиолетовой области спектра

Рис. 7.9. Характерные линии железа и марганца в голубой области спектра

## Практические работы

### Работа 4

#### Фотографирование и изучение дугового и искрового спектров железа

Спектр железа имеет большое число близко расположенных друг к другу линий. В видимой и УФ областях наблюдается ~4700 спектральных линий железа. Они хорошо изучены и играют роль опорных при определении положения неизвестных линий элементов в исследуемой области спектра пробы. Спектр железа широко используется в спектральном качественном анализе при идентификации линий и при измерении длин волн линий других элементов.

#### Аппаратура и материалы

Спектрограф средней дисперсии при работе в УФ области, спектрограф большой дисперсии при работе в видимой и ИК областях спектра.

Генераторы: дуги переменного тока, искрового разряда или универсальный.

Спектропроектор.

Электроды: стержни железа типа «Армко» и графитовые электроды марки ос.ч, заточенные на усеченный конус.

Фотографические пластинки спектральные.

Секундомер.

Проявитель.

Фиксаж.

Выполнение работы. 1) *Фотографирование спектра железа.* В фотокомнате заряжают кассету спектрографа фотопластинкой или фотопленкой так, чтобы сфотографировать область спектра 230,0 — 440,0 нм. В этой области находятся наиболее чувствительные линии многих элементов, которые могут быть обнаружены. Кассету закрепляют в спектрографе, открывают, зажигают электрическую дугу или искру, проверяют фокусировку и фотографируют три спектра железа с разными экспозициями. Экспозицию устанавливают в зависимости от используемых фотопластинок. При искровом возбуждении экспозицию увеличивают. По окончании фотографирования фотопластинку проявляют, фиксируют и высушивают.

2) *Изучение спектра железа.* Для расшифровки спектрограмм необходимо изучить спектр железа. Это осуществляют с

помощью специальных атласов дугового и искрового спектров железа. На них изображены участки спектра железа и указаны длины волн приведенных в нем линий.

Спектрограмму помещают на предметный стол спектропроектора эмульсией вверх. Фокусировкой объектива добиваются резкого изображения линий на экране. Изучение спектра железа удобнее начинать с коротковолновой области спектра, так как в ней число линий меньше, чем в длинноволновой области. Соответствующий планшет атласа дугового или искрового (в зависимости от источника возбуждения) спектра железа накладывают на экран спектропроектора так, чтобы линии железа в проекции спектра совпадали с линиями атласа. При использовании дугового источника легко запоминающейся является группа линий железа в области 240,44 — 241,33 нм, состоящая из шести линий. Используя соответствующие планшеты атласа, отождествляют и другие наиболее характерные группы линий в спектре железа. Рекомендуются зарисовать и запомнить следующие характерные группы линий в дуговом и искровом спектрах железа. Они приведены на рис. 7.10 и в табл. 7.4.

Таблица 7.4. Некоторые характерные группы линий в искровом спектре железа

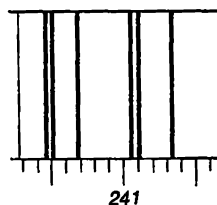
Длины волн линий в спектре железа, нм	Описание линий
240,44 — 241,33	Группа из семи линий
259,84 — 259,94	Две интенсивные наиболее чувствительные линии
285,18 — 285,83	Группа из пяти линий, четыре правые линии расположены близко друг к другу
294,44 — 295,39	Группа из пяти линий, вторая и пятая линии — дублеты, вторая и третья линии близко расположены и сливаются в одну
301,59 — 302,11	Группа из четырех линий, расположенных на одинаковом расстоянии, четвертая — более интенсивная, состоит из трех близко расположенных линий
321,05 — 322,77	Группа из восьми линий, первая, вторая и третья расположены на одинаковом расстоянии (третья и четвертая линии сливаются в одну), правее две более слабые линии, далее — еще две линии (седьмая и восьмая), восьмая — более интенсивная
329,79 — 330,72	Группа из четырех линий: вторая, третья и четвертая сливаются в одну интенсивную линию, в целом группа выглядит состоящей из двух линий
438,36 — 441,52	Группа из трех линий одинаковой интенсивности

В лабораторный журнал записывают: 1) название работы; 2) порядок и условия фотографирования спектров, название прибора; 3) приводят четкие рисунки изучаемых групп спектральных линий железа с указанием длин волн.

Длины волн  
линий в спек-  
ре железа, нм

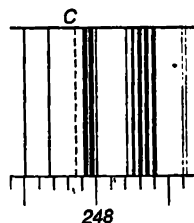
240,44 – 241,33

Группа из шести линий



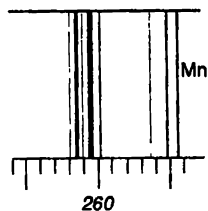
247,95 – 248,02

Группа из трех линий, расположенных  
правее линии углерода 247,86



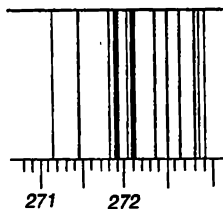
259,84 ; 259,96

Две интенсивные, приблизительно  
равной интенсивности линии



271,90 – 272,75

Группа из шести линий, левая  
самая интенсивная, третья – шестая  
одинаковой интенсивности и  
расположены на одинаковом  
расстоянии



286,25 – 286,93

Группа из семи линий, четвертая –  
седьмая расположены на  
одинаковом расстоянии

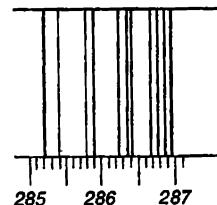
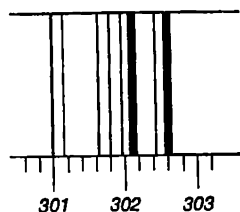


Рис. 7.10. Некоторые характерные группы линий  
в дуговом спектре железа

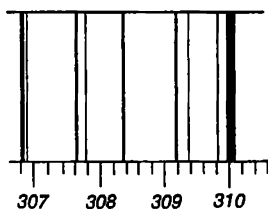
301,62–302,11

Группа из четырех линий, расположенных на одинаковом расстоянии; четвертая более интенсивная состоит из трех близко расположенных линий (триплет)



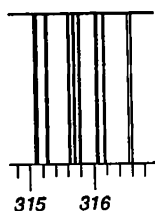
306,72–310,07

Группа из пяти линий, расположенных на одинаковом расстоянии; пятая линия значительно интенсивнее, представляет собой триплет



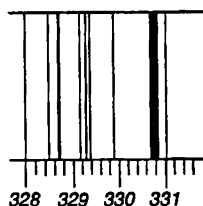
315,14–316,19

Группа из семи линий: три линии в середине, справа и слева от них по две линии



329,81–330,72

Группа из двух линий, правая – значительно интенсивнее, представляет собой триплет



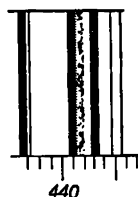
404,58–407,17

Группа из трех интенсивных линий



438,35–440,51

Группа из трех интенсивных линий





### Качественный анализ неорганических веществ и материалов

Качественный атомно-эмиссионный анализ выполняют фотографированием спектров анализируемых образцов обычно в УФ и видимой областях спектра. Он основан на изучении спектра испускания и идентификации линий элементов, входящих в состав анализируемого вещества. Для быстрого и правильного решения задачи используют «последние линии». При уменьшении концентрации элемента в анализируемой пробе эти линии последними исчезают из спектра, как правило, это резонансные линии, обладающие наибольшей интенсивностью. Отсутствие в спектрах «последних линий» гарантирует отсутствие и других линий этого элемента. Если на «последнюю линию» налагается линия или линии других элементов, используют другую чувствительную линию, свободную от наложений.

Расшифровывают спектрограммы с помощью атласов и таблиц спектральных линий железа. Спектр железа хорошо изучен и богат линиями. Поэтому при фотографировании спектра анализируемого образца рядом фотографируют спектр железа высокой чистоты. Сравнение изучаемого спектра со спектром железа проводят с помощью спектропроекторов.

Пробы для анализа отбирают в соответствии с основными правилами пробоотбора. Они должны отражать средний состав анализируемого образца.

#### Аппаратура и материалы

Спектрограф средней или большой (при анализе образцов с особо сложными спектрами) дисперсии.

Генератор дугового разряда (режим дуги переменного тока) или универсальный.

Спектропроектор.

Электроды: стержни железа марки «Армко», угольные стержни марки осч.

Верхний электрод заточен на усеченный конус, нижний — с кратером.

Фотопластинки спектральные.

Секундомер.

Проявитель и фиксаж.

Объекты анализа: металлы, сплавы, порошки, соли, жидкие пробы.

Выполнение определения. 1) *Фотографирование спектров.*

1. Устанавливают необходимую ширину щели спектрографа. Пе-

ред щелью прибора устанавливают диафрагму типа Гартмана, ограничивающую нужную высоту спектра.

2. Проверяют электрическую схему дуги, устанавливают силу тока дугового разряда в зависимости от состава анализируемой пробы и чувствительности фотопластинок.

3. Устанавливают электроды. Пробы металла и металлические изделия используют в качестве нижнего электрода. Верхним электродом служит угольный стержень, заточенный на усеченный конус. Порошкообразные пробы чаще всего вводят в разряд, набивая их в кратер нижнего угольного электрода. Растворы наносят при помощи пипетки на торец или в кратер нижнего электрода, разогретого, но не раскаленного. Для этого угольные электроды обжигают в дуге 10 — 15 с и, выключив дугу, вносят пипеткой 3 — 5 капель исследуемого раствора.

4. Заряжают кассету спектрографа фотопластинкой.

5. Зажигают дугу между железным и угольным электродами, проверяют правильность фокусировки.

6. При расшифровке спектрограмм в качестве реперного используют хорошо изученный и богатый линиями спектр железа. При фотографировании спектра пробы неизвестного состава рядом и встык к нему фотографируют спектр железа.

7. Открывают шторку кассеты и фотографируют спектры железа, спектры образцов учебных и контрольных задач. *При фотографировании необходимо контролировать ширину щели, положения диафрагмы Гартмана, а также следить за показаниями приборов источника возбуждения, за перемещением кассеты.* После каждого снимка кассету перемещают на такое расстояние, чтобы последовательные спектры не перекрывались друг с другом. Производят запись в лабораторный журнал по форме, указанной в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Форма записи при фотографировании спектров проб

Номер снимка	Наименование образца	Время экспозиции, с
1	Железный и угольный электроды	5 — 10
2	MgSO <sub>4</sub>	10
3	MnSO <sub>4</sub>	15
4	Железный и угольный электроды	5 — 10
5	Металлический стержень (анализируемый)	10
6	Металлический стержень (анализируемый)	20
7	Железный и угольный электроды	5 — 10
8	То же	5 — 10

При перемещении кассеты могут произойти небольшие смещения спектров относительно друг друга. Это необходимо учи-

тывать при расшифровке спектрограмм. По окончании фотографирования кассету переносят в фотокомнату, где фотопластинку проявляют, фиксируют и высушивают.

2) *Расшифровка спектрограммы.* 1. На столик спектропроектора помещают спектрограмму и проверяют наличие в ней всех сфотографированных спектров.

2. Просматривают спектры веществ известного состава, убеждаясь при этом, что каждому элементу соответствует характерный только ему спектр. Проверяют, не наблюдаются ли линии присутствующих в них элементов в спектре анализируемого образца.

3. Выводят на экран спектр анализируемого образца и просматривают его. Если спектр простой, то следует идентифицировать все линии в спектре, начиная с наиболее интенсивных. При расшифровке сложных спектров наблюдаемые линии идентифицируют по заранее выбранным «последним линиям» и другим наиболее интенсивным линиям каждого элемента. Эти линии находят в специальных таблицах спектральных линий, прилагаемых к атласу спектральных линий.

4. Расшифровку спектрограммы можно начинать с любой области спектра, но лучше с коротковолновой — в ней спектры наименее богаты линиями. Рассматриваемый участок спектра выводят на середину экрана и совмещают с соответствующей фотографией области спектра железа на планшете атласа, по которому и находят линии элементов в анализируемом образце. Обычно на каждом планшете нанесена шкала длин волн и помещена фотография небольшой области дугового спектра железа. Над спектром железа нанесены линии с символами элементов, соответствующие длины волн и интенсивности линий в условной 10-балльной шкале. На планшетах нанесены только наиболее интенсивные линии элементов.

На «последние линии» определяемых элементов могут накладываться линии других элементов. В этом случае пользоваться ими нельзя и выбирают другие, наиболее интенсивные, свободные от наложений линии. Менее чувствительные линии служат для контроля правильности обнаружения и даже для ориентировочной оценки количественного содержания элемента в исследуемом образце. После расшифровки спектрограммы рекомендуется уточнить отождествленные линии при помощи таблиц спектральных линий элементов. По числу обнаруженных линий и их интенсивностям устанавливают элемент, принадлежащий основе образца и элементы примеси. Достаточно обнаружить последние линии элемента (свободные от наложений), чтобы уверенно судить о его присутствии в образце.

Результаты расшифровки спектрограммы записывают в лабораторный журнал по форме, приведенной в табл. 7.6.

Таблица 7.6. Форма записи результатов расшифровки спектрограмм

Номер спектра	Наименование образца	Длина волны обнаруженных линий, нм	Примечание
5	Металлический стержень (анализируемый образец)	Pb 283,307 Pb 283,33 Pb 280,20 Pb 266,317 Sb 252,85 Fe 259,80 Fe 259,939	Интенсивная линия » » » Слабая Очень слабая Слабая
6	и т. д.		

В лабораторном журнале записывают: 1) название работы; 2) порядок и условия фотографирования спектров; 3) результаты анализа неизвестного образца (например, в металлическом стержне обнаружены: основа — свинец, примеси — сурьма, железо и т. д.)

**Примечание.** При выполнении анализа особое внимание должно быть обращено на устранение возможности загрязнения исследуемых проб и электродов. Поверхностные загрязнения угольных электродов можно устранить предварительным обжигом до внесения пробы в кратер нижнего электрода. Проверить чистоту реагентов можно, проводя так называемые контрольные опыты. Используемые для подготовки электродов напильники и наждачные круги должны содержаться в чистоте.

*Беречь эмульсионный слой фотопластинки от повреждений.*

## Работа 6

### Построение характеристической кривой эмульсии фотопластинки

Для видимой УФ и ИК областей спектра в качестве приемников излучения используют фотографические эмульсии, в которых излучение вызывает химические изменения, и фотоэлектрические, преобразующие световой сигнал в электрический.

Мерой фотографического воздействия излучения на фотоэмульсию служит почернение ( $S$ ). Оно зависит от освещенности фотопластинки ( $E$ ) и от времени воздействия света ( $t$ ). Суммарная световая энергия, приходящаяся на единицу поверхности (экспозиция) равна  $H = Et$ . График зависимости оптической плотности (величины почернения) линии от экспозиции фотопластинки представляет собой  $S$ -образную кривую. Она получила название характеристической кривой фотопластинки. Если время экспозиции  $t$  постоянно, характеристическую кривую можно строить в координатах  $S - \lg I$  (рис. 7.11).

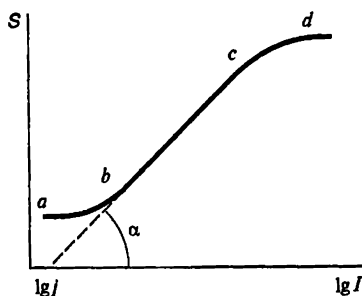


Рис. 7.11. Характеристическая кривая эмульсии фотопластинки

Связь между экспозицией  $H$  (или  $I$ ) и почернением  $S$  для прямолинейного участка  $bc$  характеристической кривой выражается соотношением:

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{S}{\lg I - \lg j}, \quad (7.17)$$

откуда

$$S = \gamma \lg I - \gamma \lg j, \quad (7.18)$$

где  $\gamma$  — тангенс угла наклона  $\alpha$  прямолинейного участка  $bc$ , называемый коэффициентом контрастности;  $j$  — инерция фотопластинки (фотопленки).

По характеристической кривой определяют область нормальных почернений фотоэмульсии, исключают фон при проведении количественного спектрального анализа, используют при переходе от почернений спектральных линий к их интенсивностям.

Почернение эмульсии измеряют при помощи микрофотометра.

## Аппаратура и материалы

Спектрограф средней дисперсии.

Девятиступенчатый кварцевый ослабитель.

Генератор дуги переменного тока или универсальный.

Спектропроектор.

Микрофотометр.

Секундомер.

Электроды: нижний — железо марки «Армко», верхний — графитовый стержень ос. ч., заточенный на усеченный конус.

**Фотопластинки спектральные.**  
**Проявитель и фиксаж.**

Выполнение работы. 1. Фотографируют спектр железа с диафрагмой Гартмана (источник возбуждения спектра — дуга переменного тока).

2. Перемещают кассету и устанавливают на место диафрагмы Гартмана ступенчатый ослабитель. Проверяют правильность установки электродов.

3. Фотографируют спектр железа со ступенчатым ослабителем с двумя различными временами экспозиции. Перед вторым фотографированием спектра железа со ступенчатым ослабителем кассету перемещают, чтобы спектры не перекрывались.

4. После второго фотографирования спектра железа со ступенчатым ослабителем кассету перемещают, устанавливают диафрагму Гартмана на место ступенчатого ослабителя и последовательно фотографируют два спектра железа, перемещая при этом кассету.

5. Фотопластинку проявляют, фиксируют и высушивают.

6. Проявленную и высушенную фотопластинку помещают на столик спектропроектора и в одном из двух спектров железа со ступенчатым ослабителем выбирают 2 — 3 близко расположенные, наблюдаемые на всех ступенях спектра, линии разной интенсивности и отмечают их.

7. Фотопластинку помещают на столик микрофотометра эмульсией вверх, укрепляют и трижды фотометрируют каждую отмеченную линию во всех девяти спектрах. Для линии каждой ступени ослабителя находят средние из трех величин почернений.

8. Для каждого времени экспозиции результаты фотометрирования записывают в табл. 7.7.

**Таблица 7.7. Результаты фотометрирования фотопластинки**

Номер ступени	Пропускание ослабителя по паспорту ( $I/I$ )	Почернение ( $S$ )		
		1 линия	2 линия	3 линия
1		Среднее из трех результатов фотометрирования для каждой ступени		
2				
3				
и т. д.				

По полученным величинам почернений линий строят характеристические кривые (отдельную кривую для каждого времени экспозиции). По оси абсцисс откладывают логарифмы пропускания ступеней ослабителя (паспортные данные), по оси ординат — измеренные величины почернений линий. Из трех полученных кривых (они должны быть параллельны друг другу) выбира-

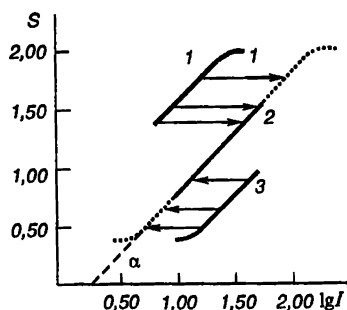


Рис. 7.12. Построение характеристической кривой фотопластинки:  
1 и 3 — вспомогательные кривые;  
2 — основная кривая

ют одну, охватывающую больший диапазон почернений. Определяют величину смещения других кривых по отношению к выбранной и переносят точки других кривых на основную в направлении, показанном на рис. 7.12.

Определяют область нормальных почернений (прямолинейный участок). Продлевая прямолинейный участок до пересечения с осью абсцисс, находят угол наклона  $\alpha$ . Тангенс угла наклона  $\alpha$  — коэффициент контрастности  $\gamma$  данного типа фотопластинок.

## Работа 7

### Определение ванадия, вольфрама, молибдена, никеля и других элементов в конструкционных сталях и алюминиевых сплавах

Количественный спектрографический метод анализа основан на установлении зависимости между интенсивностью спектральной линии атома (иона) определяемого элемента и концентрацией его в анализируемой пробе. Теоретически ее рассчитать невозможно, так как она зависит от большого числа факторов, не поддающихся точной оценке. К ним относятся процессы возбуждения атомов в источнике, поступление пробы в зону разряда и многие другие процессы. Эту зависимость устанавливают эмпирически путем построения градуировочных графиков, используя образцы сравнения (стандартные образцы).

Для описания аналитической кривой применяют следующее математическое выражение

$$\Delta S = \gamma b \lg c + \gamma \lg a, \quad (7.19)$$

где  $\Delta S$  — разность почернений аналитической пары линий;  $\gamma = \tan \alpha$  — коэффициент контрастности фотопластинки (фотопленки);  $c$  — концентрация определяемого элемента;  $a$  — величина, зависящая от источника и условий возбуждения, состава и свойств анализируемой пробы;  $b$  — коэффициент, учитывающий реабсорбцию спектральной линии и зависящий от концентрации.

Спектры анализируемых образцов и образцов сравнения фотграфируют на фотопластинку или фотопленку в строго оди-

наковых условиях и измеряют почернение  $S$  или разность почернений аналитической пары линий  $\Delta S$ .

Аналитическая пара линий представляет собой линии определяемого элемента и элемента сравнения, внутреннего стандарта. Они должны быть гомологическими: иметь близкие величины потенциалов возбуждения и ионизации, иметь близкие величины длин волн, т. е. они должны располагаться на спектрограмме близко друг к другу, чтобы исключить влияние неоднородности эмульсии в пределах фотопластинки. Для близко расположенных линий аналитической пары  $\gamma_1 = \gamma_2$ , и точность определений выше. В качестве линии сравнения обычно берут линию основного компонента в образце. Иногда в качестве линии сравнения берут линию вводимого в анализируемый образец какого-либо элемента постоянной концентрации.

Для каждого определяемого элемента в пробе выбирают свою аналитическую пару спектральных линий.

Образцы сравнения (стандартные образцы) по общему химическому, фазовому составу должны соответствовать составу анализируемых проб.

Интервал концентраций определяемых элементов должен быть шире, чем в анализируемых образцах, так как экстраполяция в область больших и малых концентраций может оказаться некорректной. Образцов сравнения должно быть не менее трех.

## **Аппаратура и материалы**

Спектрограф средней дисперсии.

Генератор дугового или искрового разряда либо универсальный генератор.

Спектропроектор.

Микрофотометр.

Комплект образцов сравнения (стандартных образцов).

Электроды: верхний — графитовый стержень марки ос. ч., заточенный на усеченный конус, нижний — железный марки «Армко», образец сравнения или анализируемый металлический образец.

Фотопластинки спектральные.

Секундомер.

Проявитель и фиксаж.

Выполнение определения. На одной фотопластинке фотографируют спектр железа, спектры образцов сравнения или стандартных образцов (не менее трех образцов, каждый спектр повторяют два-три раза) и анализируемых образцов в строго одинаковых оптимальных для каждого типа проб условиях. Перед фотографированием образцы предварительно обжигают (обызаскивают) при закрытой диафрагме. После проявления, фикс-



сирования, промывания и высушивания фотопластинку (фото- пленку) помещают на столик спектропроектора и отмечают ана- литические пары линий для каждого определяемого элемента. По средним из трех результатов фотометрирования на микрофото- метре каждой отмеченной линии строят градуировочные графики для определяемых элементов в координатах  $\Delta S - \lg c$ . По граду- ировочным графикам находят неизвестные концентрации elemen- тов в анализируемых образцах. Проводят статистическую об- работку результатов.

Результаты фотометрирования записывают в лабораторный журнал по форме, приведенной в табл. 7.8 на примере определе- ния марганца в стали.

Таблица 7.8. Форма записи результатов фотометрирования

Номер стандартного образца и спектра	$S_{Mn}$	$S_{Fe}$	$\Delta S$ ( $S_{Mn} - S_{Fe}$ )	$\Delta S_{cp}$	$\lg c$	$c_{Mn}, \%$
1/2	0,900	0,763	0,137	0,135	0,298	0,59
1/3	0,893	0,760	0,133			
и т. д.						

При варьировании параметров источника возбуждения спек- тров и условий фотографирования атомно-эмиссионный спектро- графический метод позволяет выполнять многоэлементный ана- лиз сталей различных типов, сплавов на основе меди, алюминия, металлов и многих других объектов, в том числе порошкообраз- ных проб и растворов.

*Определение ванадия, вольфрама, молибдена, никеля и других элементов в конструкционных сталях.*

*Длины волн аналитических пар линий,  
нм (искровой спектр)*

*Интервал концентраций, %*

V 311,071 — Fe 308,374	0,30 — 2,60
Ni 341,476 — Fe 341,313	0,12 — 4,75
Cr 267,716 — Fe 268,921	0,15 — 2,0
Cu 327,396 — Fe 328,676	0,15 — 0,60
Si 288,158 — Fe 288,076	0,10 — 1,25

*Длины волн аналитических пар линий,  
нм (дуговой спектр)*

*Интервал концентраций, %*

Mo 281,615 — Fe 282,881	0,15 — 0,80
Mo 317,034 — Fe 317,544	0,10 — 0,80
W 330,082 — Fe 329,813	0,30 — 2,6

*Определение меди, магния, железа в алюминиевых сплавах. Спектр возбуждают в искровом разряде*

Cu 327,396 — Al 305,720	4,0
Cu 254,480 — Al 265,249	8,0
Mg 279,079 — Al 266,039	2
Mg 285,213 — Al 305,008	0,8
Mg 294,211 — Al 305,720	1,0
Fe 259,940 — Al 305,720	1,0

### 7.3.5. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

## Практические работы

### Работа 8

#### Определение натрия и калия при совместном присутствии методом градуировочного графика

Для определения натрия и калия наиболее предпочтителен метод фотометрии пламени. Спектральные линии натрия и калия, возбуждаемые в пламени, достаточно удалены друг от друга и легко разделяются при помощи светофильтров или монохроматоров. При определении натрия используют наиболее чувствительные резонансные линии дублета 589,0 и 589,9 нм, при определении калия — 766,5 и 769,9 нм. В качестве меры селективности при определении одного элемента в присутствии другого используют «фактор специфичности», который показывает, при каком соотношении концентраций мешающего элемента  $c_2$  и определяемого элемента  $c_1$  сигнал от мешающего будет равен сигналу от определяемого:  $F = c_2/c_1$ . Для пламенных фотометров с интерференционными светофильтрами «фактор специфичности» составляет при определении натрия в присутствии калия  $2 \cdot 10^2$  —  $7,8 \cdot 10^3$ , при определении калия в присутствии натрия —  $5 \cdot 10^2$ .

#### Реагенты и аппаратура

Стандартные растворы хлорида натрия, содержащие 50 и 500 мкг/мл натрия.

Стандартные растворы хлорида калия, содержащие 50 и 500 мкг/мл калия.

Фотометр пламенный.

**Выполнение определения.** Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают его необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы.

При фотометрировании используют наиболее интенсивные резонансные линии натрия 589 нм и калия 767 нм.

В пяти мерных колбах вместимостью 50,0 мл разбавлением стандартных растворов готовят образцы сравнения, содержащие смеси хлоридов натрия и калия с концентрациями 5, 10, 15, 20 и 25 мкг/мл каждого элемента.

В шестую мерную колбу получают анализируемый раствор.

Содержимое шести мерных колб разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. По образцу сравнения с максимальными концентрациями натрия и калия выбирают коэффициенты усиления отдельно для натрия и калия.

При выбранных коэффициентах усиления фотометрируют линии натрия и калия в пяти образцах сравнения и анализируемом растворе. По нескольким устойчивым показаниям аналитического сигнала рассчитывают средние значения, строят градуировочные графики (для определения концентрации натрия и калия), откладывая по оси абсцисс концентрации натрия и калия в образцах сравнения, по оси ординат — средние значения аналитического сигнала и определяют концентрации натрия и калия в анализируемом растворе.

## Работа 9

### Определение натрия и калия при совместном присутствии методом ограничивающих растворов

Метод ограничивающих растворов широко применяется в производственных лабораториях особенно при выполнении экспрессного анализа большого числа проб. При работе в области линейной зависимости между величиной аналитического сигнала (показания измерительного прибора) и концентрацией определяемого элемента метод ограничивающих растворов позволяет получить не менее точные результаты, чем при использовании метода градуировочного графика. При определении используют наиболее интенсивные резонансные линии дублета натрия 589,0 и 589,9 нм и калия 767 нм.

#### Реагенты и аппаратура

Стандартные растворы хлорида натрия, содержащие 50 и 500 мкг/мл натрия.

Стандартные растворы хлорида калия, содержащие 50 и 500 мкг/мл калия.

Фотометр пламенный.

Выполнение определения. Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают его необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы.

В пяти мерных колбах вместимостью 50,0 мл разбавлением стандартных растворов готовят образцы сравнения, содержащие

смеси хлоридов натрия и калия с концентрациями 5, 10, 15, 20 и 25 мкг/мл каждого элемента.

В шестую мерную колбу получают анализируемый раствор. Содержимое пяти мерных колб разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. По образцу сравнения с максимальными концентрациями натрия и калия выбирают коэффициенты усиления отдельно для натрия и калия.

При выбранных коэффициентах усиления фотометрируют линии натрия и калия в пяти образцах сравнения. По нескольким устойчивым показаниям аналитического сигнала рассчитывают средние значения, строят градуировочные графики для натрия и калия, откладывая по оси абсцисс концентрации (мкг/мл) натрия и калия в образцах сравнения, по оси ординат — соответствующие средние значения аналитического сигнала и устанавливая диапазон линейной зависимости показаний измерительного прибора от концентрации определяемых элементов. Полученный анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки дистиллированной водой и фотометрируют линии натрия и калия в тех же условиях, что и образцы сравнения.

Распылитель и горелку промывают дистиллированной водой.

Из серии образцов сравнения выбирают два раствора с концентрациями  $c_1$  и  $c_2$ , между величинами сигнала (при фотометрировании натрия и калия) которых ( $I_1$  и  $I_2$ ) находятся величины аналитических сигналов натрия и калия анализируемого раствора  $I_x$ .

Два выбранных образца сравнения и анализируемый раствор фотометрируют в одинаковых условиях, по устойчивым показаниям прибора рассчитывают средние величины аналитических сигналов. Неизвестные концентрации натрия и калия рассчитывают по формуле:

$$c_x = c_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1} (c_2 - c_1). \quad (7.20)$$

## Работа 10

### Определение натрия и лития при совместном присутствии методом ограничивающих растворов

Определение натрия и лития в растворах при совместном присутствии не требует предварительного их разделения. Натрий определяют по резонансной линии дублета с длиной волны 589,0 и 589,9 нм, литий — по красной резонансной линии с длиной волны 670 нм. Вариантом указанной работы может быть и определение калия и лития при совместном присутствии. Если пла-

менный фотометр не имеет светофильтра для определения лития, то для этих целей может быть использован светофильтр для определения кальция, если последний в анализируемом образце отсутствует.

### Реагенты и аппаратура

Стандартные растворы хлорида натрия, содержащие 50 и 500 мкг/мл натрия.

Стандартный раствор хлорида лития, содержащий 25 мкг/мл лития.

Фотометр пламенный.

Выполнение определения. Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают его необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы.

В пяти мерных колбах вместимостью 50,0 мл разбавлением стандартных растворов готовят образцы сравнения, содержащие смеси хлоридов натрия и лития с концентрациями 5, 10, 15, 20 и 25 мкг/мл натрия и 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 и 4,0 мкг/мл лития.

В шестую мерную колбу получают анализируемый раствор. Содержимое пяти мерных колб разбавляют до метки дистиллированной водой; тщательно перемешивают. По образцу сравнения с максимальными концентрациями натрия и лития выбирают коэффициенты усиления отдельно для натрия и лития.

При выбранных коэффициентах усиления фотометрируют пять образцов сравнения и анализируемый раствор. По нескольким устойчивым показаниям аналитического сигнала рассчитывают средние величины, строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс концентрации натрия и лития в образцах сравнения, по оси ординат — средние значения аналитического сигнала, устанавливают диапазон линейной зависимости показаний измерительного прибора от концентрации натрия и лития. Полученный анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки дистиллированной водой и фотометрируют линии натрия и лития в тех же условиях, что и образцы сравнения.

Распылитель и горелку промывают дистиллированной водой.

Из серии образцов сравнения выбирают два раствора, между величинами сигналов (при фотометрировании натрия и лития) которых находятся величины аналитических сигналов (для натрия и лития) анализируемого раствора.

Два выбранных образца сравнения и анализируемый раствор фотометрируют в одинаковых условиях, по устойчивым показаниям измерительного прибора рассчитывают средние величины аналитических сигналов. Неизвестные концентрации натрия и лития рассчитывают по формуле (7.20).

## Определение калия и стронция при совместном присутствии методами градуировочного графика и ограничивающих растворов

Некоторые металлы в пламени наряду с атомными излучают молекулярные спектры.

Кальций дает интенсивные полосы  $\text{CaOH}$ , расположенные в области 555 и 622 нм. Стронций дает системы молекулярных полос  $\text{SrOH}$  и  $\text{Sr}_2\text{O}$  в области 606 и 681 нм. Молекулярные спектры используют в тех случаях, когда атомные спектры в пламени трудно возбуждаются. Определение калия и стронция при совместном присутствии проводят по резонансной линии калия 767 нм и стронция по молекулярной полосе  $\text{SrOH}$  681 нм. При отсутствии светофильтра для определения стронция используют светофильтр для определения лития с максимумом длины волны пропускания  $\text{Li}$   $671 \pm 5$  нм, если литий отсутствует в анализируемой пробе.

### Реагенты и аппаратура

Стандартные растворы хлорида калия, содержащие 50 и 500 мкг/мл калия.

Стандартный раствор хлорида стронция, содержащий 25 мкг/мл стронция.

Фотометр пламенный.

Выполнение определения. Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают его необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы.

В пяти мерных колбах вместимостью 50,0 мл разбавлением стандартных растворов готовят образцы сравнения, содержащие смеси хлоридов калия и стронция с концентрациями 10, 15, 20, 25 и 30 мкг/мл каждого элемента.

В шестую мерную колбу получают анализируемый раствор. Содержимое шести колб разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. По образцу сравнения с максимальными концентрациями калия и стронция выбирают коэффициенты усиления отдельно для калия и стронция.

Промывают распылитель и горелку дистиллированной водой.

При выбранных коэффициентах усиления фотометрируют линии калия и стронция в пяти образцах сравнения и в анализируемом растворе. По нескольким устойчивым показаниям аналитического сигнала рассчитывают их средние величины для калия и стронция, строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс концентрации калия и стронция в образцах сравнения, по

оси ординат — соответствующие средние величины сигналов для каждого определяемого элемента. Концентрации калия и стронция в анализируемом растворе определяют методами градуировочного графика и ограничивающих растворов, используя формулу (7.20). Сравнивают результаты определения калия и стронция, полученные указанными методами.

## Работа 12

### Изучение взаимного влияния натрия и кальция на их определение при совместном присутствии

Определение натрия и кальция методом фотометрии пламени проводят по линии дублета Na 589,0 — 589,6 нм и по молекулярной полосе CaOH 622 нм. Они расположены достаточно близко, поэтому определение натрия и кальция при совместном присутствии может быть недостаточно селективным. Это зависит от характеристик светофильтров и концентраций элементов в растворе. Мерой селективности при определении одного элемента в присутствии другого принят «фактор специфичности»  $F$ . Для пламенных фотометров с интерференционными светофильтрами «фактор специфичности» составляет при определении натрия в присутствии кальция 15 — 600, при определении кальция в присутствии натрия — 10 — 600.

#### Реагенты и аппаратура

Стандартные растворы хлорида натрия, содержащие 50 и 500 мкг/мл натрия.

Стандартные растворы хлорида кальция, содержащие 50 и 500 мкг/мл кальция.

Фотометр пламенный.

Выполнение определения. Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают его необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы.

В мерных колбах вместимостью 50,0 готовят три серии растворов образцов сравнения, содержащих:

1 — 5, 10, 15, 20 и 30 мкг/мл натрия;

2 — 10, 20, 30, 40 и 50 мкг/мл кальция;

3 — 5, 10, 15, 20, 30 мкг/мл натрия и 10, 20, 30, 40, 50 мкг/мл кальция при совместном присутствии.

Все растворы трех серий образцов сравнения и полученный в мерной колбе анализируемый раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

При коэффициенте усиления, выбранном по образцу сравнения с максимальной концентрацией натрия серии 1, фотомет-

рируют все образцы сравнения этой серии, а после промывания распылителя дистиллированной водой,— и анализируемый раствор.

В такой же последовательности фотометрируют образцы сравнения 2-й и 3-й серий и анализируемый раствор. По результатам фотометрирования трех серий образцов сравнения для каждой серии строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс концентрацию (мкг/мл) определяемого элемента (натрия или кальция), по оси ординат — средние величины устойчивых показаний измерительного прибора (аналитических сигналов).

Сравнивают результаты определения натрия в анализируемом образце по градуировочным графикам, построенным по 1-й серии образцов сравнения, т. е. в отсутствие кальция, и по 3-й серии образцов сравнения в присутствии кальция, и результаты определения кальция в отсутствие и в присутствии натрия, т. е. по градуировочным графикам, построенным по 2-й и 3-й сериям образцов сравнения.

## **Работа 13**

### **Определение калия и натрия в пробах водопроводной или речной воды методом добавок**

При анализе проб сложного или неизвестного состава возникают трудности приготовления образцов сравнения. Различный химический и валовый состав анализируемых проб и образцов сравнения обуславливают погрешности за счет влияния посторонних элементов.

Речная и водопроводная вода имеет сложный катионный и анионный состав. Использование метода добавок позволяет устранить влияние состава проб на результаты анализа в диапазоне линейности градуировочного графика.

#### **Реагенты и аппаратура**

Стандартные растворы хлорида натрия, содержащие 50 и 500 мкг/мл натрия.

Стандартные растворы хлорида калия, содержащие 50 и 500 мкг/мл калия.

Фотометр пламенный.

Выполнение определения. Включают прибор в сеть, прогревают его и устанавливают необходимые для оптимальной работы параметры распылительной системы.

В пяти мерных колбах вместимостью 50,0 мл готовят серию образцов сравнения, содержащую смесь хлоридов натрия и калия:



NaCl, мг/мл .....	2,5; 5,0; 10; 15; 20
KCl, мг/мл .....	2,5; 4,0; 6,0; 8,0; 10

Содержимое колб разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Фотометрируют образцы сравнения и анализируемый образец воды. По результатам фотометрирования линий дублета натрия 589,0 — 589,6 нм и калия 767 нм строят градуировочные графики, устанавливают диапазон линейности и определяют ориентировочные концентрации натрия и калия в анализируемой воде. Для определения натрия и калия методом добавок готовят три мерные колбы вместимостью 50,0 мл. В первую наливают анализируемую воду, во вторую — вводят такие объемы стандартных растворов натрия и калия, чтобы после разбавления до метки дистиллированной водой концентрации натрия и калия стали вдвое больше тех, которые были ориентировочно определены методом градуировочного графика.

В третью мерную колбу вводят вдвое большие количества натрия и калия, чем во вторую мерную колбу. Содержимое трех колб разбавляют до метки анализируемой водой, тщательно перемешивают и фотометрируют растворы в тех же условиях, в которых был установлен диапазон линейности градуировочных графиков для натрия и калия.

По средним величинам устойчивых показаний измерительного прибора при фотометрировании трех растворов, соответствующим введенным концентрациям натрия и калия ( $c=0$ ;  $c=c_1$ ;  $c=c_2$ ) строят графики и определяют неизвестные концентрации натрия и калия.

### 7.3.6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

## Практические работы

### Работа 14

#### Определение меди и цинка в природной воде

Экспрессность, высокая чувствительность и точность атомно-абсорбционных методов позволяет широко применять их при анализе различных природных вод.

Грунтовые воды, например, могут содержать железо, медь, цинк, марганец, свинец, молибден, кальций, магний, калий, натрий и другие элементы. В соответствии с санитарными нормами вода, содержащая не более 1 мг/л железа и меди, 5 мг/л цинка, 0,1 мг/л марганца, 0,03 мг/л свинца может быть использована по этим показателям в качестве питьевой.

## Реагенты и аппаратура

Стандартный раствор сульфата меди, содержащий 250 мкг/мл меди.

Стандартный раствор хлорида цинка, содержащий 100 мкг/мл цинка.

Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампы с полым катодом для определения меди и цинка.

Выполнение определения. Используя стандартные растворы, содержащие определяемые элементы — медь и цинк, готовят образцы сравнения, содержащие: меди — 20, 40, 80 и 100 мкг/мл и цинка — 1,0, 2,0, 4,0 и 8,0 мкг/мл. Для этого в четыре мерные колбы вместимостью 25,0 мл вводят рассчитанные объемы стандартных растворов меди и цинка, разбавляют содержимое колб до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В мерной колбе вместимостью 25,0 мл получают анализируемый образец воды — природную воду. Включают прибор, устанавливают лампу с полым катодом одного из определяемых элементов, например, для определения меди, и необходимые для работы параметры: ток питания лампы, напряжение фотоумножителя, коэффициент усиления фототока, длину волны резонансной линии меди.

Образцы сравнения фотометрируют последовательно в порядке увеличения концентрации определяемого элемента — меди. После промывания распылителя и горелки дистиллированной водой вводят в пламя анализируемый образец воды и измеряют величину атомного поглощения при тех же параметрах работы атомно-абсорбционного спектрофотометра. При фотометрировании образцов сравнения измеряют не менее 6 — 10 величин оптической плотности, а для построения распределения результатов измерений — не менее  $\sim 30$  — 40 величин.

Строят градуировочный график зависимости величины оптической плотности  $A$  от концентрации меди (мкг/мл). По графику определяют концентрацию меди в анализируемой пробе воды.

Устанавливают лампу с полым катодом для определения цинка и необходимые параметры прибора.

Промывают горелку и распылительную систему дистиллированной водой.

Далее определяют концентрацию цинка в анализируемой пробе воды (как описано выше для определения меди).

Результаты определения меди и цинка обрабатывают статистически, представляя доверительные интервалы, в которых находятся значения измеряемых величин концентраций (см. разд. II, гл. 1).

Результаты химического анализа часто имеют распределение, близкое к нормальному (гауссовому). Чтобы в этом убедиться,

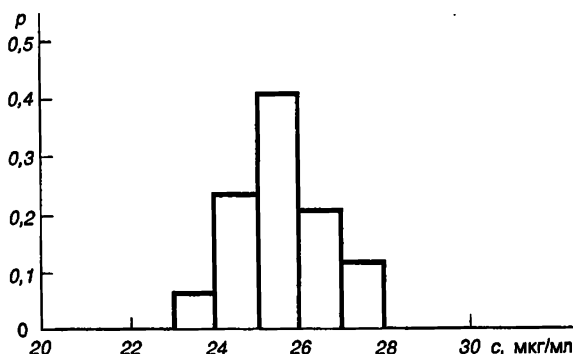


Рис. 7.13. Гистограмма распределения результатов атомно-абсорбционного анализа

измеряют 30 — 40 значений оптической плотности анализируемого раствора, рассчитывают из них соответствующие величины концентраций и составляют таблицу частот полученных значений. Для этого весь диапазон полученных значений разбивают на 5 — 6 областей по возможности равного размера так, чтобы в каждой области оказалось не менее 3 — 5 значений, и подсчитывают абсолютные ( $n_j$ ) и относительные ( $p_j = n_j/n$ , где  $n$  — общее число данных) числа значений, попавших в  $j$ -ю область. По полученным данным строят экспериментальную функцию распределения результатов в виде гистограммы.

**Пример.** При определении меди атомно-абсорбционным методом в пробе воды получено 35 значений ( $n=35$ ) в диапазоне от 23 до 28 мкг/мл. Распределение экспериментальных данных показано в табл. 7.9, а гистограмма распределения — на рис. 7.13. Как видно из рис. 7.13, гистограмма распределения близка по форме к гауссовой кривой.

Таблица 7.9. Экспериментальные данные для построения гистограммы распределения результатов

Номер области $j$	Границы области, мкг/мл	Число результатов	
		абсолютное ( $n_j$ )	относительное ( $p_j$ )
1	23 — 24	2	0,06
2	24 — 25	8	0,23
3	25 — 26	14	0,40
4	26 — 27	7	0,20
5	27 — 28	4	0,11

# Определение железа и меди при совместном присутствии

Железо и медь являются примесными компонентами многих веществ, материалов, природных вод и других объектов окружающей среды.

Определение их при совместном присутствии часто требует предварительного разделения или применения высокоселективных методов анализа. К ним относится атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение железа и меди проводят, используя пламя бытовой газ — воздух.

## Реагенты и аппаратура

Стандартный раствор хлорида железа, содержащий 500 мкг/мл железа.

Стандартный раствор сульфата меди, содержащий 200 мкг/мл меди.

Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампы с полым катодом для определения железа и меди.

Выполнение определения. Из стандартных растворов железа и меди готовят три серии образцов сравнения:

I. Железо, мкг/мл .....	10	20	30	40
II. Медь, мкг/мл .....	5,0	10	20	40
III. Железо + медь, мкг/мл .....	10 + 5	20 + 10	30 + 20	40 + 40

Для этого в каждую из четырех мерных колб (емкостью 25,0 мл) серии вводят рассчитанные объемы стандартных растворов железа (I серия), меди (II серия), железа и меди (III серия). Содержимое всех колб и полученный в мерной колбе анализируемый раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Включают прибор, устанавливают лампу с полым катодом одного из определяемых элементов, например, железа и необходимые для работы параметры: ток питания лампы, напряжение фотоумножителя, коэффициент усиления фототока, длину волны резонансной линии железа.

Образцы сравнения I и III серий последовательно, в порядке увеличения в них концентрации определяемого элемента — железа — фотометрируют в одинаковых условиях. После промывания распылительной системы и горелки дистиллированной водой в тех же условиях вводят в пламя анализируемый раствор и измеряют величину оптической плотности (не менее 6 — 10 показаний).

Строят градуировочные графики зависимости величины оптической плотности  $A$  от концентрации железа (мкг/мл) для I и III серий. По графикам определяют концентрации железа в анализируемом растворе.

Устанавливают лампу с полым катодом для определения меди и необходимые параметры прибора. Промывают распылительную систему и горелку дистиллированной водой. В такой же последовательности, как описано выше при определении железа, фотометрируют образцы сравнения II и III серий. После промывания распылителя и горелки дистиллированной водой в тех же условиях вводят в пламя анализируемый раствор и измеряют величину оптической плотности  $A$ . По градуировочным графикам, построенным для II и III серий образцов сравнения определяют концентрацию меди в анализируемом образце. Проводят статистическую обработку полученных результатов (см. разд. § 1.2), представляя доверительные интервалы, в которых находятся значения найденных величин концентраций. Результаты определений, найденные из двух различных графиков, сравнивают с использованием критерия Стьюдента и делают вывод о наличии или отсутствии взаимного влияния железа и меди при определении их при совместном присутствии.

## Работа 16

### Определение магния в присутствии фосфат-ионов

Определение щелочноземельных элементов с использованием пламен методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии часто сопровождается химическими помехами. Неполная диссоциация труднодиссоциируемых соединений, образующихся в пламени, препятствует атомизации определяемых элементов. Присутствие фосфат-иона в анализируемом растворе приводит к образованию термостойких фосфатов кальция, стронция, магния. Применение более «горячих» пламен способствует ослаблению мешающих влияний, однако вследствие процессов возбуждения и ионизации концентрация свободных атомов элементов уменьшается. Одной из возможностей устранения мешающих влияний является введение в анализируемый раствор «освобождающих» добавок. При определении магния в присутствии фосфат-иона такой «освобождающей» добавкой может служить стронций, образующий с фосфат-ионом более труднодиссоциируемые соединения, чем магний.

### Реагенты и аппаратура

#### Стандартные растворы:

хлорида магния, содержащий 500 мкг/мл магния;

гидрофосфат аммония, содержащий 1,0 мг/мл фосфат-иона;

хлорида стронция, содержащий 1,0 мг/мл стронция.

Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампа с полым катодом для определения магния.

**Выполнение определения.** 1. В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят рассчитанные одинаковые объемы стандартного раствора магния, чтобы после разбавления до метки концентрация магния в каждой из мерных колб составляла 20 мкг/мл.

2. В четыре из пяти мерных колб вводят рассчитанные объемы раствора диаммоний фосфата, чтобы концентрация фосфат-иона в каждой из них после разбавления до метки составляла соответственно 10, 20, 30 и 40 мкг/мл.

3. Содержимое всех пяти колб после введения стандартных растворов магния и диаммоний фосфата разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

4. Включают атомно-абсорбционный спектрометр, устанавливают лампу с полым катодом для определения магния и соответствующие параметры прибора.

5. Вводят в пламя аэрозоли растворов образцов сравнения в порядке возрастания в них концентрации фосфат-иона и записывают величины атомного поглощения,  $A$ . По результатам фотометрирования строят график зависимости величины оптической плотности  $A_{Mg}$  от концентрации фосфат-иона  $c_{PO_4}$  — мкг/мл. По графику устанавливают интервал концентраций фосфат-иона, при котором величина поглощения линии магния наименьшая.

6. Для определения магния в анализируемом растворе готовят три серии образцов сравнения: I — образцы сравнения, содержащие 10, 20, 30 и 40 мкг/мл магния; II — образцы сравнения, содержащие 10, 20, 30 и 40 мкг/мл магния и 20 мкг/мл фосфат-иона в каждом образце сравнения; III — образцы сравнения, содержащие 10, 20, 30 и 40 мкг/мл магния, 20 мкг/мл фосфат-иона и 20 мкг/мл стронция в каждом образце сравнения.

7. Полученный в мерной колбе анализируемый раствор содержит магний неизвестной концентрации и фосфат-ион. В нее вводят такой объем стандартного раствора стронция с концентрацией 1 мг/мл, чтобы после разбавления до метки концентрация стронция в колбе составляла 20 мкг/мл.

8. Растворы трех серий образцов сравнения в мерных колбах и анализируемый раствор разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фотометрируют при одинаковых параметрах прибора и распылительной системы.

9. Для каждой серии образцов сравнения строят градуировочные графики в координатах  $A_{Mg} - c_{Mg}$  (мкг/мл). Совпадение (или сближение) градуировочных графиков для I и III серий образцов сравнения указывают на устранение (или уменьшение) влияния фосфат-иона на величину атомного поглощения магния при введении стронция.

10. По градуировочному графику, построенному по результатам фотометрирования III серии образцов сравнения, определяют концентрацию магния в анализируемом растворе. Вычисляют относительную погрешность определения магния в анализируемом растворе по градуировочному графику для II серии.

## Работа 17

### Определение свинца и никеля в медно-цинковых сплавах

Атомно-абсорбционный анализ, будучи селективным, экспрессным и достаточно точным, может быть использован для анализа сложных многокомпонентных объектов. К ним относятся сплавы на основе меди. Эти сплавы содержат большое количество элементов, интервал концентраций которых достаточно широк ( $n \cdot 10^{-5} \sim 40\%$ ). При определении малых концентраций применяют комбинированные методы — проводят предварительное концентрирование одного или группы элементов и последующее их определение.

В данной работе предлагается методика атомно-абсорбционного определения 0,5 — 2% свинца и 13 — 18% никеля в четырехкомпонентных медноцинковых сплавах без предварительного концентрирования с использованием пламени бытовой газ — воздух.

### Реагенты и аппаратура

Стандартный раствор нитрата свинца, содержащий 1,0 мг/мл свинца.

Стандартный раствор хлорида никеля, содержащий 1,0 мг/мл никеля.

Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампы с полым катодом для определения свинца и никеля.

**Выполнение определения.** Из стандартного раствора, содержащего определяемый элемент (свинец или никель) готовят образцы сравнения, содержащие свинец (или никель) — 100, 200, 300 и 400 мкг/мл.

Для этого в четыре мерные колбы вместимостью 25,0 мл вводят рассчитанные объемы стандартного раствора определя-

емого элемента и разбавляют до метки дистиллированной водой. Берут две навески: для определения свинца по 500 мг, для определения никеля — по 100 мг. Навески определяемого элемента помещают в два стакана, приливают по 5 — 7 мл азотной кислоты (1:3) в каждый стакан, накрывают часовым стеклом. После растворения проб в стаканы добавляют по ~10 мл дистиллированной воды и растворы количественно переносят в две мерные колбы вместимостью 25,0 мл, обмывая стаканы небольшими порциями дистиллированной воды и перенося их в соответствующую мерную колбу. Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Включают прибор, устанавливают лампу с полым катодом для определения свинца (или никеля) и необходимые параметры: ток питания лампы, напряжение фотоумножителя, коэффициент усиления фототока, длину волны линии определяемого элемента.

После промывания распылителя и горелки дистиллированной водой распыляют в пламя анализируемые растворы и измеряют атомное поглощение. При введении в пламя анализируемых растворов регистрируют не менее 10 показаний величины оптической плотности. По градуировочному графику определяют концентрации (мкг/мл) свинца (или никеля) в двух параллельных анализируемых растворах. Проводят статистическую обработку результатов. Найденные величины концентраций определяемого элемента представляют с указанием доверительного интервала. По найденной концентрации свинца (или никеля) в мкг/мл рассчитывают его концентрацию в анализируемом сплаве, в %.

#### **7.4. АБСОРБЦИОННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА) В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ**

Аналитическая абсорбционная молекулярная спектроскопия в УФ и видимой области исследует сигналы в диапазоне длин волн 100 — 750 нм, связанные с возбуждением электронной системы молекулы. В зависимости от типов абсорбционных спектральных приборов, используемых для регистрации указанных сигналов, различают фотометрический и спектрофотометрический методы. Их сравнительная характеристика приведена в табл. 7.10. Оба метода объединяют в одну группу фотометрических методов анализа.



Таблица 7.10. Фотометрические методы анализа

Метод	Тип прибора	Рабочая область спектра, нм	Способ монохроматизации	Регистрируемые сигналы
	Фотометр (фотоколориметр)	Видимая 400 — 750	Светофильтр	Оптическая плотность ( $A$ ) и пропускание ( $T$ ) в диапазоне длин волн, отвечающем полосе пропускания светофильтра
	Спектрофотометр	УФ и видимая 100 — 750	Монохроматор или полихроматор	Оптическая плотность ( $A$ ) и пропускание ( $T$ ) при фиксированной длине волны; электронные спектры поглощения в форме кривых $A=f(\lambda)$ , $A=f(\nu)$ или $T=f(\lambda)$ , $T=f(\nu)$

#### 7.4.1. ЗАКОНЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ослабление мощности монохроматического потока излучения при прохождении через слой раствора поглощающего вещества описывается основным законом светопоглощения:

$$\lg \Phi_0 / \Phi = A = -\lg T = klc, \quad (7.21)$$

где  $\Phi_0$  и  $\Phi$  — мощности потоков монохроматического излучения, падающего на слой раствора и вышедшего из него; соответственно;  $A$  — оптическая плотность;  $T$  — пропускание;  $k$  — коэффициент поглощения вещества;  $l$  — толщина слоя;  $c$  — концентрация поглощающего вещества в растворе.

Коэффициент  $k$  зависит от природы вещества, растворителя, длины волны (частоты) излучения и имеет размерность, обратную произведению размерностей  $l$  и  $c$ . Значение  $k$  при выбранной длине волны можно рассчитать по формуле (7.21), зная концентрацию вещества, толщину поглощающего слоя и значение оптической плотности или пропускания при выбранной длине волны. Абсолютная величина коэффициента поглощения характеризует чувствительность определения вещества  $S$  при  $l = 1$  см:

$$S = (dA/dc)_{l=1 \text{ см}} = k. \quad (7.22)$$

Однако расчет по формуле (7.21) не всегда дает представление об истинном значении коэффициента поглощения. Это связано с тем, что для его получения необходимо соблюдение ряда условий:

- поглощаемое излучение строго монохроматично;
- пучок монохроматических лучей, проходящих через раствор, плоскопараллелен;
- раствор поглощающего вещества представляет собой гомогенную нерассеивающую изотропную среду;
- при данной длине волны (частоте) поглощает только один тип частиц вещества, а растворитель прозрачен;
- заселенность возбужденных энергетических уровней частиц при поглощении монохроматического светового потока незначительна;
- поглощающие частицы равномерно заполняют световой поток;
- в растворе не протекают побочные химические реакции, изменяющие концентрацию поглощающих частиц;
- поглощающие частицы не взаимодействуют между собой;
- на поглощающие частицы не оказывают влияния ни растворитель, ни ионная сила раствора;
- концентрация поглощающих частиц в растворе точно известна.

На практике такие условия выполняются не всегда. Поэтому чаще всего по формуле (7.21) вычисляют некоторую усредненную величину  $\bar{k}$ .

Если концентрация вещества в растворе выражена в моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент поглощения обозначают символом  $\varepsilon$  и называют молярным коэффициентом поглощения. Его размерность — л  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>  $\cdot$  см<sup>-1</sup>, а численное значение равно оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> при толщине поглощающего слоя 1 см. Для полос, соответствующих разрешенным электронным переходам,  $\varepsilon$  принимает значение 10<sup>3</sup> — 10<sup>5</sup>.

Концентрацию растворов веществ с неизвестными молярными массами обычно выражают в массовых долях. Если массовую долю измеряют в процентах, а толщину поглощающего слоя в см, то в этом случае коэффициент поглощения обозначают символом  $E_{1\%}^{1\text{см}}$  и называют удельным коэффициентом поглощения. Последний численно равен оптической плотности 1%-ного раствора при  $l=1$  см.

Для серии растворов с переменной концентрацией поглощающего вещества и  $l=\text{const}$  зависимость  $A=f(c)$  линейна при условии выполнения основного закона светопоглощения (рис. 7.14). Критерием его выполнения является постоянство  $k$ . Постоянство  $k$  свидетельствует о том, что основной закон светопоглощения не выполняется. В этом случае зависимость  $A=f(c)$  искривляется (рис. 7.14).

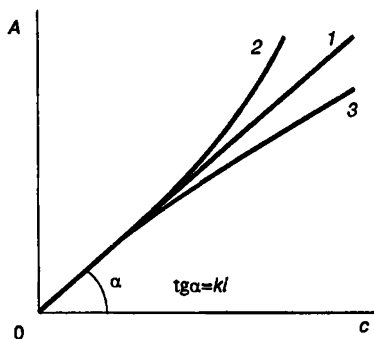


Рис. 7.14. Зависимость  $A$  от  $c$  при  $l = \text{const}$  в случае соблюдения основного закона светопоглощения (1), положительных (2) и отрицательных (3) отклонениях от него

Наиболее часто инструментальные причины проявляются при работе на фотометрах.

Химические причины обусловлены изменением числа поглощающих частиц вещества вследствие протекающих в растворе реакций протолиза, комплексообразования, окисления — восстановления и осадкообразования. Вызванные ими отклонения от основного закона светопоглощения могут быть как положительными, так и отрицательными и служат основой для изучения состояния веществ и равновесий в растворах.

При соблюдении основного закона светопоглощения в широком интервале длин волн спектры поглощения вещества в координатах  $A-\lambda$  ( $A-\nu$ ) имеют одинаковую форму независимо от толщины поглощающего слоя или концентрации вещества в растворе и характеризуются сохранением положения максимумов полос поглощения при одних и тех же длинах волн (частотах). Серии кривых  $A=f(\lambda)$  или  $A=f(\nu)$ , соответствующих различным значениям  $c$  и  $l$ , будет отвечать одна кривая  $k=f(\lambda)$  или  $k=f(\nu)$  (рис. 7.15). В случае неподчинения основному закону светопоглощения кривые  $k=f(\lambda)$  или  $k=f(\nu)$  для растворов одного и того же вещества различной концентрации обычно не совпадают (рис. 7.16).

Важным дополнением к основному закону светопоглощения является закон аддитивности оптических плотностей. В соответствии с этим законом оптическая плотность смеси веществ, подчиняющихся основному закону светопоглощения и не вступающих в химические реакции друг с другом, равна сумме парциальных оптических плотностей, отвечающих поглощению каждого вещества в отдельности:

Причины, вызывающие отклонения от основного закона светопоглощения, можно разделить на инструментальные и химические.

Инструментальные связаны с тем, что при измерениях практически всегда имеют дело с потоками излучения, охватывающими некоторый конечный интервал длин волн  $\Delta\lambda$  (частот  $\Delta\nu$ ), а не с идеально монохроматической волной  $\lambda$  (частотой  $\nu$ ). Работа с немонохроматическими пучками приводит к отрицательным отклонениям от основного закона светопоглощения.

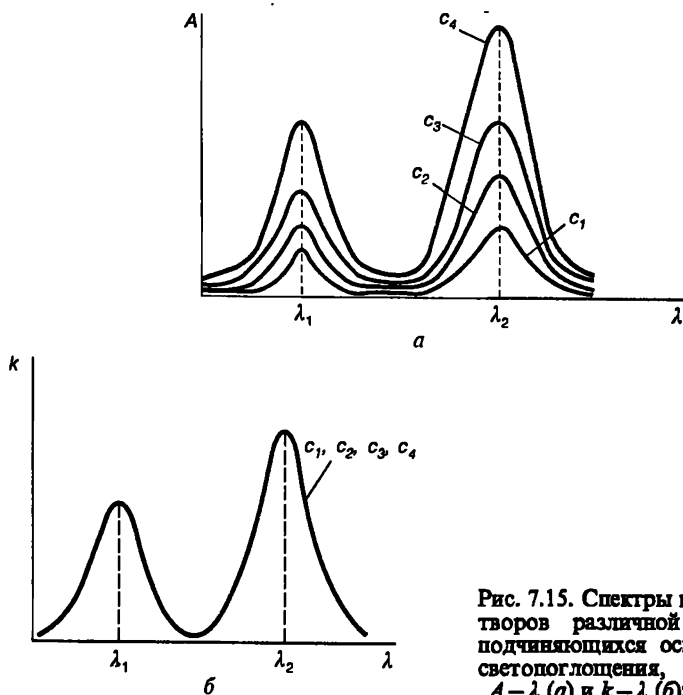


Рис. 7.15. Спектры поглощения растворов различной концентрации, подчиняющихся основному закону светопоглощения, в координатах  $A-\lambda$  (а) и  $k-\lambda$  (б);  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$

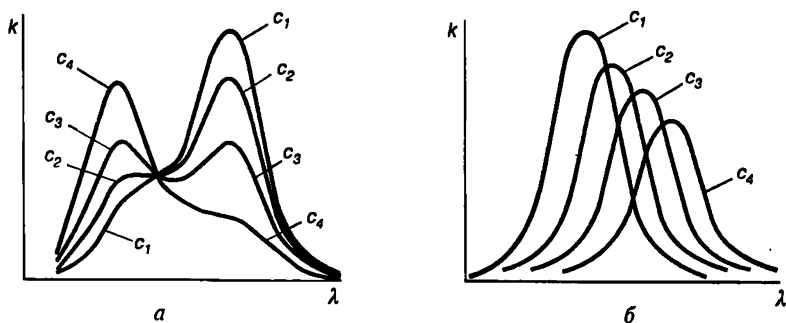


Рис. 7.16. Кривые  $k=f(\lambda)$  для растворов, не подчиняющихся основному закону светопоглощения  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ :

а — изменение интенсивности полос поглощения от концентрации; б — изменение интенсивности и положения полос поглощения от концентрации

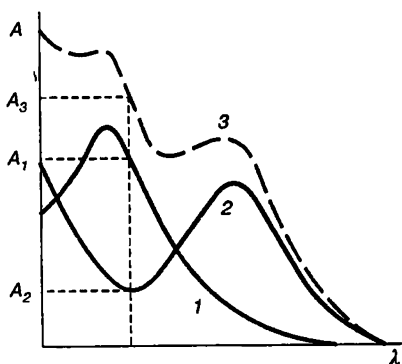


Рис. 7.17. Аддитивность оптических плотностей растворов двух веществ  $A_3 = A_1 + A_2$

Спектра поглощения смеси определяется суммой оптических плотностей первого и второго вещества.

#### 7.4.2. СПОСОБЫ И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Вещества, имеющие интенсивные полосы поглощения ( $\epsilon \geq 10^3$ ), определяют по их собственному поглощению. При определении веществ, имеющих слабоинтенсивные полосы поглощения, а также веществ, не обладающих собственным светопоглощением в доступном спектральном диапазоне в УФ и видимой области спектра, используют химические реакции, сопровождающиеся образованием или разрушением светопоглощающих соединений. Эти реакции называются фотометрическими. При определении неорганических веществ чаще всего используют реакции комплексообразования с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами. При определении органических веществ обычно прибегают к реакциям синтеза интенсивно окрашенных соединений (азосоединения, полиметиновые и хинониминные красители и т. д.).

Как и любые другие реакции, применяемые в аналитической химии, фотометрические реакции, несмотря на различия в их химизме, должны протекать быстро, количественно, избирательно. Кроме того, светопоглощение образующихся или разрушающихся в результате фотометрической реакции веществ должно подчиняться основному закону светопоглощения и быть постоянным во времени.

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i k_i c_i, \quad (7.23)$$

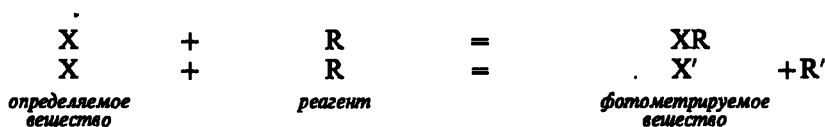
где  $A$  — оптическая плотность смеси вещества;  $A_i = k_i l c_i$  — парциальная оптическая плотность  $i$ -го вещества;  $k_i$  и  $c_i$  — коэффициент поглощения и концентрация  $i$ -го вещества.

На рис. 7.17 представлены индивидуальные спектры поглощения двух веществ и спектр поглощения их смеси. При любой длине волны каждая точка на кривой спектра

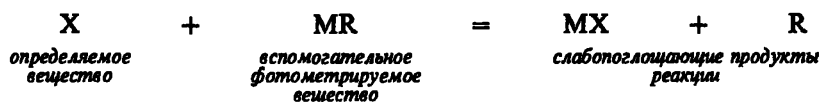
В аналитической литературе описано большое число фотометрических реакций, предназначенных для определения неорганических и органических веществ. При выборе фотометрической реакции основное внимание уделяют таким характеристикам, как чувствительность и селективность определения. Важно, чтобы основной закон светопоглощения выполнялся в широком интервале концентраций определяемого вещества.

Способы определения веществ методом абсорбционной молекулярной спектроскопии принято разделять на прямые и косвенные.

В прямых способах вещество определяют либо непосредственно по величине его светопоглощения, либо с помощью подходящей фотометрической реакции это вещество переводят в светопоглощающее соединение, а затем измеряют интенсивность его светопоглощения (т. е. фотометрируют):



При косвенных определениях измеряют светопоглощение вспомогательных веществ, которые при взаимодействии с определяемым веществом либо разрушаются (в этом случае содержание определяемого вещества находят по уменьшению светопоглощения вспомогательного соединения):



либо образуют новые светопоглощающие вещества:

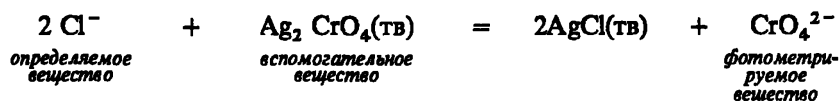


Схема любого способа фотометрического определения включает несколько этапов:

— перевод анализируемого образца в раствор и отделение, в случае необходимости, мешающих компонентов;

— проведение фотометрической реакции (если определяемое вещество обладает интенсивным селективным поглощением, то необходимость в проведении фотометрической реакции отпадает);

— измерение светопоглощения раствора, полученного в результате проведения фотометрической реакции (или раствора анализируемого образца, если фотометрическая реакция не проводилась);

— расчет содержания определяемого вещества в анализируемом образце и его метрологическая оценка.

Каждый из перечисленных этапов одинаково важен, так как от правильности выполнения всех операций на том или ином этапе и учета всех факторов, влияющих на точность фотометрического определения, зависит конечный результат.

Фотометрические реакции проводят в условиях, обеспечивающих полноту превращения определяемого вещества. Важнейшими из них являются: рН раствора, концентрации реагентов, время реакции, температура.

Фотометрируемые растворы должны быть истинными во всем диапазоне определяемых концентраций. В тех случаях, когда это условие не выполняется, либо переходят в область более низких концентраций, либо используют защитные коллоиды, препятствующие образованию твердой фазы. Малорастворимые фотометрируемые соединения можно экстрагировать не смешивающимися с водой органическими растворителями. Метод, основанный на экстракции фотометрируемого соединения и измерении светопоглощения экстракта, называемый экстракционно-фотометрическим, получил широкое распространение. Его часто применяют при анализе сложных смесей, когда необходимо определить малые количества одних веществ в присутствии больших количеств других, например, при определении примесей в веществах высокой частоты. В ряде случаев применение экстракции позволяет повысить чувствительность фотометрических определений, поскольку дает возможность сконцентрировать малые количества определяемого вещества в органической фазе.

Абсорбционный молекулярный анализ в УФ и видимой области может быть выполнен фотометрическим или спектрофотометрическим методом. Для достижения максимальной чувствительности и точности определения измерение светопоглощения проводят в оптимальном интервале длин волн (частот), вырезаемом светофильтром в фотометрическом методе, и при оптимальной длине волны (частоте) в спектрофотометрическом методе. При выборе оптимального спектрального интервала или оптимальной длины волны (частоты) можно использовать любую полосу поглощения фотометрируемого соединения, свободную от наложения полос других веществ, присутствующих в растворе, и, по возможности, с большим коэффициентом поглощения. Если имеет место наложение полос, то выбирают такую область спектра, в которой можно пренебречь светопоглощением посторонних

веществ. Когда этого сделать нельзя, используют специальные приемы, позволяющие учесть или исключить поглощение посторонних веществ, либо проводят разделение. Светофильтр и длину волны (частоту), используемые для измерения светопоглощения, принято называть рабочими. Очевидно, что длина волны максимального пропускания рабочего светофильтра должна располагаться вблизи максимума полосы поглощения.

Спектрофотометрический метод в сравнении с фотометрическим имеет преимущества в чувствительности и точности определения, если фотометрируемое соединение обладает узкими полосами поглощения. При фотометрировании соединений, имеющих широкополосные спектры, спектрофотометрический метод не имеет преимуществ перед фотометрическим методом.

Поглощение исследуемого раствора обычно измеряют относительно растворителя, поглощение которого условно принимают равным нулю. Такой метод измерения называют абсолютным.

Относительная погрешность определения концентрации при фотометрических измерениях выражается формулой:

$$\Delta c/c = (\Delta A/A) + (\Delta k/k) + (\Delta l/l), \quad (7.24)$$

где  $\Delta c$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta k$ ,  $\Delta l$  — абсолютные погрешности определения (измерения) концентрации, оптической плотности, коэффициента поглощения и толщины поглощающего слоя, соответственно.

Наибольший вклад в суммарную погрешность определения концентрации вносит погрешность измерения оптической плотности:

$$\Delta A/A = 0,434\Delta T/(TA) = 0,434\Delta T/(10^{-4}A), \quad (7.25)$$

где  $\Delta T$  — абсолютная погрешность измерения пропускания.

У большинства фотометрических приборов стрелочного типа, имеющих малую измерительную шкалу, величина  $\Delta T$  постоянна по всей шкале пропускания и достигает значения  $\Delta T = \pm 0,003$ . Зависимость  $\Delta A/A$  от  $A$  в этом случае представляет собой кривую с минимумом при  $A_{\text{опт}} = 0,434$  или  $T_{\text{опт}} = 36,8\%$  (рис. 7.18). Интервал оптических плотностей, в котором относительная погрешность измерения оптической плотности не превышает удвоенной минимальной, т. е.  $(\Delta A/A) \cdot 100\% \leq 2(\Delta A/A)_{\text{мин}} \cdot 100\% = 1,76\%$ , ограничен значениями 0,12 и 1,2.

У высококачественных спектрофотометров величина  $\Delta T$  на разных участках шкалы пропускания неодинакова и часто отвечает формуле  $\Delta T = \pm 0,003 \sqrt{T^2 + T}$ . Кривая зависимости  $\Delta A/A = f(A)$  в этом случае имеет минимум при  $A_{\text{опт}} = 1,00$



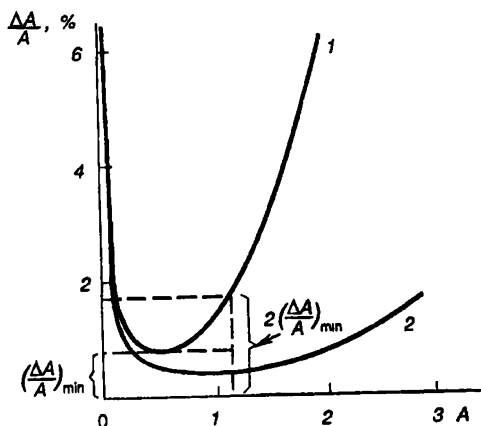


Рис. 7.18. Зависимость  $\Delta A/A$  от  $A$ :

- 1)  $\Delta T = \pm 0,003$  (кривая Шмидта); 2)  $\Delta T = \pm 0,003 \sqrt{T^2 + T}$

( $T_{\text{опт}} = 10,0\%$ ), а интервал оптических плотностей, в котором относительная погрешность  $\Delta A/A$  не превышает  $1,76\%$ , расширяется в сторону больших значений оптических плотностей вплоть до  $A \sim 3,0$  (рис. 7.18). Фактическую относительную погрешность измерения оптической плотности фотометрическим прибором и отвечающий этому прибору оптимальный диапазон измерения оптических плотностей можно оценить лишь на основе экспериментального изучения зависимости  $\Delta A/A = f(A)$ .

У большинства фотометрических приборов оптимальный диапазон оптических плотностей простирается от 0,12 до 1,2. При фиксированной толщине поглощающего слоя концентрации фотометрируемых растворов, отвечающие оптимальному диапазону оптических плотностей, могут различаться в 10 раз. Значительное расширение интервала концентраций фотометрируемых растворов может быть достигнуто изменением толщины поглощающего слоя. В наборах кювет, прилагаемых к фотометрическим приборам, имеются кюветы с толщиной поглощающего слоя от 0,10 до 100 мм. С их помощью можно фотометрировать растворы, различающиеся по концентрации в 10000 раз при условии соблюдения ими основного закона светопоглощения.

Концентрацию вещества в анализируемом растворе устанавливают, сравнивая его поглощение с поглощением растворов, содержащих известные количества определяемого вещества. Условия приготовления (порядок прибавления реагентов, их количества, кислотность раствора и т. д.) и измерения светопоглощения (светофильтр или длина волны, толщина кюветы) этих растворов должны быть строго идентичны. Для расчета концентрации вещества в анализируемом растворе по результатам фотометрических измерений используют метод градуировочного графика, метод добавок и метод коэффициента.

### 7.4.3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

По точности определения концентрации абсолютный фотометрический метод уступает классическим методам химического анализа, характеризующимся погрешностями 0,2 — 0,5%. С целью повышения точности молекулярного абсорбционного анализа и расширения диапазона определяемых концентраций используют дифференциальные методы.

В практике молекулярного абсорбционного анализа наибольшее распространение получил метод отношения пропусканий, применяемый для определения высоких концентраций веществ с точностью близкой классическим методам анализа. В этом методе в качестве раствора сравнения используют раствор вещества с известной концентрацией  $c_0$ . Измеряемая этим методом относительная оптическая плотность  $A_{\text{отн}}$  анализируемого раствора с концентрацией вещества  $c_x$  ( $c_x > c_0$ ) равна:

$$A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = kl(c_x - c_0), \quad (7.26)$$

где  $A_x$  и  $A_0$  — оптические плотности анализируемого раствора и раствора сравнения.

Концентрацию вещества в анализируемом растворе на основании измерения относительной оптической плотности рассчитывают по уравнению:

$$c_x = c_0 + FA_{\text{отн}}, \quad (7.27)$$

где  $F$  — фактор пересчета.

Для нахождения значения фактора  $F$  готовят ряд растворов с известной концентрацией определяемого вещества, для которых выполняется основной закон светопоглощения. Измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно первого из них, имеющего минимальную концентрацию. Затем измеряют оптические плотности всех последующих растворов по отношению ко второму и т. д. По формуле:

$$F_{j,i} = (c_j - c_i) / (A_j - A_i), \quad (7.28)$$

(здесь индексы  $j$  и  $i$  относятся к измеряемому раствору и раствору сравнения соответственно, причем  $j = i + 1, i + 2$  и т. д.) рассчитывают значения фактора для каждого измерения и находят его среднее значение.

При определении концентрации вещества в анализируемом растворе методом отношения пропусканий можно воспользоваться градуировочным графиком. Для его построения измеряют относительные оптические плотности серии стандартных раство-

ров, используя в качестве раствора сравнения раствор с наименьшей концентрацией. Относительно этого же раствора измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику интерполяцией находят концентрацию вещества в нем,  $c_x$ .

Метод отношения пропусканий является составной частью более общего метода полной (двусторонней) дифференциальной абсорбционной спектроскопии. Последний основан на фотометрировании анализируемых растворов, в которых концентрация вещества  $c_x$  может быть как больше, так и меньше концентрации его в растворе сравнения  $c_0$ . В первом случае ( $c_x > c_0$ ) измеряемая величина относительной оптической плотности положительна, а во втором ( $c_x < c_0$ ) — отрицательна. Современные микропроцессорные фотометрические приборы могут измерять как положительные, так и отрицательные значения оптической плотности. Если фотометрический прибор не приспособлен для измерения отрицательной оптической плотности, то измеряют оптическую плотность раствора сравнения относительно анализируемого раствора и измеренной величине приписывают знак «минус». Концентрацию вещества в анализируемом растворе на основании результатов измерений, выполненных по методу полной дифференциальной фотометрии, можно найти либо расчетным путем по формуле (7.27), либо с помощью градуировочного графика. Графический способ применяют чаще. При построении граду-

ировочного графика измеряют оптические плотности серии стандартных растворов, используя в качестве раствора сравнения один из них с промежуточной концентрацией вещества. На рис. 7.19 приведены градуировочные графики различных методов абсорбционной молекулярной спектроскопии. Очевидно, что абсолютный метод абсорбционной спектроскопии является частным случаем дифференциального метода, в котором  $c_0 = 0$ .

Повышение точности фотометрических определений при дифференциальных измерениях можно объяснить следующим образом. При настройке шкалы спектрофотометра на  $T=100\%$  по раствору сравнения с concentra-

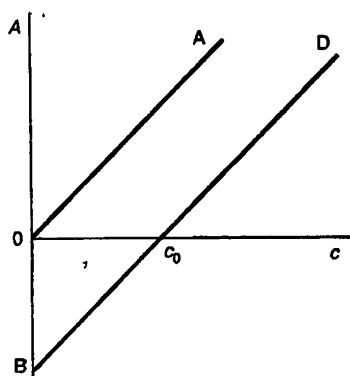


Рис. 7.19. Градуировочные графики методов молекулярной абсорбционной спектроскопии:

OA — абсолютный метод;  $c_0D$  — метод отношения пропусканий; BD — метод полной дифференциальной спектроскопии

цией  $c_0 > 0$  выходную щель монохроматора раскрывают до тех пор, пока интенсивность светового потока, прошедшего через этот раствор, не сравняется с интенсивностью светового потока, проходящего через растворитель при абсолютных абсорбционных измерениях. В итоге возрастают интенсивности световых потоков: падающего на измеряемый раствор и выходящего из него. Отношение мощностей этих потоков остается постоянным и равным пропусканию измеряемого раствора, но их разность возрастает. Соответственно возрастает точность измерения этой разности и, следовательно, точность абсорбционного метода анализа.

Выбор раствора сравнения является наиболее ответственной процедурой при выполнении дифференциальных фотометрических определений. При выборе раствора сравнения руководствуются положениями теории погрешностей фотометрических измерений. В соответствии с этой теорией относительная погрешность измерения оптической плотности дифференциальными методами определяется формулой:

$$\Delta A/A = 0,434 \Delta T / (k l c_0 + A_{\text{отн}}) 10^{-A_{\text{отн}}} \quad (7.29)$$

при условии, что величина  $\Delta T$  постоянна во всем диапазоне измерения пропускания. Из формулы (7.29) следует, что относительная погрешность уменьшается с увеличением произведения  $k l c_0$  (так называемой условной оптической плотности раствора сравнения) и уменьшением  $A_{\text{отн}}$ . Однако концентрацию раствора сравнения нельзя повышать безгранично, так как с ростом  $c_0$  величина  $k l c_0$  сначала возрастает, а затем, достигнув максимального значения, начинает уменьшаться вследствие уменьшения  $k$ , вызванного отклонением от основного закона светопоглощения, что характерно для растворов с высокими концентрациями. Поэтому для достижения максимальной точности определения концентраций веществ при дифференциальных измерениях рекомендуется использовать раствор сравнения, для которого значение условной оптической плотности  $k l c_0$  максимально.

#### 7.4.4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Абсорбционная молекулярная спектроскопия является эффективным методом изучения химических равновесий в растворах. Определение констант равновесий этим методом основывается на использовании трех законов: закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей. Использование абсорбционной молекулярной спектроскопии для определения констант равновесий в растворах

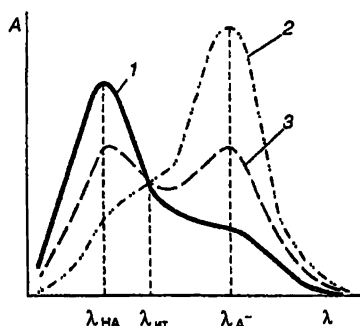


Рис. 7.20. Спектры поглощения эквимолярных растворов кислоты HA:

1 — молекулярная форма HA; 2 — ионизированная форма  $A^-$ ; 3 — смесь молекулярной и ионизированной форм

ность раствора кислоты будет уменьшаться и достигнет минимума, а при длине волны  $\lambda_A$ , отвечающей полосе поглощения ионизированной формы, она, напротив, будет возрастать и достигнет максимума в момент полной ионизации кислоты. Спектры поглощения эквимолярных растворов кислоты с различным соотношением молекулярной и ионизированной форм обычно пересекаются в так называемых изобестических точках  $\lambda_{ит}$ . Последние проявляются достаточно четко лишь в том случае, если температура и ионная сила растворов поддерживаются постоянными. В изобестических точках коэффициенты поглощения молекулярной и ионизированной форм равны.

Поглощение раствора кислоты, содержащего молекулярную и ионизированную форму, при любой длине волны определяется выражением:

$$A = k_{HA}lc\alpha_{HA} + k_Alc\alpha_A, \quad (7.30)$$

где  $A$  — оптическая плотность раствора кислоты;  $k_{HA}$  и  $k_A$  — коэффициенты поглощения молекулярной и ионизированной форм;  $\alpha_{HA}$  и  $\alpha_A$  — их молярные доли;  $c$  — общая (аналитическая) концентрация кислоты в растворе.

Для упрощения формы записи в формулах (7.30) — (7.35) заряд ионизированной формы кислоты опущен.

Подставляя

$$\alpha_{HA} = [H^+]/([H^+] + K_a), \quad \alpha_A = K_a/([H^+] + K_a), \quad (7.31)$$

(где  $K_a$  — константа диссоциации кислоты) в выражение (7.30) и заменяя в нем произведения

рассмотрим на примере определения констант протолитических равновесий.

Предположим, что полосы поглощения молекулярной и ионизированной форм кислоты HA находятся в различных областях спектра (рис. 7.20). В соответствии с законом действующих масс при увеличении pH раствора концентрация молекулярной формы кислоты уменьшается, а ионизированной — возрастает. Следовательно, при длине волны  $\lambda_{HA}$ , отвечающей полосе поглощения молекулярной формы, оптическая плот-

$$k_{\text{HA}}lc = A_{\text{HA}}, k_{\text{A}}lc = A_{\text{A}}, \quad (7.32)$$

получаем:

$$A = \{A_{\text{HA}}[\text{H}^+]/([\text{H}^+] + K_a)\} + \{A_{\text{A}}K_a/([\text{H}^+] + K_a)\}. \quad (7.33)$$

Решив уравнение (7.33) относительно  $K_a$ , окончательно будем иметь:

$$K_a = \{(A - A_{\text{HA}})/(A_{\text{A}} - A)\} [\text{H}^+] = \{(A - A_{\text{HA}})/(A_{\text{A}} - A)\} 10^{-\text{pH}}. \quad (7.34)$$

Уравнение (7.34) является основным для расчета  $K_a$ .

Для определения величины  $K_a$  готовят серию эквимольных растворов кислоты с различными значениями pH, лежащими в интервале  $\text{p}K_a - 2 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_a + 2$ , используя подходящий буфер. Значения pH приготовленных растворов измеряют на иономере со стеклянным электродом. Спектры поглощения этих растворов регистрируют в кюветах одинаковой толщины. На основании полученных спектров выбирают длину волны, при которой различие в поглощении молекулярной и ионизированной форм максимально. При выбранной длине волны определяют значения  $A_{\text{HA}}$  (для растворов с  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 2$ ) и  $A_{\text{A}}$  (для растворов с  $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 2$ ). При этой же длине волны определяют оптические плотности  $A_i$  растворов, имеющих промежуточные значения pH: от  $\text{pH} = \text{p}K_a - 2$  до  $\text{pH} = \text{p}K_a + 2$ . Найденные значения pH и оптических плотностей  $A_{\text{HA}}$ ,  $A_{\text{A}}$ ,  $A_i$  подставляют в формулу (7.34) и получают совокупность значений  $K_{a,i}$ , которую обрабатывают статистически.

Константу диссоциации кислоты можно определить графическим методом на основании изучения зависимости оптической плотности растворов при выбранной длине волны от величины pH. Из уравнения (7.34) в результате преобразований получим:

$$A = (A_{\text{HA}}10^{-\text{pH}} + A_{\text{A}}10^{-\text{p}K_a})/(10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{p}K_a}). \quad (7.35)$$

Функция  $A = f(\text{pH})$ , определяемая выражением (7.35), является монотонной, непрерывной и имеет точку перегиба при  $A = (A_{\text{HA}} + A_{\text{A}})/2$  и две асимптоты  $A = A_{\text{HA}}$  и  $A = A_{\text{A}}$  (рис. 7.21). В растворах с  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 2$  спектр поглощения кислоты отвечает молекулярной форме, а в растворах с  $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 2$  — спектру ионизированной формы. В точке перегиба, в соответствии с выражениями (7.34) и (7.35),  $[\text{HA}] = [\text{A}]$  и  $\text{pH} = \text{p}K_a$ . Таким образом, перпендикуляр, опущенный из точки перегиба кривой  $A = f(\text{pH})$  на ось абсцисс, позволяет определить значение  $\text{p}K_a$  (рис. 7.21).

Константа диссоциации кислоты, найденная из результатов pH-метрических и спектрофотометрических измерений опи-

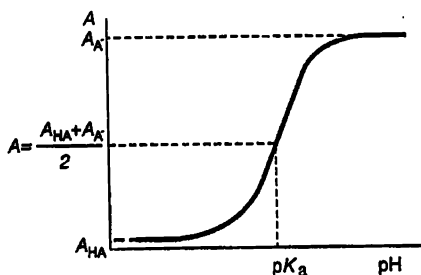


Рис. 7.21. Зависимость оптической плотности растворов кислоты НА от рН при длине волны, отвечающей максимуму полосы поглощения ионизированной формы

санным выше способом, является смешанной константой, определяемой выражением:

$$K_a = (a_{H^+})[A^-]/[HA], \quad (7.36)$$

где  $a_{H^+}$  — активность ионов водорода.

Термодинамическую константу диссоциации  $K_a^0$  можно рассчитать по формуле:

$$pK_a^0 = pK_a - \lg f_{A^-}, \quad (7.37)$$

где  $f_{A^-}$  — коэффициент активности ионизированной формы кислоты.

В большинстве случаев определение константы диссоциации проводят в буферных растворах, ионная сила которых  $I \leq 0,1$ . Тогда, в соответствии с теорией Дебая — Хюккеля, уравнение (7.37) примет вид:

$$pK_a^0 = pK_a + \frac{0,505 \sqrt{I}}{1 + 1,6 \sqrt{I}}. \quad (7.38)$$

В заключение отметим, что измерение светопоглощения при длине волны изобестической точки  $\lambda_{ит}$  позволяет определить общую концентрацию кислоты в растворе. Действительно, при этой длине волны  $k_{HA} = k_{A^-} = k$  и уравнение (7.30) преобразуется к виду:

$$A = klc. \quad (7.39)$$

#### 7.4.5. АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Метод абсорбционной молекулярной спектроскопии позволяет определять одновременно несколько веществ в смеси без их предварительного разделения. Классический анализ многокомпонентных смесей основан на решении систем линейных уравнений, число которых должно быть равно или больше числа определяемых компонентов.

Если в растворе присутствует смесь двух веществ, то оптические плотности такого раствора при двух длинах волн (при наблюдении основного закона светопоглощения и закона аддитив-

ности оптических плотностей), выражаются двумя уравнениями Фирордта:

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1} &= k_1^{\lambda_1} c_1 l + k_2^{\lambda_1} c_2 l, \\ A^{\lambda_2} &= k_1^{\lambda_2} c_1 l + k_2^{\lambda_2} c_2 l, \end{aligned} \quad (7.40)$$

где  $k_1^{\lambda_1}$ ,  $k_1^{\lambda_2}$ ,  $k_2^{\lambda_1}$ ,  $k_2^{\lambda_2}$  — коэффициенты поглощения первого и второго компонентов смеси при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

Измерив оптические плотности раствора при двух длинах волн, и предварительно определив значения коэффициентов поглощения при этих же длинах волн, решением системы уравнений (7.40) находят концентрации компонентов в смеси:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{A^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - A^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}) l} = \frac{(A^{\lambda_1}/k_2^{\lambda_1}) - (A^{\lambda_2}/k_2^{\lambda_2})}{[(k_1^{\lambda_1}/k_2^{\lambda_1}) - (k_1^{\lambda_2}/k_2^{\lambda_2})] l}, \\ c_2 &= \frac{A^{\lambda_2} k_1^{\lambda_1} - A^{\lambda_1} k_1^{\lambda_2}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}) l} = \frac{(A^{\lambda_2}/k_1^{\lambda_2}) - (A^{\lambda_1}/k_1^{\lambda_1})}{[(k_2^{\lambda_2}/k_1^{\lambda_2}) - (k_2^{\lambda_1}/k_1^{\lambda_1})] l}. \end{aligned} \quad (7.41)$$

Точность определения концентраций  $c_1$  и  $c_2$  тем выше, чем больше разность:

$$(k_1^{\lambda_1}/k_2^{\lambda_1}) - (k_1^{\lambda_2}/k_2^{\lambda_2}) \quad (7.42)$$

или аналогичная ей разность:

$$(k_2^{\lambda_2}/k_1^{\lambda_2}) - (k_2^{\lambda_1}/k_1^{\lambda_1}). \quad (7.43)$$

Для нахождения длин волн, отвечающих этому соотношению, по известным спектрам поглощения чистых компонентов смеси строят кривую  $k_1^{\lambda}/k_2^{\lambda} = f(\lambda)$ . Длины волн в максимуме и минимуме этой кривой отвечают наибольшей разности (7.42) и, следовательно, их можно использовать в качестве рабочих (рис. 7.22, а). Однако при неполном перекрывании полос поглощения компонентов смеси кривая  $k_1^{\lambda}/k_2^{\lambda} = f(\lambda)$  не имеет экстремальных значений. В этом случае в качестве рабочих можно использовать длины волн, соответствующие максимальным по абсолютной величине значениям разностей  $k_1^{\lambda_1} - k_2^{\lambda_1}$  и  $k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2}$  (рис. 7.22, б). Найденные описанными способами длины волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  не всегда отвечают максимумам поглощения компонентов смеси. Иногда они могут находиться в областях спектра, неудобных для проведения фотометрических измерений (круто спадающие или круто



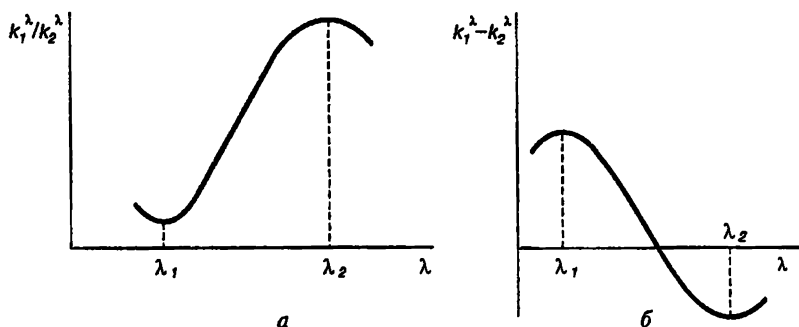


Рис. 7.22. Выбор длины волны для анализа двухкомпонентной смеси по методу Фирордта

восходящие участки полос поглощения, области переключения источников и приемников излучения, рассеянное излучение и т. д.). Поэтому при окончательном выборе рабочих длин волн следует добиваться разумного компромисса, обеспечивающего оптимизацию условий проведения анализа.

Точность результатов анализа двухкомпонентных смесей зависит также и от соотношения концентраций компонентов. Погрешность определения концентрации компонента смеси резко возрастает с уменьшением его относительного содержания.

### Общие указания

При выполнении практических работ необходимо руководствоваться перечисленными ниже рекомендациями.

1. Внимательно изучить разделы пособия, касающиеся выполняемой работы.

2. Строго следовать методике приготовления растворов, так как рекомендуемые условия получения фотометрируемого соединения (кислотность растворов, концентрации реагентов, порядок их прибавления и т. п.) оптимизированы. При приготовлении растворов объемы стандартного раствора определяемого вещества и объемы анализируемых растворов следует отмеривать с максимальной точностью (бюреткой, пипеткой). Конечные объемы растворов должны быть одинаковыми, поэтому их следует готовить в мерных колбах или градуированных пробирках. Растворы, предназначенные для градуировки фотометрического прибора и анализируемые растворы желательно готовить одновременно.

3. Кюветы, предназначенные для измерения поглощения растворов, должны быть тщательно очищены. Их моют концент-

рированной  $\text{HCl}$ , промывают дистиллированной водой и насухо вытирают снаружи. Высушивают кюветы изнутри только при работе с органическими растворителями, несмешивающимися с водой. Во всех других случаях кювету перед заполнением лишь ополаскивают небольшой порцией раствора во избежание его разбавления. Заполняют кювету до такого уровня, чтобы световой поток полностью проходил через слой раствора.

Загрязненные органическими веществами кюветы рекомендуют предварительно очищать органическими растворителями.

4. Кюветы следует устанавливать в кюветное отделение прибора всегда в строго определенное положение во избежание погрешностей, связанных с отражением и рассеянием светового потока. Для установки кювет в кюветное отделение используют специальный кюветодержатель. Кюветодержатель крепится на подвижной каретке. Перемещая каретку, в световой поток постепенно вводят кюветы с раствором сравнения и измеряемыми растворами. Следует избегать вытекания раствора из кюветы на ее внешние стенки, так как во-первых, это сказывается на прозрачности кюветы, а во-вторых, вызывает коррозию кюветодержателя и кюветного отделения.

5. Познакомиться с описанием и порядком измерения на фотометрическом приборе. Включить прибор за 15 мин до начала измерений. Отсчет по измерительной шкале прибора необходимо сделать несколько раз, повторив процедуру настройки шкалы, до получения воспроизводимых результатов. Иногда полезно повторно наполнить кювету и провести измерение вновь. Отсчет по измерительной шкале необходимо производить с точностью, указанной в паспорте прибора (0,001 единицы  $A$  в случае спектрофотометров; 0,01 единицы  $A$  в случае фотометров).

6. По окончании работы необходимо выключить прибор, вымыть кюветы и использованную мерную посуду, привести в порядок рабочее место.

7. Записи в лабораторном журнале рекомендуется делать в следующем порядке: а) название выполняемой работы; б) формула фотометрируемого соединения; в) краткая методика приготовления фотометрируемых растворов; г) условия проведения измерений; д) результаты измерений в виде таблиц и графиков; е) обработка результатов измерений и оценка значений определяемых величин.

### *Анализ однокомпонентных систем фотометрическим методом*

При выполнении фотометрических определений определяемое вещество в большинстве случаев с помощью подходящей фотометрической реакции переводят в форму, обладающую значительным поглощением в УФ или видимой области спектра.

Условия проведения этой реакции должны обеспечивать полноту образования светопоглощающего соединения и выполнение основного закона светопоглощения в широком диапазоне концентраций. Для получения воспроизводимых и надежных результатов при выполнении фотометрических определений следует также оптимизировать условия измерения светопоглощения образующегося соединения. Оптимизация условий фотометрических измерений предполагает:

- выбор длины волны (спектрального диапазона);
- выбор толщины кюветы;
- нахождение области линейности определяемых концентраций.

**Порядок работы.** 1. Готовят пять растворов с известным содержанием определяемого вещества согласно одной из приведенных ниже методик.

2. Измеряют на фотометре оптические плотности третьего раствора со всеми светофильтрами, кроме первого, в кювете с  $l=1$  см. Результаты измерений записывают по следующей форме:

Таблица 7.11. Выбор светофильтра ( $c_3 = \dots$  мкг/мл,  $l=1$  см)

Номер светофильтра	1	2	3	и т. д.
<i>A</i>				

Выбирают светофильтр, для которого оптическая плотность имеет наибольшее значение.

Сравнивают значения  $\lambda_{\text{max}}$  пропускания выбранного светофильтра (приводится в описании фотометра) и  $\lambda_{\text{max}}$  полосы поглощения фотометрируемого соединения.

Подбирают кювету с таким расчетом, чтобы измеряемые значения оптических плотностей приготовленных растворов с выбранным светофильтром укладывались в оптимальном диапазоне.

3. Измеряют оптические плотности растворов сравнения и анализируемого растворов в выбранной кювете с выбранным светофильтром. Результаты измерений записывают по следующей форме:

Таблица 7.12. Данные для построения градуировочного графика (№ светофильтра, ...,  $l = \dots$  см)

Номер раствора	1	2	3	...	анализируемый
<i>c</i> , мкг/мл					
<i>A</i>					

По данным табл. 7.12 строят градуировочный график в координатах  $A - c$  (мкг/мл) и находят массу элемента в анализируемом растворе  $m_x$ .

4. Рассчитывают чувствительность фотометрического способа определения элемента и коэффициент молярного поглощения фотометрируемого соединения на основании регрессионного анализа градуировочного графика. Процедуру расчета выполняют на микро-ЭВМ или микрокалькуляторе. Результаты расчета коэффициентов линейного градуировочного графика  $A = a_0 + a_1 c$  представляют в следующем виде:

$$\begin{array}{lll} a_0 = \dots; & s(a_0) = \dots; & \Delta a_0 = s(a_0) t(p=0,95, f) = \dots; \\ a_1 = \dots; & s(a_1) = \dots; & \Delta a_1 = s(a_1) t(p=0,95, f) = \dots \end{array}$$

Значение коэффициента молярного поглощения фотометрируемого соединения следует записывать, выделяя целую степень десяти, например:  $\varepsilon = (N \pm \Delta N) \cdot 10^n$ .

## Практические работы

### Работа 18

#### Определение никеля диметилглиоксимом в присутствии окислителей

В щелочной среде (аммиак, щелочь) в присутствии окислителя (бром, иод, пероксид водорода, персульфат аммония) никель образует с диметилглиоксимом ( $H_2D$ ) растворимый в воде красно-коричневый комплекс. Установлено, что в результате реакции происходит окисление никеля, вероятно, до  $Ni(III)$ . В зависимости от того, проводится ли реакция в среде аммиака или среде щелочи, образуются два различных комплекса, отличающиеся своими спектральными характеристиками. Комплекс, образующийся в щелочной среде, характеризуется интенсивной полосой поглощения с  $\lambda_{\max} = 470$  нм и  $\varepsilon_{\max} = 1,3 \cdot 10^4$ . Соотношение  $Ni : H_2D$  в комплексе равно 1 : 3.

Для аналитических целей лучшим окислителем является иод, так как получающееся в его присутствии комплексное соединение более устойчиво во времени. Кроме того, избыток иода не окисляет диметилглиоксим, что позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов фотометрических определений. Определению никеля описанной фотометрической реакцией мешают большинство элементов. Их чаще всего маскируют тартратами или цитратами.

## Реагенты

Стандартный раствор никеля(II), 0,01 мг/мл.

Иод, 0,05 М раствор.

Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в 20%-ном растворе NaOH.

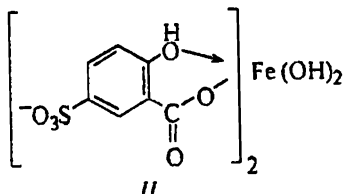
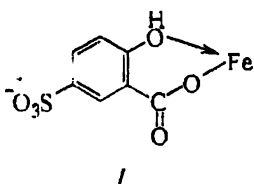
Выполнение определения. В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят 20 мл воды, стандартный раствор никеля с содержанием (мг): 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,10 соответственно, 0,5 мл раствора иода, 0,5 мл раствора диметилглиоксима. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Через 10 мин растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график.

Аликвотную часть анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, разбавляют водой до 20 мл и далее проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки. Спустя 10 мин после приготовления, раствор фотометрируют относительно воды. Содержание никеля находят по градуировочному графику.

## Работа 19

### Определение железа(III) сульфосалициловой кислотой

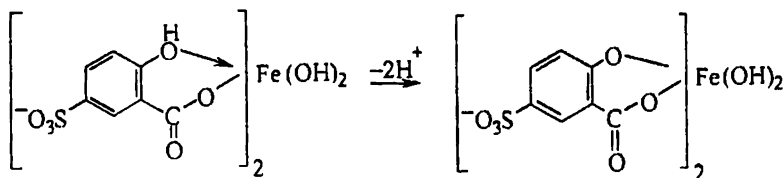
Железо(III) образует с сульфосалициловой кислотой в зависимости от кислотности раствора ряд окрашенных комплексов. При pH 1,8 — 2,5 образуется красно-фиолетовый катионный комплекс(I), имеющий полосу поглощения с  $\lambda_{\max} = 510$  нм и  $\epsilon_{\max} = 1,8 \cdot 10^3$



При увеличении pH до 4 — 8 раствор приобретает красно-бурю окраску, которую приписывают анионному бис-комплексу(II).

В щелочных средах ( $9 < \text{pH} < 11,5$ ) образуется комплекс желтого цвета с полосой поглощения  $\lambda_{\max} = 416$  нм и  $\epsilon_{\max} = 5,8 \cdot 10^3$ . При  $\text{pH} > 12$  происходит его разложение с выпадением в осадок гидро-

ксида железа. Ранее предполагалось, что образующийся в щелочных средах комплекс является трисульфосалицилатом Fe(III). Однако в более поздних исследованиях высказывается другая точка зрения относительно природы этого комплекса. Предполагают, что его образование связано не с присоединением третьей молекулы реагента, а с депротонированием бис-комплекса:



В результате упрочнения связи атома железа с фенольным кислородом происходит сдвиг полосы поглощения бис-комплекса в коротковолновую область спектра.

В практике молекулярного абсорбционного анализа применяются лишь комплексы, образующиеся в кислой и щелочной средах. Моносальфосалицилатный комплекс используют для определения Fe(III) в присутствии Fe(II), магния, марганца, меди, алюминия, редкоземельных элементов. Фториды мешают определению Fe(III).

В щелочной среде вследствие легкой окисляемости Fe(II) в Fe(III) с помощью сульфосалициловой кислоты можно определить сумму Fe(II) и Fe(III). Фторид-ионы не мешают определению железа сульфосалициловой кислотой в щелочной среде.

### Реагенты

Стандартный раствор железа(III), 0,1 мг/мл.

Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор.

Серная кислота, 1 М раствор.

Аммиак, 10%-ный раствор.

**Выполнение определения. 1. Кислая среда.** В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят стандартный раствор железа с содержанием (мг): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,30 соответственно, 10 мл воды, 1 мл раствора серной кислоты, 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график.

Для определения железа в анализируемом растворе аликвоту этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды.

Содержание железа определяют по градуировочному графику, построенному по результатам фотометрирования растворов сравнения.

2. *Щелочная среда.* В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят стандартный раствор железа с содержанием (мг): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,30 соответственно, 10 мл воды, 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора аммиака. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график.

Для определения железа в анализируемом растворе аликвоту этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды. Содержание железа определяют по градуировочному графику.

## Работа 20

### Определение фосфора в виде фосформолибденовой сини

Фосфат-ионы в кислой среде в присутствии избытка молибдата образуют обладающую слабо-желтой окраской фосформолибденовую гетерополиоксиду  $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ , поглощающую излучение в УФ спектральном диапазоне. Это соединение используют для определения фосфора в относительно концентрированных растворах.

Восстановлением фосформолибденовой кислоты получают интенсивно окрашенную фосформолибденовую синь. Использование этой формы позволило разработать высокочувствительный способ определения фосфора. Восстановление проводят в мягких условиях для того, чтобы избежать восстановления присутствующих в растворе свободных ионов молибдата. В качестве восстановителей используют аскорбиновую кислоту, гидразин, соль Мора,  $SnCl_2$  и др. Интенсивность окраски фосформолибденовой сини зависит от реагента, применяемого для восстановления, и кислотности раствора. В виде фосформолибденовой сини фосфор определяют в сталях, никеле, меди, хrome, алюминиевых и титановых сплавах, органических соединениях, биологических материалах, нефтепродуктах, природных и сточных водах. Этим способом можно определять ортофосфаты в присутствии фосфитов и органических соединений фосфора.

Определению фосфора в виде фосформолибденовой сини мешают сильные восстановители и окислители, а так же мышьяк (V), кремний и германий, образующие с молибдатом гетерополи-

кислоты, восстанавливающиеся до соответствующих синей. Мешающее влияние титана и циркония связано с тем, что в процессе получения фосфорномолибденовой сини эти элементы катализируют восстановление молибдата.

## Реагенты

Стандартный раствор фосфора, 0,1 мг/мл.

Молибденовый реактив: 20 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л  $5\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$  и хранят в полиэтиленовой посуде.

Соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10%-ный раствор.

Выполнение определения. В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят стандартный раствор фосфора с содержанием (мг): 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 соответственно, 20 мл воды, 5 мл раствора молибденового реактива, 2 мл раствора соли Мора. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно воды спустя 15 — 20 мин после приготовления и строят градуировочный график.

Для определения фосфора в анализируемом растворе аликвоту этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки. Спустя 15 — 20 мин после приготовления раствор фотометрируют относительно воды. Содержание фосфора находят по градуировочному графику.

## Работа 21

### Определение марганца формальдоксимом

Формальдоксим  $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$  в щелочной среде взаимодействует с  $\text{Mn(II)}$ , образуя красно-коричневый комплекс с интенсивной полосой поглощения  $\lambda_{\text{max}}=455$  нм и  $\epsilon_{\text{max}}=1,12 \cdot 10^4$ . Предполагают, что реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуется бесцветный комплекс  $\text{Mn(II)}$ . Кислородом воздуха он быстро окисляется до красно-коричневого комплекса  $\text{Mn(IV)}$ . Последнему приписывают формулу  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ .

Согласно другой точке зрения, в процессе взаимодействия марганца с формальдоксимом ион металла окисляется до  $\text{Mn(III)}$ , а образующийся комплекс отвечает составу  $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_3$ .

Определению марганца формальдоксимом не мешают  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , тартрат, оксалат и ЭДТА. Мешающее влияние



Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), также образующих интенсивно окрашенные комплексы с формалдоксимом, маскируют цианидами.

Формальдоксиматный способ используют для определения марганца в олове, сплавах никеля, силикатных и карбонатных минералах, щелочах, пищевых продуктах и биологических материалах.

### Реагенты

Стандартный раствор марганца (II), 0,05 мг/мл.

Формальдоксим: 23 г солянокислого гидроксилamina растворяют в 0,5 л воды и добавляют 10 мл 40%-ного водного раствора формальдегида.

Гидроксид натрия, 1 М раствор.

Выполнение определения. В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят стандартный раствор марганца с содержанием (мг): 0,025; 0,050; 0,075; 0,100 и 0,125 соответственно, 10 мл воды, 0,5 мл раствора формальдоксима, 3 мл раствора щелочи. Растворы перемешивают и через 5 мин добавляют еще 4 — 5 капель раствора формальдоксима, 0,5 мл раствора щелочи и наблюдают, не увеличивается ли интенсивность окраски. Если интенсивность окраски не изменяется, то растворы в колбах разбавляют до метки водой и после перемешивания фотометрируют относительно воды. По результатам измерения строят градуировочный график.

Для определения марганца в анализируемом растворе аликвоту этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды. Содержание марганца находят по градуировочному графику, построенному по результатам фотометрирования растворов сравнения.

## Работа 22

### Определение титана в виде пероксидного комплекса

Титан (IV) образует с пероксидом водорода в кислой среде желтый комплекс состава  $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ . Устойчивость комплекса невелика ( $\beta_1 \approx 10^4$ ), поэтому для полноты его образования требуется значительный избыток пероксида водорода. Наиболее подходящей средой для реакции титана с пероксидом водорода являются сернокислые растворы (0,5 — 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Пероксидная методика обладает малой чувствительностью ( $\epsilon_{\text{max}} = 7,0 \cdot 10^2$  при  $\lambda_{\text{max}} = 410$  нм), но широко используется в прак-

тике молекулярного абсорбционного анализа. Ее с успехом применяют для определения титана в сталях, чугунах, тантале, жаропрочных сплавах, ильменитовых концентратах, железных рудах и т. д.

Мешают определению титана фосфаты, фториды, оксалаты и цитраты, связывающие его в комплексы, а также ионы металлов, обладающие собственной окраской или образующие пероксидные комплексы (V, Mo, U, Nb, Cr).

### Реагенты

Стандартный раствор титана (IV), 0,5 мг/мл.

Пероксид водорода, 3%-ный раствор.

Серная кислота, 5%-ный раствор.

**Выполнение определения.** В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят стандартный раствор титана с содержанием (мг): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 соответственно, 20 мл воды, 5 мл раствора серной кислоты, 3 мл раствора пероксида водорода. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график.

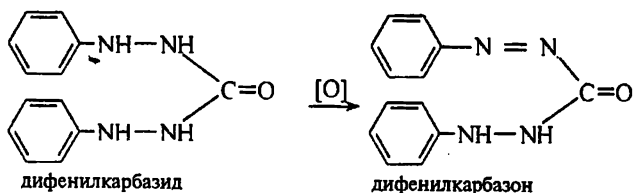
Для определения титана в анализируемом растворе aliquоту этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды. Содержание титана находят по градуировочному графику.

## Работа 23

### Определение хрома дифенилкарбазидом

Дифенилкарбазид в кислой среде взаимодействует с хромом (VI) с образованием растворимого соединения красно-фиолетового цвета. В спектре поглощения продукта реакции наблюдается интенсивная полоса с  $\lambda_{\max} = 546$  нм и  $\epsilon_{\max} = 4,2 \cdot 10^4$ .

Эту фотометрическую реакцию изучали неоднократно, однако механизм ее до конца не выяснен. Предполагают, что сначала дихромат-ион окисляет дифенилкарбазид до дифенилкарбазона:



Образующиеся в результате этой окислительно-восстановительной реакции продукты  $\text{Cr(III)}$  и дифенилкарбазон далее взаимодействуют друг с другом с образованием хелата катионного типа неуставленного состава. В ряде исследований высказывается точка зрения, что соотношение  $\text{Cr(III)}$ : дифенилкарбазон в хелате равно 1:1. В пользу такого механизма свидетельствует тот факт, что спектр поглощения соединения, образующегося из  $\text{Cr(VI)}$  и дифенилкарбазида, совпадает со спектром поглощения соединения  $\text{Cr(III)}$  с дифенилкарбазоном. Однако раствор  $\text{Cr(III)}$  нельзя использовать для анализа, так как его кинетически инертные аква- и галогенаквакомплексы взаимодействуют с дифенилкарбазоном крайне медленно. В то же время с хромат-ионом (дихромат-ионом) хелат образуется мгновенно.

Установлено, что на интенсивность окраски образующегося катионного хелата существенное влияние оказывают чистота реагента и кислотность раствора. Оптимальной является кислотность 0,05 — 0,1 М по серной кислоте. Не следует использовать для подкисления соляную кислоту.

Реакция  $\text{Cr(VI)}$  с дифенилкарбазидом очень чувствительна и достаточно селективна. Подобно  $\text{Cr(VI)}$  с дифенилкарбазидом реагирует  $\text{Mo(VI)}$ , но реакция менее чувствительна. Окрашенные соединения с реагентом способны давать  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{V(V)}$ .

### Реагенты

Стандартный раствор дихромата калия с содержанием хрома 0,01 мг/мл.

Дифенилкарбазид, 0,25%-ный водно-ацетоновый раствор (вода:ацетон 1:1).

Серная кислота, 3 М раствор.

Выполнение определения. В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят стандартный раствор дихромата калия с содержанием хрома (мг): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 соответственно, 20 мл воды, 2 мл раствора серной кислоты, 1 мл раствора дифенилкарбазида. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график.

Для определения хрома в анализируемом растворе аликвоту этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды. Содержание хрома находят по градуировочному графику.

## **Определение больших количеств веществ методом дифференциальной абсорбционной спектроскопии**

Метод дифференциальной абсорбционной спектроскопии применяют для повышения точности определения высоких концентраций веществ в растворе. При выполнении дифференциальных абсорбционных измерений в качестве раствора сравнения используют раствор определяемого вещества. Согласно теории, точность таких измерений тем выше, чем ближе концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе и растворе сравнения и чем больше условная оптическая плотность последнего. Так как поглощение анализируемого раствора может быть больше или меньше поглощения раствора сравнения, то при дифференциальных измерениях удобнее всего использовать метод двусторонней дифференциальной абсорбционной спектроскопии.

Работа по определению веществ методом дифференциальной абсорбционной спектроскопии включает в себя следующие этапы:

- выбор оптимального раствора сравнения;
- построение градуировочного графика или нахождение значения фактора пересчета;
- определение содержания вещества в анализируемом растворе по результатам измерения его относительной оптической плотности.

**Порядок работы.** 1. В мерных колбах одинаковой вместимости готовят серию растворов с известным содержанием определяемого вещества согласно одной из приведенных ниже методик. При этом разность масс определяемого вещества в двух последовательных растворах серии  $\Delta m = m_{i+1} - m_i = \text{const}$ .

2. Измеряют на фотометре или спектрофотометре оптические плотности  $i+1$ -го раствора относительно  $i$ -го и рассчитывают значения  $A_{i+1, i} m_i$ , где  $A_{i+1, i}$  — измеренное значение относительной оптической плотности  $i+1$ -го раствора;  $m_i$  — масса определяемого вещества в  $i$ -м растворе, используемом в качестве раствора сравнения. Очевидно, что при соблюдении условий приготовления растворов, перечисленных в п. 1, произведение  $A_{i+1, i} m_i$  пропорционально условной оптической плотности  $i$ -го раствора сравнения. Толщина кювет и длина волны, используемые для измерения, указаны ниже в методиках определения элементов. Результаты представляют в виде таблицы:

**Таблица 7.13. Выбор оптимального раствора сравнения**  
( $l = \text{см}$ , № светофильтра ...,  $\lambda_{\text{max}} = \dots \text{нм}$ )

Номер раствора сравнения ( $i$ )	Номер измеряемого раствора ( $i+1$ )	Масса определяемого вещества в растворе сравнения ( $m_i$ ), мг	$A_{i+1,i}$	$A_{i+1,i} m_i$
1	2			
2	3			
и т. д.	и т. д.			

По данным табл. 7.13 раствор, для которого произведение  $A_{i+1,i} m_i$  максимально, выбирают в качестве раствора сравнения.

3. Относительно выбранного раствора сравнения измеряют оптические плотности тех растворов серии, у которых они не были измерены ранее в п. 2. Например, если серия состоит из шести растворов, а в качестве раствора сравнения был выбран раствор № 3, то относительно него измеряют оптические плотности растворов №№ 1, 5 и 6 (оптические плотности растворов №№ 2 и 4 были измерены ранее, и  $A_{2,3} = -A_{3,2}$ ). Результаты измерений представляют в табл. 7.14. В нее же включают значения относительных оптических плотностей растворов, измеренных ранее по п. 2.

**Таблица 7.14. Данные для построения градуировочного графика**  
(раствор сравнения № ...,  $l = \dots \text{см}$ , № светофильтра ...,  $\lambda_{\text{max}} = \dots \text{нм}$ )

Номер раствора	1	2	3	...	Анализируемый раствор
$m$ , мг					
$A_{\text{отн}}$					

По данным табл. 7.14 строят градуировочный график  $A_{\text{отн}} = f(m)$ .

**Примечание.** Если измерения выполняются на фотометре, то в тех случаях, когда оптическая плотность раствора сравнения больше, чем оптическая плотность измеряемого раствора, следует измерить оптическую плотность раствора сравнения относительно измеряемого и полученное значение брать со знаком «минус».

4. Анализируемый раствор готовят для фотометрирования согласно соответствующей методике и измеряют его оптическую плотность относительно выбранного раствора сравнения. По градуировочному графику находят массу определяемого элемента в анализируемом растворе  $m_x$ . Результаты заносят в табл. 7.14.

# Практические работы

## Работа 24

### Определение меди в медных сплавах в виде аммиачного комплекса

Методика дифференциального определения меди в медных сплавах (томпак, бронза) основана на измерении светопоглощения медно-аммиачного комплекса, имеющего полосу поглощения с  $\lambda_{\max}=610$  нм и  $\epsilon_{\max}=1,0 \cdot 10^2$ . Относительная погрешность определения меди составляет  $\pm 0,2\%$ .

#### Реагенты

Стандартный раствор сульфата меди (II) с содержанием меди 50 мг/мл.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Выполнение определения. В шесть мерных колб вместимостью 25,0 мл помещают стандартный раствор сульфата меди с содержанием меди (мг): 50, 75, 100, 125, 150, 175 соответственно, 10 мл воды, 3 мл раствора аммиака. Содержимое колб доводят водой до метки. Растворы фотометрируют в кюветах с  $l=0,5$  см при  $\lambda=610$  нм относительно выбранного раствора сравнения и строят градуировочный график.

Для определения меди в растворе медного сплава в мерную колбу вместимостью 25,0 мл вводят 10 мл воды, аликвоту анализируемого раствора, 3 мл раствора аммиака, содержимое колбы разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор фотометрируют в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика, и находят количество меди в нем.

Массовую долю меди в образце медного сплава рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{Cu}), \% = 100 m_x V_0 / (V_a m_0),$$

где  $m_0$  — масса образца, переведенного в раствор;  $V_0$  — объем этого раствора;  $V_a$  — аликвота анализируемого раствора.

## Работа 25

### Определение меди в медных сплавах в виде аквакомплексов

Дифференциальное определение меди в медных сплавах (томпак, бронза) может быть проведено по измерению интенсивности полосы поглощения аквакомплекса меди с  $\lambda_{\max}=815$  нм и  $\epsilon_{\max}=13$ .

Определению не мешает железо, кобальт, никель и хром, если содержание каждого из перечисленных элементов не превышает 4%. Относительная погрешность определения меди составляет  $\pm 1,5\%$ .

### Реагенты

Стандартный раствор сульфата меди (II) с содержанием меди 50 мг/мл.

Выполнение определения. В пять мерных колб вместимостью 25,0 мл помещают стандартный раствор сульфата меди с содержанием меди (мг): 50, 100, 150, 200, 250 соответственно. Содержимое колб доводят водой до меток. Растворы фотометрируют в кюветах с  $l=1,0$  см при  $\lambda=815$  нм относительно выбранного раствора сравнения и строят градуировочный график.

Для определения меди в растворе медного сплава в мерную колбу вместимостью 25,0 мл вводят аликвоту  $V_a$  анализируемого раствора и разбавляют водой до метки. Раствор фотометрируют в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика, и находят количество меди в нем.

Массовую долю меди в пробе медного сплава рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{Cu}), \% = 100 m_x V_0 / (V_a m_0),$$

где  $m_0$  — масса образца, переведенного в раствор;  $V_0$  — объем этого раствора.

## Работа 26

### Определение никеля в растворе его соли в виде аквакомплексов

Методика определения больших количеств никеля основана на измерении светопоглощения его аквакомплекса. Спектр октаэдрического аква-иона  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  имеет пять полос поглощения: в инфракрасной области при 1163 нм с  $\epsilon \approx 2,5$ ; пары близко расположенных полос в области 714 нм с  $\epsilon \approx 1,8$ ; слабой полосы ( $\epsilon < 1$ ) при 540 нм и более сильной ( $\epsilon \approx 4$ ) при 395 нм. Для выполнения дифференциальных определений в видимой области спектра используют полосы поглощения при 714 нм и 395 нм. Первая расщеплена на две за счет эффекта спинорбитального взаимодействия и обуславливает появление зеленой окраски у водных растворов солей никеля. В настоящей работе для дифференциального определения никеля используют полосу погло-

щения при  $\lambda = 395$  нм. Относительная погрешность определения составляет  $\pm 0,5\%$ .

### Реагенты

Стандартный раствор сульфата никеля с содержанием никеля 50 мг/мл.

Выполнение определения. В шесть мерных колб вместимостью 25,0 мл помещают стандартный раствор сульфата никеля с содержанием никеля (мг): 100, 150, 200, 250, 300, 350 соответственно. Растворы разбавляют водой до меток и фотометрируют в кюветах с  $l = 1,0$  см при  $\lambda = 395$  нм относительно выбранного раствора сравнения и строят градуировочный график.

Для определения никеля в растворе его соли в мерную колбу вместимостью 25,0 мл вводят аликвоту анализируемого раствора и разбавляют водой до метки. Раствор фотометрируют в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика, и находят количество никеля в нем.

## Работа 27

### Определение больших количеств марганца в виде перманганат-иона

Методика дифференциального определения марганца основана на измерении интенсивности полосы поглощения перманганат-иона с  $\lambda_{\text{max}} = 528$  нм и  $\epsilon_{\text{max}} = 2,4 \cdot 10^3$ . Появление этой полосы связывают с переносом  $\pi$ -электрона кислорода на  $d$ -орбиталь марганца. Относительная погрешность дифференциального определения марганца колеблется в пределах от  $\pm 0,5$  до  $\pm 0,2\%$ .

### Реагенты

Стандартный раствор перманганата калия с содержанием марганца 1 мг/мл.

Выполнение определения. В шесть мерных колб вместимостью 100 мл помещают стандартный раствор перманганата калия с содержанием марганца (мг): 2, 4, 6, 8, 10 и 12 соответственно. Растворы разбавляют водой до меток и фотометрируют в кюветах с  $l = 0,5$  см при  $\lambda = 528$  нм относительно выбранного раствора сравнения и строят градуировочный график.

Для определения марганца в мерную колбу вместимостью 100 мл вводят аликвоту анализируемого раствора, содержащего перманганат-ион, и разбавляют водой до метки. Раствор фотометрируют в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика, и находят количество марганца в нем.



Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии позволяет определить несколько веществ в их смеси без предварительного разделения. Анализ многокомпонентных смесей основывается на измерении их светопоглощения при выбранных длинах волн и решении системы линейных уравнений Фирордта относительно концентраций компонентов. Погрешность анализа зависит от выбора рабочих длин волн и от соотношения концентраций компонентов. Для каждой выбранной длины волны различие в коэффициентах поглощения отдельных компонентов должно быть как можно больше. Чем меньше содержание компонента в смеси, тем больше погрешность его определения.

Анализ многокомпонентных смесей по методу Фирордта предусматривает выполнение следующих операций:

- выбор рабочих длин волн;
- определение коэффициентов поглощения компонентов при выбранных длинах волн;
- проверку закона аддитивности оптических плотностей компонентов при выбранных длинах волн;
- измерение оптических плотностей анализируемой смеси при выбранных длинах волн и решение системы линейных уравнений с целью определения концентраций компонентов.

Ниже приведены методики анализа двухкомпонентной смеси метиловый фиолетовый — бриллиантовый зеленый и определения равновесных концентраций кислотно-основных форм метилового оранжевого в растворе.

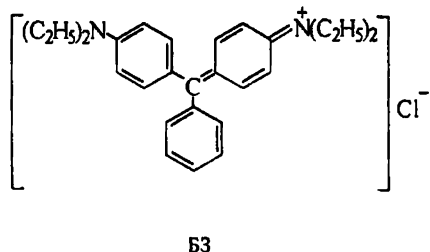
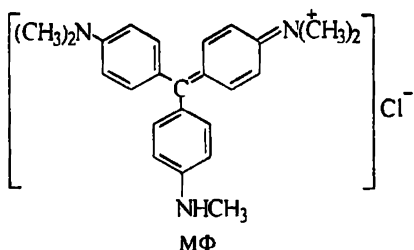
Если анализируемая двухкомпонентная система представляет собой смесь двух форм одного и того же вещества (кислотно-основных, таутомерных), находящихся в равновесии, и спектры этих форм перекрываются, то имеются точки их пересечения — изобестические точки. При длине волны, отвечающей изобестической точке, обе формы имеют одинаковые коэффициенты поглощения. Измеряя светопоглощение вещества при этой длине волны, можно определить аналитическую концентрацию его в растворе независимо от соотношения концентраций равновесных форм.

# Практические работы

## Работа 28

### Спектрофотометрический анализ двухкомпонентной смеси: метиловый фиолетовый — бриллиантовый зеленый

В качестве объекта анализа выбрана смесь красителей трифенилметанового ряда — метилового фиолетового (МФ) и бриллиантового зеленого (БЗ).



Метиловый фиолетовый представляет собой смесь тетра-, пента- и гексаметил-*n*-розанилингидрохлорида. Выше приведена формула основного компонента — пентаметил-*n*-розанилингидрохлорида.

#### Реагенты и аппаратура

Метиловый фиолетовый, водный раствор,  $c(\text{МФ}) = 0,05$  мг/мл.

Бриллиантовый зеленый, водный раствор,  $c(\text{БЗ}) = 0,05$  мг/мл.

Спектрофотометр.

#### Выполнение определения. I. Выбор рабочих длин волн.

1. В двух мерных колбах готовят растворы индивидуальных красителей с концентрацией 0,005 мг/мл.

2. Измеряют светопоглощение приготовленных растворов в диапазоне длин волн 510 — 650 нм. Результаты заносят в табл. 7.15 и представляют в виде графика  $A = f(\lambda)$ .

Таблица 7.15. Светопоглощение растворов красителей  
( $c(\text{МФ}) = c(\text{БЗ}) = 0,005$  мг/мл)

$\lambda$ , нм	510	520	530	...
$A_{\text{МФ}}$				
$A_{\text{БЗ}}$				
$A_{\text{МФ}} - A_{\text{БЗ}}$				

3. Используя полученные результаты, рассчитывают разности  $A_{\text{МФ}} - A_{\text{БЗ}}$  и заполняют нижнюю строчку табл. 7.15. Строят график зависимости  $A_{\text{МФ}} - A_{\text{БЗ}}$  от  $\lambda$  и выбирают рабочие длины волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в области максимума и минимума этой кривой с учетом условия  $A_{\text{МФ}}, A_{\text{БЗ}} \geq 0,08 - 0,1$ .

II. *Определение коэффициента поглощения индивидуальных красителей при выбранных длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .*

1. Готовят две серии растворов индивидуальных красителей в соответствии с табл. 7.16 и 7.17.

Таблица 7.16. Определение коэффициентов поглощения метилового фиолетового (при  $\lambda_1 = \dots \text{нм}$  и  $\lambda_2 = \dots \text{нм}$ )

$c(\text{МФ}), \text{мг/мл}$	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010
$A^{\lambda_1}$									
$A^{\lambda_2}$									
$k_{\text{МФ}}^{\lambda_1}$									
$k_{\text{МФ}}^{\lambda_2}$									

$$k_{\text{МФ}}^{\lambda_1} = \bar{k} \pm \Delta k, \quad k_{\text{МФ}}^{\lambda_2} = \bar{k} \pm \Delta k.$$

Таблица 7.17. Определение коэффициентов поглощения бриллиантового зеленого ( $\lambda_1 = \dots \text{нм}$  и  $\lambda_2 = \dots \text{нм}$ )

$c(\text{БЗ}), \text{мг/мл}$	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010
$A^{\lambda_1}$									
$A^{\lambda_2}$									
$k_{\text{БЗ}}^{\lambda_1}$									
$k_{\text{БЗ}}^{\lambda_2}$									

$$k_{\text{БЗ}}^{\lambda_1} = \bar{k} \pm \Delta k, \quad k_{\text{БЗ}}^{\lambda_2} = \bar{k} \pm \Delta k.$$

2. Измеряют оптические плотности каждой серии при двух выбранных длинах волн и по формуле  $k = A/(lc)$  рассчитывают коэффициенты поглощения обоих красителей, занося результаты измерений и расчетов в табл. 7.16 и 7.17.

Значения  $k$  представляют в нормальном виде как целую степень десяти:  $k = (N \pm \Delta N) \cdot 10^n$ .

III. *Проверка закона аддитивности оптических плотностей.* При выбранных длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  измеряют оптические плот-

носи растворов смесей красителей, приготовленных в соответствии с табл. 7.18, и результаты измерений заносят в табл. 7.18.

Таблица 7.18. Проверка закона аддитивности для смесей красителей ( $\lambda_1 = \dots \text{нм}$ ,  $\lambda_2 = \dots \text{нм}$ )

Номер смеси	1	2	3	4	5	6	7	8
$c(\text{МФ}), \text{мг/мл}$	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,004	0,004	0,003
$c(\text{БЗ}), \text{мг/мл}$	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	0,003	0,004	0,004
$A_{\text{изм}}^{\lambda_1}$								
$A_{\text{изм}}^{\lambda_2}$								
$A_{\text{расч}}^{\lambda_1}$								
$A_{\text{расч}}^{\lambda_2}$								

Сюда же заносят значения оптических плотностей растворов смесей, рассчитанные по формуле:

$$A_{\text{расч}}^{\lambda} = k_{\text{МФ}}^{\lambda} c_{\text{МФ}} l + k_{\text{БЗ}}^{\lambda} c_{\text{БЗ}} l.$$

Если результаты измеренных значений оптических плотностей отличаются от рассчитанных не более чем на 5%, то можно считать, что закон аддитивности соблюдается.

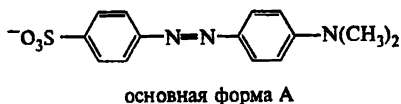
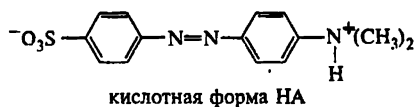
IV. *Определение концентраций красителей.* Анализируемую смесь помещают в мерную колбу и доводят водой до метки. Измеряют оптические плотности полученного раствора при выбранных длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Результаты измерений повторяют не менее трех раз и рассчитывают средние значения.

Концентрации красителей вычисляют по формуле (7.41).

## Работа 29

### Спектрофотометрическое определение равновесных концентраций сопряженных кислотно-основных форм метилового оранжевого в растворе

Равновесные концентрации сопряженных кислотно-основных форм веществ, имеющих различные спектральные характеристики, могут быть определены по методу Фирордта. В качестве объекта анализа выбран краситель метиловый оранжевый:



## Реагенты и аппаратура

Метиловый оранжевый, водный раствор,  $c(\text{НА}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ .

Серная кислота, 1 М раствор.

Гидроксид натрия, 0,01 М раствор.

Спектрофотометр.

Выполнение определения. I. *Выбор рабочих длин волн.*

1. В двух мерных колбах готовят растворы:

раствор 1 —  $c(\text{НА}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ М}$ ;

раствор 2 —  $c(\text{НА}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 0,005 \text{ М}$ .

2. Измеряют спектры поглощения приготовленных растворов в диапазоне длин волн 390 — 560 нм. Результаты измерений заносят в табл. 7.19 и представляют в виде графика  $A = f(\lambda)$ .

Таблица 7.19. Светопоглощение кислотной и основной форм метилового оранжевого

$\lambda$ , нм	390	400	410	...
$A_{\text{НА}}$				
$A_{\text{А}}$				
$A_{\text{НА}} - A_{\text{А}}$				

По полученным результатам рассчитывают разности  $A_{\text{НА}} - A_{\text{А}}$  и результат записывают в табл. 7.19. Строят график зависимости  $A_{\text{НА}} - A_{\text{А}}$  от  $\lambda$  и выбирают рабочие длины волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в области максимума и минимума этой кривой с учетом условия  $A_{\text{НА}}, A_{\text{А}} \geq 0,08 - 0,1$ .

II. *Определение коэффициентов молярного поглощения сопряженных кислотно-основных форм метилового оранжевого при выбранных длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .*

1. Готовят две серии растворов в соответствии с табл. 7.20 и 7.21.

2. Измеряют оптические плотности растворов при двух выбранных длинах волн и рассчитывают коэффициенты молярного поглощения обеих форм красителя, занося результаты измерений и расчетов в табл. 7.20 и 7.21.

Таблица 7.20. Определение молярных коэффициентов поглощения кислотной формы метилового оранжевого ( $\lambda_1 = \dots \text{нм}$ ,  $\lambda_2 = \dots \text{нм}$ ,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ M}$ )

$c(\text{HA}), \text{M}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$A_{\text{HA}}^{\lambda_1}$					
$A_{\text{HA}}^{\lambda_2}$					
$\varepsilon_{\text{HA}}^{\lambda_1}$					
$\varepsilon_{\text{HA}}^{\lambda_2}$					

$$\varepsilon_{\text{HA}}^{\lambda_1} = \varepsilon \pm \Delta\varepsilon, \quad \varepsilon_{\text{HA}}^{\lambda_2} = \varepsilon \pm \Delta\varepsilon.$$

Таблица 7.21. Определение молярных коэффициентов поглощения основной формы метилового оранжевого (при  $\lambda_1 = \dots \text{нм}$ ,  $\lambda_2 = \dots \text{нм}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 0,005 \text{ M}$ )

$c(\text{A}), \text{M}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$A_{\text{A}}^{\lambda_1}$						
$A_{\text{A}}^{\lambda_2}$						
$\varepsilon_{\text{A}}^{\lambda_1}$						
$\varepsilon_{\text{A}}^{\lambda_2}$						

$$\varepsilon_{\text{A}}^{\lambda_1} = \varepsilon \pm \Delta\varepsilon, \quad \varepsilon_{\text{A}}^{\lambda_2} = \varepsilon \pm \Delta\varepsilon$$

Значения  $\varepsilon$  представляют в нормальном виде как целую степень десяти:  $\varepsilon = (N \pm \Delta N) \cdot 10^n$ .

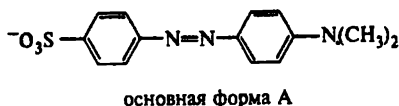
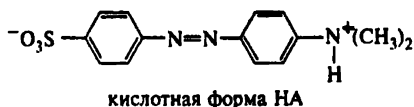
III. *Определение равновесных концентраций сопряженных кислотно-основных форм метилового оранжевого в анализируемом растворе.*

1. Измеряют оптические плотности раствора при выбранных длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Результаты измерений повторяют не менее трех раз и рассчитывают средние значения.

2. По формуле (7.41) вычисляют концентрации кислотной и основной форм красителя.

# Определение аналитической концентрации метилового оранжевого в растворах различной кислотности

Если сопряженные кислотная и основная формы вещества имеют различные спектральные характеристики, то его аналитическая концентрация в растворах различной кислотности может быть определена при длине волны изобестической точки, где коэффициенты поглощения обеих форм одинаковы. В качестве объекта анализа выбран краситель метиловый оранжевый:



## Реагенты и аппаратура

Метиловый оранжевый, водный раствор,  $c(\text{HA}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Серная кислота, 1 M раствор.

Гидроксид натрия, 0,01 M раствор.

Спектрофотометр.

Выполнение определения. I. *Нахождение положения изобестической точки.*

1. В двух мерных колбах готовят растворы:

раствор 1 —  $c(\text{HA}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ M}$ ;

раствор 2 —  $c(\text{HA}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 0,005 \text{ M}$ .

2. Измеряют светопоглощение растворов в диапазоне 450 — 500 нм. Результаты измерений заносят в табл. 7.22 и представляют в виде графика  $A = f(\lambda)$ . По графику определяют положение длины волны изобестической точки ( $\lambda_{\text{ит}}$ ).

Таблица 7.22. Светопоглощение кислотной и основной форм метилового оранжевого

$\lambda$ , нм	450	455	460	...
$A_{\text{HA}}$				
$A_{\text{A}}$				

II. *Построение градуировочного графика для определения аналитической концентрации метилового оранжевого.*

1. В мерных колбах готовят растворы с различным содержанием красителя (табл. 7.23).

2. Измеряют оптические плотности приготовленных растворов при  $\lambda_{\text{шт}}$ . Результаты измерений заносят в табл. 7.23 и представляют в виде графика  $A=f(c)$ .

Таблица 7.23. Данные для построения градуировочного графика определения метилового оранжевого ( $\lambda_{\text{шт}} = \dots \text{нм}$ )

$c(\text{HA}), \text{M}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
$A$					

III. *Определение метилового оранжевого в анализируемом растворе.* Измеряют оптическую плотность этого раствора с неизвестной кислотностью при  $\lambda_{\text{шт}}$ . Концентрацию красителя находят по градуировочному графику.

### *Определение констант диссоциации органических кислот*

Если спектры поглощения молекулярной и ионизированной форм слабой однопротонной кислоты заметно отличаются между собой, то, измеряя светопоглощение и pH растворов этой кислоты, можно определить константу ее диссоциации. Значение константы рассчитывают по формуле (7.34) или находят графически, строя зависимость оптической плотности от pH раствора (рис. 7.21).

Стандартная методика определения константы диссоциации слабой кислоты включает в себя следующие этапы:

- получение спектров поглощения молекулярной и ионизированной форм слабой кислоты и выбор рабочей длины волны;
- измерение значений pH и оптических плотностей серии эквимольных растворов слабой кислоты, содержащих различные количества молекулярной и ионизированной форм;
- расчет константы диссоциации по результатам pH-метрических и спектрофотометрических измерений.

Описанный способ применим и для определения констант ступенчатой диссоциации многопротонной кислоты, если они отличаются между собой не менее, чем на четыре порядка ( $K_{a,i}/K_{a,i+1} \geq 10^4$ ).

**Порядок работы.** 1. Готовят серию эквимольных растворов слабой органической кислоты с различными значениями pH. Значения pH приготовленных растворов измеряют на pH-метре и результаты измерений заносят в табл. 7.24.



2. Записывают спектры поглощения приготовленных растворов на регистрирующем спектрофотометре, используя кювету с  $l=1$  см и выбирают длину волны, при которой наблюдаются наибольшие изменения оптической плотности растворов с изменением pH.

3. При выбранной длине волны определяют оптические плотности всех растворов. Полученные значения заносят в табл. 7.24.

4. По данным табл. 7.24 вычисляют серию значений  $K_{a,i}$  по уравнению (7.34). Результаты расчета заносят в табл. 7.24 и обрабатывают статистически. Значения констант  $K_{a,i}$  следует записывать в нормальном виде, выделяя целую степень десяти:  $K_{a,i} = N \cdot 10^{-n}$ .

Таблица 7.24. Данные для определения константы диссоциации слабой органической кислоты

Номер раствора	1	2	3	4	...	9	10	11	12
pH $A(\lambda = \dots \text{нм})$ $K_{a,i}$	—	—	$K_{a,1}$	$K_{a,2}$		$K_{a,7}$	$K_{a,8}$	—	—

$$K_a = K_{a,i} \pm \Delta K_{a,i}$$

5. По данным табл. 7.24 строят кривую зависимости  $A=f(\text{pH})$  и находят значение  $\text{p}K_a$ .

**Примечание.** Для получения соответствующих значений pH используют универсальную буферную смесь из фосфорной, уксусной и борной кислот, 0,04 М в отношении каждой из них. Для получения буферного раствора с желаемым pH к 100 мл указанной смеси прибавляют  $x$  мл 0,2 М раствора NaOH (табл. 7.25).

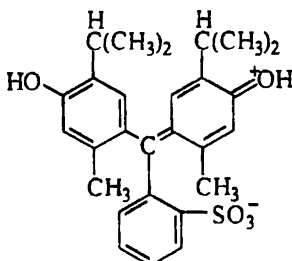
Таблица 7.25. Универсальный буферный раствор

NaOH, х мл	pH	NaOH, х мл	pH	NaOH, х мл	pH	NaOH, х мл	pH
0	1,81	32,5	4,78	55,0	7,24	72,5	9,37
10,0	2,21	35,0	5,02	57,5	7,54	75,0	9,62
15,0	2,56	37,5	5,33	60,0	7,96	77,5	9,91
20,0	3,29	40,0	5,72	62,5	8,36	80,0	10,38
25,0	4,10	42,5	6,09	65,0	8,69	82,5	10,88
27,5	4,35	50,0	6,80	67,5	8,95	87,5	11,40
30,0	4,56	52,5	7,00	70,0	9,15	92,5	11,70

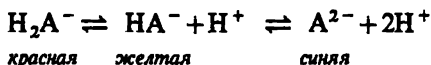
# Практические работы

## Работа 31

### Определение константы кислотной диссоциации тимолового синего (тимолсульффтаleineна)



Тимоловый синий — слабая двухпротонная кислота. При изменении кислотности его водных растворов в интервале pH от 1 до 10 их окраска меняется дважды: из красной в желтую при pH 1,2 — 2,8 (в этой области pH отщепляется первый протон) и из желтой в синюю при pH 8,0 — 9,6 (в этой области pH отщепляется второй протон):



Полосы поглощения форм  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$  и  $\text{A}^{2-}$  располагаются при 555, 425 и 660 нм, соответственно. Исследуя спектры поглощения тимолового синего в сильноокислых и кислых средах, можно определить первую константу его кислотной диссоциации  $K_{a1}$ . Изучение спектров поглощения тимолового синего в нейтральной и слабощелочных средах позволяет определить константу его кислотной диссоциации по второй ступени —  $K_{a2}$ . В данной работе приведена методика определения константы кислотной диссоциации тимолового синего по второй ступени.

#### Реагенты

Тимоловый синий, 0,5%-ный водный раствор.

Серия буферных растворов со значениями pH: 6,80; 7,00; 8,36; 8,69; 8,95; 9,15; 9,37; 9,62; 9,91; 11,40; 11,70; (см. табл. 7.2).

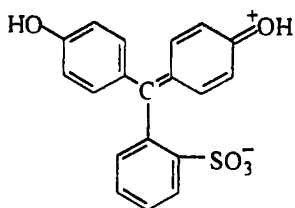
Выполнение определения. В мерные колбы вместимостью 25,0 мл помещают по 4,00 мл раствора реагента и добавляют

буферные смеси с соответствующими значениями pH. Содержимое колб разбавляют водой до метки и перемешивают.

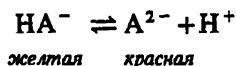
Последующие этапы работы и форма представления результатов описаны выше.

## Работа 32

### Определение константы кислотной диссоциации фенолового красного (фенолсульфофталеина)



Водные растворы фенолового красного меняют окраску с желтой на красную при изменении pH с 6,4 до 8,2. Переход окраски обусловлен отщеплением второго протона от молекулы индикатора:



Полоса поглощения желтой формы располагается при 440 нм, а красной — при 570 нм. Исследуя спектры поглощения фенолового красного в слабокислых и слабощелочных средах, можно определить константу его кислотной диссоциации по второй ступени —  $K_{a,2}$

### Реагенты

Феноловый красный, 0,25%-ный раствор в 50% этаноле.

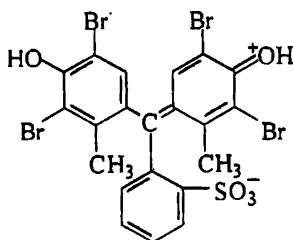
Серия буферных растворов с pH: 5,02; 5,72; 6,80; 7,00; 7,24; 7,54; 7,96; 8,36; 8,69; 8,95; 10,38; 10,88 (табл. 7.25).

Выполнение определения. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл помещают по 1,00 мл раствора фенолового красного и буферные смеси с соответствующими значениями pH. Содержимое колб разбавляют водой до метки и перемешивают.

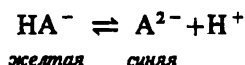
Последующие этапы работы и форма представления результатов измерений описаны выше.

## Работа 33

### Определение константы кислотной диссоциации бромкрезолового синего (тетрабром-*м*-крезолсульфоталеина)



Водные растворы бромкрезолового синего меняют окраску с желтой на синюю при изменении pH с 3,8 до 5,4. Переход окраски обусловлен отщеплением второго протона от молекулы индикатора:



Полоса поглощения желтой формы располагается при 440 нм, а синей — при 630 нм. Исследуя спектры поглощения бромкрезолового синего в диапазоне pH от 2 до 8, можно определить константу его кислотной диссоциации по второй ступени —  $K_{a,2}$ .

#### Реагенты

Бромкрезоловый синий, 0,25%-ный раствор в 50%-ном этаноле.

Серия буферных растворов с pH: 2,21; 2,56; 4,10; 4,35; 4,56; 4,78; 5,02; 5,33; 5,72; 6,09; 7,00; 7,54 (табл. 7.25).

Выполнение определения. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл помещают по 1,00 мл раствора бромкрезолового синего и буферные смеси с соответствующими значениями pH. Содержимое колб разбавляют водой до метки и перемешивают. Последующие этапы работы и оформление результатов измерений описаны выше.

## 7.5. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Все вещества при сильном нагревании начинают светиться. Свечение нагретых веществ называют тепловым равновесным излучением. Однако некоторые вещества светятся без нагревания — при комнатной температуре. Такое излучение называют

люминесценцией. В отличие от теплового свечения люминесценция является неравновесным излучением.

Для того, чтобы вызвать люминесценцию вещества, к нему необходимо подвести извне определенное количество энергии. Частицы вещества, поглощая поступающую извне энергию, переходят в возбужденное энергетическое состояние. Возбужденные частицы довольно быстро теряют избыточную энергию и переходят в основное состояние. Такой переход может совершаться с излучением фотонов люминесценции или безызлучательно, путем передачи энергии окружающим частицам в виде теплоты.

Таким образом, люминесцирующая частица является самостоятельным источником света, преобразующим поглощенную энергию возбуждения в собственное излучение. Эта особенность люминесценции отличает ее от других видов излучения — рассеяния и отражения света, тормозного излучения заряженных частиц и т. д.

Вещества, обладающие способностью люминесцировать, называют люминофорами. Неорганические люминофоры принято называть просто люминофорами. Сложные неорганические кристаллические люминофоры с дефектной структурой, вызванной внедрением в их кристаллическую решетку ионов тяжелых металлов (активаторов), называют кристаллофосфорами. Органические люминофоры обычно называют органолюминофорами.

Перевод частиц вещества в возбужденное состояние может осуществляться различными способами, например, при помощи излучения УФ и видимого спектрального диапазона (фотolumинесценция), энергии химических реакций (хемилуминесценция) и т. д. В аналитической практике наибольшее распространение получила фотolumинесценция.

По механизму свечения различают два вида люминесценции — свечение дискретных центров и рекомбинационное свечение.

В первом случае поглощающими и излучающими центрами являются одни и те же частицы — атомы и молекулы. Этот вид свечения присущ, в основном, веществам в газообразном состоянии, растворам неорганических и органических веществ, чистым органическим веществам.

Второй тип — рекомбинационное свечение — наблюдается в тех случаях, когда процессы поглощения и излучения разделены не только во времени, но и в пространстве. В соответствии с этим механизмом в процессе возбуждения происходит разделение частицы вещества на две части — ионы или радикалы. Последующая их рекомбинация сопровождается выделением энергии. Выделившаяся энергия переводит частицу в возбужденное состояние. Возвращаясь в основное состояние, частица излучает квант света. Рекомбинационная люминесценция наблюдается у некото-

рых газов при рекомбинации ионов или радикалов, а также у кристаллофосфоров.

Люминесценцию применяют для обнаружения и определения следовых количеств веществ. Использование люминесцентного метода позволило достичь весьма низких пределов обнаружения веществ — на уровне  $10^{-8}\%$  и менее. С люминесцентным методом могут конкурировать лишь более селективные методы анализа — эмиссионная спектроскопия или масс-спектроскопия.

В люминесцентном анализе используется свечение молекул и кристаллофосфоров. Применением люминесценции атомов в анализе занимается метод атомной флуоресценции, являющийся самостоятельным разделом аналитической атомной спектроскопии. В настоящей главе этот метод не рассматривается.

Поскольку в люминесцентном анализе чаще всего используется свечение молекул, отвечающее механизму дискретных центров, целесообразно остановиться на основных характеристиках и закономерностях молекулярной люминесценции.

### 7.5.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЗАКОНЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Важнейшими характеристиками фотолюминесценции молекул веществ являются их спектры поглощения, люминесценции и возбуждения.

Спектры поглощения молекул обусловлены электронными переходами из основного состояния в возбужденное, а спектры их люминесценции — электронными переходами из возбужденного состояния в основное. Спектры поглощения представляют в виде зависимости величины поглощения от частоты (длины волны). Величина поглощения может быть выражена процентом пропускания ( $T$ , %), оптической плотностью ( $A$ ) или коэффициентом молярного поглощения ( $\epsilon$ ). При представлении спектра поглощения в виде кривых  $T, \% = f(\nu)$ ,  $A = f(\nu)$  или  $T, \% = f(\lambda)$ ,  $A = f(\lambda)$  указывают толщину поглощающего слоя ( $l$ ) и концентрацию вещества ( $c$ ). Спектры люминесценции представляют в виде зависимости интенсивности люминесценции ( $I$ ) от частоты (длины волны) излучения.

Спектры возбуждения характеризуют активное поглощение, вызывающее люминесценцию молекул веществ. Эти спектры представляют в виде зависимости интенсивности люминесценции от частоты (длины волны) возбуждающего света. Спектры возбуждения идентичны спектрам поглощения и могут отличаться от них только вследствие инструментальных искажений.

Другой важнейшей характеристикой фотолюминесценции является квантовый выход, представляющий собой отношение чис-

ла квантов люминесценции  $N_l$  к числу поглощенных квантов возбуждающего света  $N_a$ :

$$\varphi_k = N_l / N_a. \quad (7.44)$$

Величина квантового выхода характеризует эффективность преобразования энергии возбуждающего излучения в энергию люминесценции.

Важной характеристикой люминесценции является длительность свечения. Она представляет собой средний промежуток времени, в течение которого молекулы люминофора остаются в возбужденном состоянии. Именно поэтому указанную характеристику также называют средним временем жизни возбужденного состояния. По длительности и спектральному составу молекулярную люминесценцию можно разделить на кратковременную и замедленную флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция является кратковременным свечением с длительностью  $10^{-10} - 10^{-7}$  с и обусловлена разрешенным по спину электронным переходом между двумя состояниями одинаковой мультиплетности, обычно между первым возбужденным и основным синглетными  $S_1 \rightarrow S_0$ . Фосфоресценция имеет значительно большую длительность —  $10^{-4} - 10^2$  с и обусловлена запрещенным по спину электронным переходом между двумя состояниями различной мультиплетности, обычно низшим возбужденным триплетным и основным синглетным  $T_1 \rightarrow S_0$ . Энергия фотонов фосфоресценции меньше энергии фотонов флуоресценции. Замедленная флуоресценция идентична по спектральному составу флуоресценции, но характеризуется длительностью, свойственной фосфоресценции. Ее появление связано с тем, что перед излучением фотона молекула некоторое время пребывает в триплетном состоянии ( $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ ).

**Основные законы молекулярной люминесценции.** Правило Каша касается формы спектров люминесценции (флуоресценции, фосфоресценции) при возбуждении их светом разных длин волн. Испускание квантов люминесценции всегда происходит с низшего электронно-возбужденного уровня молекулы, поэтому спектр люминесценции будет всегда одним и тем же независимо от того, на какой энергетический уровень попал электрон в результате поглощения фотона. Это означает, что спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света.

**Закон Стокса — Ломмеля** обуславливает взаимное расположение спектров люминесценции и поглощения и формулируется следующим образом: спектр люминесценции в целом и его максимум сдвинут по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в длинноволновую область. Это означает, что средняя энергия квантов люминесценции меньше средней энергии

поглощенных квантов. Причина этого явления заключается в превращении части энергии поглощенных квантов в тепловую энергию:

$$h\nu_a = h\nu_l + Q, \quad (7.45)$$

где  $h\nu_a$  — энергия поглощенного фотона возбуждающего света;  $h\nu_l$  — энергия фотона люминесценции;  $Q$  — энергия теплового движения молекулы.

Правило Левшина, называемое также правилом зеркальной симметрии, утверждает, что нормированные спектры поглощения и флуоресценции, представленные в виде графиков  $\varepsilon = f(\nu)$  и  $I/\nu = f(\nu)$ , зеркально симметричны относительно прямой, перпендикулярной оси частот и проходящей через точку пересечения спектров  $\nu_0$  (рис. 7.23), причем для  $\nu_0$  можно записать:

$$\nu_a + \nu_f = 2\nu_0, \quad (7.46)$$

где  $\nu_a$  и  $\nu_f$  — симметричные частоты поглощения и флуоресценции.

Частота  $\nu_0$  в выражении (7.46) может быть интерпретирована как частота чисто электронного перехода, т. е. перехода между нулевыми колебательными уровнями основного  $S_0$  и первого возбужденного  $S_1$  синглетных состояний. Соотношение (7.46) является математическим выражением правила Левшина и легко преобразуется к виду:

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_f = 2(\nu_a - \nu_0). \quad (7.47)$$

Если на оси абсцисс откладывать значения  $\nu_a$ , а на оси ординат — значения  $\Delta\nu$ , то при зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции должна получиться прямая с тангенсом угла наклона, равным 2 (рис. 7.24).

Зеркальная симметрия спектров поглощения и флуоресценции характерна для сложных молекул и не наблюдается в случае простых молекул. Ее можно объяснить тем, что геометрия молекул мало меняется при электронном возбуждении, а расстояния между колебательными уровнями и вероятности переходов на них у молекул в основном и электронно-возбужденном состоянии близки.

Более строгое квантово-механическое обоснование правила Левшина дал Блохинцев. Он показал, что спектры поглощения и флуоресценции необходимо нормировать и строить в координатах  $\varepsilon/\nu$  —  $\nu$  и  $I/\nu^4$  —  $\nu$ , соответственно.

Закон Вавилова устанавливает зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света. Согласно этому закону фотолюминесценция может сохранять



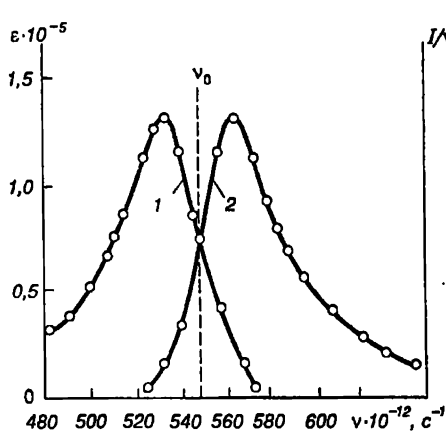


Рис. 7.23. Зеркальная симметрия спектров поглощения  $\varepsilon=f(\nu)$  (кривая 2) и флуоресценции  $I/\nu=f(\nu)$  (кривая 1) родамина 6Ж в ацетоне

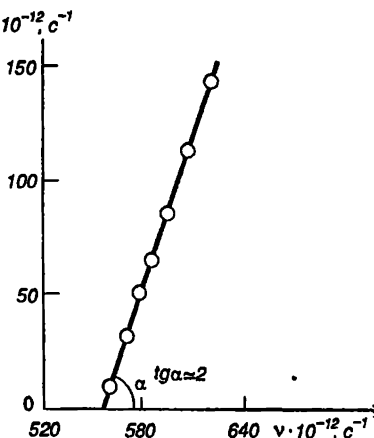


Рис. 7.24. Подчинение правилу Левинсона спектров поглощения и флуоресценции родамина 6Ж в ацетоне

постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется, в среднем, в более длинную, чем она сама. Напротив, выход фотолюминесценции резко уменьшается при обратном превращении длинных волн в короткие. На рис. 7.25 представлена зависимость квантового выхода флуоресценции некоторых веществ от длины волны возбуждающего света.

Закон Вавилова уточняет закон Стокса — Ломмеля и предусматривает возможность возникновения люминесценции при возбуждении ее светом с большей длиной волны, чем свет люминесценции (антистоксовая область возбуждения). Такая возможность реализуется вследствие того, что молекулы до поглощения квантов света могут обладать значительным запасом колебательной энергии, которая, суммируясь с энергией поглощенных квантов, может приводить к излучению квантов с большей энергией, чем энергия поглощенных квантов:

$$h\nu_l = h\nu_a + E_v, \quad (7.48)$$

где  $h\nu_l$  — энергия фотона люминесценции;  $h\nu_a$  — энергия поглощенного фотона;  $E_v$  — энергия колебательного движения молекулы.

Закон затухания является одним из основных законов молекулярной люминесценции. Согласно этому закону интенсивность люминесценции после прекращения возбуждения спадает со временем по экспоненциальному закону:

$$I_t = I_{t=0} e^{-t/\tau}, \quad (7.49)$$

где  $I_t$  — интенсивность свечения в момент времени  $t$ ;  $I_{t=0}$  — интенсивность свечения в момент прекращения возбуждения люминесценции;  $\tau$  — длительность люминесценции (среднее время жизни возбужденного состояния).

При  $t = \tau$

$$\begin{aligned} I_\tau &= I_{t=0}/e = \\ &= I_{t=0}/2,72 \sim 0,37 I_{t=0}. \end{aligned} \quad (7.50)$$

Таким образом, при экспоненциальном затухании люминесценции весь ход процесса свечения определяется величиной  $\tau$ .

### 7.5.2. Интенсивность люминесценции и концентрация люминофора

Если интенсивность люминесценции характеризовать числом квантов, испускаемых люминофором в единице объема в единицу времени, то, в соответствии с основным законом светопоглощения и определением квантового выхода люминесценции, зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора в растворе выражается формулой:

$$I = \varphi_r I_0 (1 - T) = \varphi_r I_0 (1 - 10^{-kcl}), \quad (7.51)$$

где  $I_0$  — интенсивность возбуждающего излучения (число возбуждающих квантов, падающих на единицу объема раствора люминофора в единицу времени);  $T$  — пропускание люминофора при длине волны возбуждающего излучения;  $k$  — коэффициент поглощения люминофора при длине возбуждающего излучения.

Если доля поглощенного люминофором возбуждающего излучения мала ( $kcl < 0,05$ ), уравнение (7,51) упрощается:

$$I = 2,303 \varphi_r I_0 kcl. \quad (7.52)$$

Таким образом, интенсивность люминесценции пропорциональна квантовому выходу люминесценции, интенсивности возбуж-

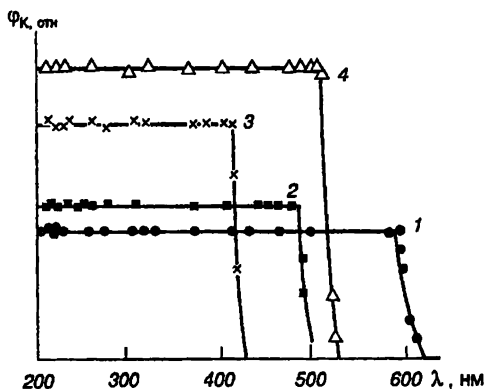


Рис. 7.25. Зависимость относительного квантового выхода флуоресценции некоторых веществ от длины волны возбуждающего света.

1 — родамин 6Ж; 2 — урановое стекло; 3 — гидросульфат хинина; 4 — флуоресцеин

дающего света, коэффициенту поглощения и концентрации люминофора. Уравнение (7.52) является математическим основанием количественного люминесцентного анализа. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора часто сохраняет линейный характер в пределах трех-четырех порядков величины концентрации. Отклонения от линейности вызваны рядом причин:

- невыполнением соотношения  $kIc < 0,05$ ;
- явлением концентрационного тушения, ограничивающим верхний диапазон линейности концентраций на уровне  $10^{-4}$  М;
- эффектом внутреннего фильтра (экранирующим эффектом) и эффектом перепоглощения (реабсорбции).

Эффект внутреннего фильтра связан с поглощением части возбуждающего излучения посторонними веществами, вследствие чего уменьшается количество фотонов, поглощенных самим люминофором. Это вызывает снижение интенсивности люминесценции последнего.

Под перепоглощением понимают поглощение квантов люминесценции в толще раствора. Испускаемые люминофором фотоны могут поглощаться как самим люминофором, так и молекулами других веществ, присутствующих в растворе.

### 7.5.3. ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Квантовый выход люминесценции зависит от концентрации люминофора в растворе, температуры, присутствия посторонних веществ. Уменьшение квантового выхода под влиянием этих факторов называют тушением люминесценции.

Концентрационное тушение. В практике люминесцентного анализа прежде всего следует учитывать влияние концентрации люминофора, так как при больших концентрациях наблюдается эффект концентрационного тушения. Указанный эффект начинает проявляться с некоторой «пороговой» концентрации  $c_0$ , при этом имеет место экспоненциальная зависимость квантового выхода от концентрации:

$$\varphi_x = \varphi_{x(0)} e^{-\theta(c-c_0)}, \quad (7.53)$$

где  $\varphi_{x(0)}$  — квантовый выход люминесценции при бесконечном разбавлении;  $\theta$  — константа.

Величина «пороговой» концентрации  $c_0$  и константа  $\theta$  специфичны для различных веществ. При  $c \ll c_0$   $\varphi_x = \varphi_{x(0)} = \text{const}$ . Эффект концентрационного тушения обратим: при разбавлении концентрированных растворов квантовый выход вновь достигает максимального значения, указывая на отсутствие сложных физико-химических превращений молекул люминофоров.

Уменьшение квантового выхода с увеличением концентрации люминофора вызвано, с одной стороны, ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов различного состава (так называемая теория молекулярной ассоциации), а с другой — миграцией энергии от возбужденных молекул к невозбужденным (так называемая теория миграции энергии).

Теория молекулярной ассоциации удовлетворительно описывает явление концентрационного тушения в относительно концентрированных растворах.

Теория миграции энергии удовлетворительно описывает эффект концентрационного тушения в относительно разбавленных растворах люминофоров. Согласно этой теории между любыми соседними молекулами люминофора, при наличии перекрывания их спектров поглощения и люминесценции, возникает резонансное взаимодействие, приводящее к безызлучательной миграции энергии от возбужденной молекулы к невозбужденной. Этот процесс протекает при условии сближения невозбужденной и возбужденной молекул на расстояния, соизмеримые с длиной волны испускаемого возбужденной молекулой света. Чем сильнее налагаются друг на друга спектры поглощения и люминесценции, тем меньше величина «пороговой» концентрации люминофора  $c_0$ .

Концентрационное тушение может развиваться вследствие миграции энергии от возбужденных молекул на нелюминесцирующие ассоциаты молекул люминофора.

Оба явления — самоассоциация молекул люминофора и миграция энергии от возбужденных молекул люминофора к невозбужденным или их ассоциатам — вносят различный вклад в суммарное концентрационное тушение люминесценции. Например, концентрационное тушение родамина 6Ж обусловлено преимущественно образованием нелюминесцирующих димеров, в то время как концентрационное тушение флуоресцеина в основном определяется миграцией энергии возбуждения на нелюминесцирующие агрегаты.

Температурное тушение. Повышение температуры вызывает уменьшение выходов флуоресценции и фосфоресценции. Это связано с тем, что безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре. Охлаждение, наоборот, увеличивает выходы флуоресценции и фосфоресценции. В области комнатных температур выход флуоресценции обычно возрастает на несколько процентов при уменьшении температуры на  $1^\circ\text{C}$ . Увеличение выхода флуоресценции по мере охлаждения раствора наблюдается до того момента, когда тем-

пература и вязкость раствора становятся благоприятными для испускания квантов фосфоресценции. При дальнейшем охлаждении раствора выход флуоресценции остается постоянным, а выход фосфоресценции возрастает до тех пор, пока их сумма не приблизится к единице.

Условия проявления замедленной флуоресценции довольно специфичны. Этот тип молекулярной люминесценции наблюдается в весьма ограниченных диапазонах температур, вязкостей и концентраций растворов. По сравнению с флуоресценцией и фосфоресценцией ее интенсивность невелика и достигает максимальных значений при комнатной и более высоких температурах, заметно ослабевая с понижением температуры.

**Тушение посторонними веществами.** Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых тушителями. К наиболее активным тушителям люминесценции относятся: тяжелые анионы и катионы  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cs(I)$ ,  $Cu(II)$  и др.; парамагнитные ионы и молекулы  $Mn(II)$ ,  $O_2$  и др.; молекулы растворителя.

Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может иметь либо химический (статическое тушение), либо физический (динамическое тушение) характер.

Отличительными признаками химического тушения являются: уменьшение доли молекул люминофора, обладающих люминесценцией; изменение спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя; неизменность выхода люминесценции раствора люминофора, содержащего тушитель, при разбавлении; наличие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя.

Концентрационное тушение, связанное с образованием нелюминесцирующих димеров и более крупных агрегатов молекул люминофора, является частным случаем химического тушения.

Когда взаимодействие люминофора и тушителя имеет физический характер, тушение люминесценции осуществляется за счет передачи энергии от электронно-возбужденных молекул люминофора к частицам тушителя. Тушители этого рода делят на два типа — «резонансные» и «нерезонансные». Для «резонансных» тушителей характерно перекрывание их спектров поглощения со спектрами люминесценции люминофоров. Как правило, даже малые концентрации «резонансных» тушителей вызывают сильный тушащий эффект. Спектры поглощения «нерезонансных» тушителей не имеют зон перекрывания со спектрами излучения люминофоров. Ощутимый эффект тушения люминесценции «нерезонансными» тушителями достигается лишь при высоких концентрациях последних.

Отличительными признаками физического тушения являются: неизменность спектров поглощения и люминесценции люмино-

фора в присутствии тушителя; отсутствие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя; сокращение длительности люминесценции (или среднего времени жизни возбужденного состояния) молекул люминофора.

## Практические работы

**Общие указания.** При выполнении лабораторных работ необходимо следовать перечисленным ниже рекомендациям.

1. Прочитать все разделы пособия, касающиеся выполняемой работы.

2. Познакомиться с описанием приборов и порядком работы на них.

3. Анализируемые растворы и растворы, предназначенные для градуировки прибора, следует готовить одновременно в строгом соответствии с методикой, а посуда для их приготовления и кюветы должны быть тщательно вымыты. Моют кюветы концентрированной соляной кислотой, промывают дистиллированной водой.

4. Кюветы перед заполнением необходимо два раза ополоснуть небольшим количеством измеряемого раствора. Заполняют кювету измеряемым раствором до такого уровня, чтобы поток возбуждающего света проходил полностью через слой раствора. У заполненных кювет перед установкой их в кюветное отделение следует тщательно осушить внешние стенки фильтровальной бумагой.

5. Светофильтры и кюветы следует брать только за кромки или углы, чтобы не оставлять отпечатков пальцев на рабочих поверхностях. Загрязненные светофильтры аккуратно протирают чистой фланелью, а кюветы — фильтровальной бумагой.

### Работа 34

**Проверка правила зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции родамина 6Ж.**

**Определение концентрации родамина 6Ж в водных растворах**

Родаминовые красители или родамины (I) относятся к группе ксантеновых красителей. Их растворы в воде, спирте и других растворителях обладают интенсивной флуоресценцией. Способность родаминов к флуоресценции объясняется наличием кислородных мостиков, придающих их молекулам необходимую жесткость.

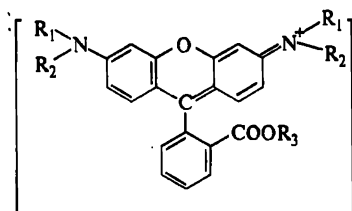
В отличие от родаминовых, трифенилметановые красители (II) не флуоресцируют, так как отдельные части их молекул

закреплены не жестко и возможно вращение бензольных колец вокруг центрального атома углерода.

Родамины интенсивно поглощают электромагнитное излучение видимого и УФ диапазонов спектра. Поэтому для возбуждения флуоресценции можно применять источник как видимого, так и УФ света.

С рядом крупных анионов типа  $\text{CaCl}_4^-$ ,  $\text{InBr}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$  и другими родаминовые красители образуют ионные ассоциаты. Соединения такого рода хорошо экстрагируются неполярными растворителями (бензол, толуол, тетрахлорид углерода), что используется для экстракционно-фотометрического и экстракционно-флуориметрического определения металлов, образующих указанные анионы.

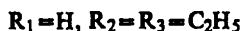
В процессе работы с родаминовыми красителями нередко приходится сталкиваться с задачей определения концентрации красителя в растворе. Эта задача успешно решается в рамках люминесцентного анализа.



Родамин 110:



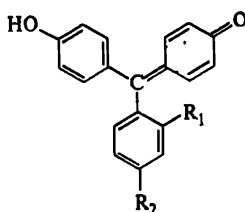
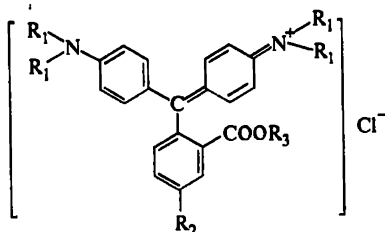
Родамин 6Ж:



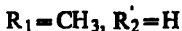
Родамин Б:



I



Малахитовый зеленый:



Бриллиантовый зеленый:



Парарозанилин:



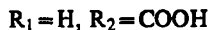
Бензаурин:



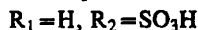
Аурин:



Фенолфталеин:



Феноловый красный:



II

## Реагенты и аппаратура

Стандартный раствор родамина 6Ж, 1 мкг/мл.

Спектрофлуориметр

### А. Проверка правила зеркальной симметрии.

Выполнение работы. 1. Измеряют интенсивность флуоресценции стандартного раствора родамина 6Ж в диапазоне длин волн 480 — 620 нм и определяют положение  $\lambda_{\text{max}}$ .

2. Используя результаты измерений, выполненных по п. 1, и результаты измерения спектра поглощения родамина 6Ж, представленные в табл. 7.26, строят на одном графике нормированные спектры поглощения (в координатах  $\varepsilon/\nu - \nu$ ) и флуоресценции (в координатах  $I/\nu^4 - \nu$ ) родамина 6Ж.

Таблица 7.26. Спектр поглощения родамина 6Ж  
( $c = 2,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $l = 1$  см)

$\lambda$ , нм	440	450	460	470	480	490	500	510
$A$	0,040	0,080	0,150	0,260	0,450	0,650	0,820	1,06
$\lambda$ , нм	515	520	525	530	535	540	550	560
$A$	1,30	1,48	1,54	1,44	1,25	0,700	0,240	0,040

3. По точке пересечения обоих спектров определяют значение  $\nu_0$ .

4. Проверяют выполнение правила зеркальной симметрии, построив график зависимости  $\Delta\nu = \nu_a - \nu_f$  от  $\nu_a$ . Если при этом получится прямая с тангенсом угла наклона  $\sim 2$ , то правило зеркальной симметрии соблюдается.

Б. Изучение влияния мощности возбуждающего излучения на интенсивность флуоресценции.

Выполнение работы. 1. Готовят в мерных колбах вместимостью 25,0 мл серию растворов родамина 6Ж с содержанием в них красителя, отвечающем табл. 7.27.

2. Измеряют интенсивности флуоресценции растворов при различной мощности возбуждающего излучения  $I'_i$  и  $I_i$ . Полученные значения заносят в табл. 7.27.

3. Рассчитывают и заносят в табл. 7.27 значения  $K_i = (I'_i - I'_0)/(I_i - I_0)$ , где  $i = 1 - 6$ . Постоянство значений  $K_i$  свидетельствует о линейности зависимости фототока от величины мощности светового потока флуоресценции, падающего на фотокатод



фотоумножителя. Очевидно, что величина  $K = \left( \sum_i K_i \right) / 6$  равна отношению мощностей двух потоков возбуждающего излучения.

Таблица 7.27. Результаты измерения флуоресценции растворов родамина 6Ж при различной мощности возбуждающего излучения

<i>m</i> , мкг	$I_i$	$I'_i$	$K_i$
0	$I_0$	$I'_0$	—
1	$I_1$	$I'_1$	$K_1$
2	$I_2$	$I'_2$	$K_2$
4	$I_3$	$I'_3$	$K_3$
6	$I_4$	$I'_4$	$K_4$
8	$I_5$	$I'_5$	$K_5$
10	$I_6$	$I'_6$	$K_6$

$$K = \left( \sum_i K_i \right) / 6$$

**В. Определение родамина 6Ж в водном растворе методом градуировочного графика и оценка предела обнаружения родамина 6Ж флуориметрическим методом.**

Выполнение определения. 1. Используя результаты измерений интенсивности флуоресценции серии растворов при одной мощности возбуждающего излучения (табл. 7.27), строят градуировочный график определения родамина 6Ж в водном растворе в координатах  $I-m$  и рассчитывают величину тангенса угла наклона градуировочного графика ( $dI/dm$ ).

2. Анализируемый раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 25,0 мл и измеряют интенсивность флуоресценции разбавленного раствора. Содержание родамина 6Ж находят по градуировочному графику.

3. По результатам десяти измерений контрольного опыта вычисляют величину:

$$s = \left[ \sum_i (I - \bar{I})^2 / (n - 1) \right]^{1/2},$$

где  $\bar{I}$  — среднее значение интенсивности флуоресценции контрольного опыта;  $I_i$  — значение интенсивности флуоресценции  $i$ -го контрольного опыта;  $n = 10$  — число измерений.

Рассчитать предел обнаружения родамина 6Ж по формулам:

$$m_L = 3s/(dl/dm),$$

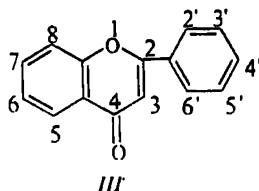
$$c_L = m_L/V,$$

где  $V$  — вместимость мерной колбы.

### Работа 35

#### Флуориметрическое определение циркония морином

Для определения циркония можно использовать природные красители — оксипроизводные флавона (III)



Из них наибольшее применение нашел морин — 3,5,7,2',4'-пентаоксифлавонон, образующий с цирконием в сильноокислых средах комплексное соединение, обладающее ярко-зеленой флуоресценцией ( $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм). Структура соединения не установлена.

Определение циркония обычно проводят в 2 М НСl. Максимальная интенсивность флуоресценции образующегося соединения циркония с морином достигается через 10 — 15 мин после введения морины в анализируемый раствор и не меняется в течение 1 ч. Определению циркония не мешают 100-кратные количества Cd, As(III), Bi(III), Cr(III), Fe(II,III), Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Ag. Мешают определению циркония Al, Ge, Sb, Sc, Th, U. В присутствии мешающих элементов цирконий можно определить, добавив небольшое количество ЭДТА и измеряя интенсивность флуоресценции до и после прибавления ЭДТА. В последнем случае флуоресценция, обусловленная комплексом циркония с морином, исчезает, а флуоресценция комплексов мешающих элементов с морином остается, поскольку они не образуют комплексонатов в сильноокислых растворах. Предел обнаружения циркония — 0,001 мкг/мл.

## Реагенты и аппаратура

Стандартный раствор  $ZrOCl_2$  с содержанием циркония 1 мкг/мл.

Морин, 0,04%-ный раствор в ацетоне.

Соляная кислота, 2М раствор.

Флуориметр; первичный светофильтр УФС-3, вторичный — ЖС-4.

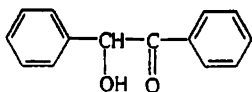
**Выполнение определения.** В пять мерных колб вместимостью 25 мл вводят стандартный раствор  $ZrOCl_2$  с содержанием циркония (мкг): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 соответственно, по 10 мл соляной кислоты, 1 мл раствора морина. Содержимое колб разбавляют до метки соляной кислотой. Через 15 мин измеряют интенсивность флуоресценции полученных растворов и строят градуировочный график.

Для определения циркония в анализируемом растворе аликвоту этого раствора (2М по HCl) помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, использованных для градуировки. Спустя 15 мин после приготовления измеряют интенсивность его флуоресценции. Содержание циркония находят по градуировочному графику.

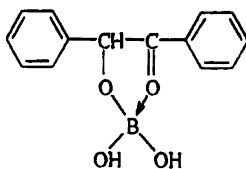
## Работа 36

### Флуориметрическое определение бора бензоином

В щелочных водно-спиртовых растворах борная кислота образует с бензоином (IV) комплекс с молярным соотношением компонентов 1:1 (V):



IV



V

Это соединение обладает ярко-голубой флуоресценцией. Спектры его возбуждения и флуоресценции представляют собой широкие бесструктурные полосы при 370 нм и 480 нм, соответственно. Интенсивность флуоресценции боробензоинового комплекса зависит от pH среды и концентрации спирта. Наибольшая интенсивность свечения наблюдается в 95%-ном этаноле при pH 12,8. Однако для удобства выполнения анализа конечное содержание спирта обычно поддерживают на уровне 75%. В этих

условиях интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации бора в диапазоне от 0,1 до 5,0 мкг/мл. Предел обнаружения бора описанным способом составляет ~0,03 мкг/мл.

В связи с недостаточной стабильностью флуоресценции боробензоинового комплекса во времени, измерения следует проводить в пределах от 5 до 15 мин после добавления бензоина.

Кроме бора, люминесцирующие соединения с бензоином образуют также бериллий и германий, но интенсивность флуоресценции их соединений на один порядок меньше, чем у бора. Al, Fe(III), Mn(II), и Cr(III) ослабляют флуоресценцию боробензоинового комплекса. Поэтому их следует предварительно отделять.

Особый интерес для анализа представляет поведение фторид-иона, маскирующего бор при определении его фотометрическими способами. При реакции с бензоином введение возрастающих количеств фторид-иона вплоть до концентрации 50 мкг/мл повышает интенсивность флуоресценции. Однако дальнейшее увеличение концентрации фторид-иона вызывает ослабление флуоресценции. В анализируемый раствор фторид-ион обычно вводят в 100-кратном избытке по отношению к бору. В этих условиях свечение раствора значительно сильнее, чем в отсутствие фтора. Введение такого избытка фторид-иона позволяет устранить влияние присутствующих в пробе фторидов металлов в достаточно широких пределах их содержания и дает возможность анализировать минеральное сырье с содержанием фтора до 8%.

## Реагенты и аппаратура

Стандартный раствор бора, содержащий 20 мкг/мл.

Готовят растворением 0,286 г борной кислоты в 500 мл 2%-ного водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 20 мл полученного раствора разбавляют в мерной колбе на 100 мл тем же раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Этанол, 95%-ный.

Бензоин, 0,15%-ный раствор в 95%-ном этаноле.

Буферный раствор с pH 12,8.

Готовят растворы I и II. Раствор I: растворяют 0,75 г глицина, 0,60 г NaCl и 1,00 г  $\text{NH}_4\text{F}$  в 500 мл воды. Раствор II: растворяют 2,00 г NaOH в 500 мл воды. Для приготовления буферного раствора смешивают 50 мл раствора I и 450 мл раствора II. Приготовленный раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Флуориметр; первичный светофильтр ФС-1 или ФС-6; вторичный — ЖС-12 или ЖС-17.

**Выполнение определения.** В три градуированные пробирки вместимостью 10 мл помещают 0,2; 0,5 и 1,0 мл стандартного раствора бора (что соответствует 4,0; 10,0 и 20,0 мкг бора), 4,0 мл этанола, 0,5 мл буферного раствора, 0,5 мл раствора бензоина и дистиллированной водой доводят объемы растворов до 6,0 мл. Одновременно таким же образом готовят анализируемый раствор. Спустя 5 мин после приготовления растворов измеряют интенсивность их флуоресценции.

Содержание бора в анализируемом растворе находят, пользуясь градуировочным графиком, построенным по результатам измерения интенсивности флуоресценции растворов с известным содержанием бора.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>РАЗДЕЛ 1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Основные положения . . . . .</b>	<b>6</b>
<b>Глава 2. Химические методы обнаружения . . . . .</b>	<b>11</b>
2.1. Техника выполнения реакций . . . . .	12
2.2. Аппаратура и методика выполнения основных операций . . . .	14
2.3. Реакции обнаружения катионов . . . . .	16
2.3.1. Первая группа катионов . . . . .	17
Литий . . . . .	17
Аммоний . . . . .	18
Натрий . . . . .	19
Калий . . . . .	20
Магний . . . . .	23
2.3.2. Вторая группа катионов . . . . .	25
Кальций . . . . .	25
Стронций . . . . .	27
Барий . . . . .	27
2.3.3. Третья группа катионов . . . . .	29
Серебро . . . . .	29
Ртуть (I) . . . . .	31
Свинец . . . . .	32
Вольфрам (VI) . . . . .	35
2.3.4. Четвертая группа катионов . . . . .	36
Цинк . . . . .	36
Алюминий . . . . .	38
Олово (II) . . . . .	42
Олово (IV) . . . . .	42
Ванадий (V) . . . . .	45
Хром (III) . . . . .	47
Молибден (VI) . . . . .	49
2.3.5. Пятая группа катионов . . . . .	50
Титан . . . . .	50
Цирконий . . . . .	52
Сурьма (III, V) . . . . .	54
Висмут (III) . . . . .	57
Марганец (II) . . . . .	59
Железо (II) . . . . .	60
Железо (III) . . . . .	61
2.3.6. Шестая группа катионов . . . . .	62
Кобальт . . . . .	62
Никель . . . . .	64
Медь . . . . .	66
Кадмий . . . . .	67
Ртуть (II) . . . . .	69

2.4. Реакции обнаружения анионов	72
2.4.1. Первая группа анионов	72
Борат	72
Карбонат	75
Силикат	76
Фосфат	77
Арсенит и арсенат	78
Сульфат	81
Сульфит	82
Тиосульфат	84
Фторид	85
2.4.2. Вторая группа анионов	87
Сульфид	87
Хлорид	89
Бромид	90
Иодид	91
Иодат	93
Тиоцианат	94
2.4.3. Третья группа анионов	95
Нитрат	95
Нитрит	97
Ацетат	99
2.5. Обнаружение органических соединений	100
2.5.1. Спирты	101
2.5.2. Фенолы	104
2.5.3. Альдегиды	105
2.5.4. Кетоны	109
2.5.5. Карбоновые кислоты	111
2.5.6. Амины	112
2.5.7. Аминокислоты	115
2.5.8. Нитросоединения	116
2.5.9. Полигалогензамещенные алифатические соединения	117
2.5.10. Тиокетоны и меркаптаны	118

## Глава 3. Методы разделения элементов

3.1. Осаждение	120
3.1.1. Анализ смеси катионов кислотнo-щелoчным методом	121
Систематический ход анализа	127
3.1.2. Анализ смеси анионов	135
Систематический ход анализа	138
3.2. Экстракция	142
3.2.1. Основные понятия. Количественные характеристики. Экстрагенты	142
3.2.2. Схемы разделения катионов методом экстракции	148
Работа 1. Смесь катионов Cu (II), Hg (II), Zn (II), Cd (II)	148
Работа 2. Смесь катионов Cu (II), Hg (II), Co (II), Ni (II), Cd (II)	150
Работа 3. Смесь катионов Cu (II), Zn (II), Mg (II), Mn (II), Al (III)	153
3.3. Хроматографические методы	155
3.3.1. Бумажная хроматография	155
Работа 4. Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии	158
Работа 5. Разделение и идентификация фенолов	160
Работа 6. Разделение и обнаружение катионов методом радиальной хроматографии	161
Работа 7. Разделение и идентификация аминокислот	164

3.3.2. Тонкослойная хроматография	164
Работа 8. Разделение и обнаружение катионов Hg (II), Cd (II), Bi (III), Pb (II), Cu (II) методом одномерной восходящей ТСХ	166
Работа 9. Разделение галогенидов методом одномерной восходящей ТСХ	167
Работа 10. Разделение смеси ферроцена и ацетилферроцена и их идентификация методом ТСХ	168
Работа 11. Разделение и идентификация глицерина, этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля	169
3.3.3. Ионный обмен	169
Работа 12. Отделение анионов от катионов с помощью катионообменников	171
<b>Глава 4. Анализ конкретных объектов</b>	172
4.1. Анализ искусственной смеси твердых веществ (солей или оксидов)	173
4.2. Анализ сплавов	177
4.3. Анализ минералов	181
4.4. Анализ руд	184
<b>РАЗДЕЛ II. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b>	187
<b>Глава 1. Выполнение измерений, представление и обработка результатов химического анализа</b>	188
1.1. Измерение аналитического сигнала	188
1.2. Обработка результатов методом математической статистики	191
<b>Глава 2. Гравиметрические методы</b>	199
2.1. Основные положения	191
2.2. Техника работы	201
<b>Практические работы</b>	212
Работа 1. Определение серы в растворимых сульфатах (например, в смеси $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ )	212
Работа 2. Определение бария в воднорастворимых веществах (например в смеси $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ )	214
Работа 3. Определение алюминия	214
Работа 4. Осаждение гидроксида алюминия мочевиной (гомогенное осаждение)	215
Работа 5. Определение железа (III)	216
Работа 6. Определение железа и алюминия при совместном присутствии	217
Работа 7. Определение никеля в стали	218
Работа 8. Определение магния 8-оксихинолином	219
Работа 9. Определение цинка 8-оксихинолином	220
Работа 10. Определение цинка антракиловой кислотой	221
<b>Глава 3. Титриметрические методы</b>	222
3.1. Введение	222
3.2. Техника работы	224
3.3. Кислотно-основное титрование в водном растворе	231
Работа 1. Стандартизация соляной кислоты по карбонату натрия	231
Работа 2. Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте	232
Работа 3. Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов или карбонат-ионов и щелочи при совместном присутствии	233
	459



Работа 4. Определение фосфорной кислоты . . . . .	234
Работа 5. Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии с двумя индикаторами . . . . .	235
Работа 6. Определение тетрабората натрия (буры) . . . . .	237
Работа 7. Определение солей аммония формальдегидным методом . . . . .	238
Работа 8. Определение хлоридов натрия и аммония при совместном присутствии с применением ионного обмена . . . . .	238
Работа 9. Определение формальдегида в растворе . . . . .	240
<b>3.4. Комплексонометрическое титрование . . . . .</b>	<b>242</b>
Работа 10. Определение кальция и магния при совместном присутствии . . . . .	243
Работа 11. Определение меди . . . . .	244
Работа 12. Определение цинка . . . . .	245
Работа 13. Определение меди и цинка при совместном присутствии . . . . .	246
Работа 14. Определение железа . . . . .	247
Работа 15. Определение железа в рудах . . . . .	248
Работа 16. Определение алюминия . . . . .	249
Работа 17. Определение железа и алюминия при совместном присутствии . . . . .	250
<b>3.5. Окислительно-восстановительное титрование . . . . .</b>	<b>252</b>
Работа 18. Стандартизация раствора тиосульфата по диоксиду калия . . . . .	252
Работа 19. Определение меди . . . . .	254
Работа 20. Определение меди в сплавах . . . . .	254
Работа 21. Определение железа(III) и меди(II) при совместном присутствии . . . . .	255
Работа 22. Определение оксида мышьяка(III) . . . . .	256
Работа 23. Определение сахаров . . . . .	257
Работа 24. Определение железа . . . . .	259
Работа 25. Определение железа в рудах . . . . .	260
Работа 26. Определение хрома и марганца в сталях . . . . .	261
Работа 27. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия . . . . .	264
Работа 28. Определение железа . . . . .	265
<b>Глава 4. Кинетические методы анализа . . . . .</b>	<b>266</b>
<b>4.1. Основные положения . . . . .</b>	<b>266</b>
Работа 1. Определение формальдегида в растворах . . . . .	268
Работа 2. Определение хрома(VI) в растворах . . . . .	269
Работа 3. Определение меди(II) в растворах . . . . .	271
Работа 4. Определение молибдена(VI) в растворах . . . . .	273
<b>Глава 5. Хроматографические методы анализа . . . . .</b>	<b>274</b>
<b>5.1. Хроматографические параметры . . . . .</b>	<b>275</b>
<b>5.2. Газожидкостная хроматография . . . . .</b>	<b>279</b>
Работа 1. Качественный и количественный анализ смеси паров алифатических спиртов . . . . .	280
Работа 2. Качественный и количественный анализ смеси <i>n</i> -углеводородов . . . . .	282
Работа 3. Определение спиртов и эфиров в этиловом спирте . . . . .	284
<b>5.3. Жидкостная хроматография . . . . .</b>	<b>286</b>
5.3.1. Ионная хроматография . . . . .	287

Работа 4. Определение неорганических анионов в водах методом двухколоночной ионной хроматографии . . . . .	288
Работа 5. Разделение неорганических анионов методом одноколоночной ионной хроматографии . . . . .	290
5.3.2. Адсорбционная ВЭЖХ . . . . .	292
Работа 6. Определение бензола, нафталина и антрацена в их смеси методом обращенно-фазовой ВЭЖХ . . . . .	292
<b>Глава 6. Электрохимические методы анализа . . . . .</b>	<b>294</b>
6.1. Потенциометрические методы . . . . .	294
6.1.1. Прямая потенциметрия (ионометрия) . . . . .	295
Работа 1. Определение pH раствора с использованием стеклянного электрода . . . . .	297
Работа 2. Определение фторида в водах с использованием фторид-селективного электрода . . . . .	298
Работа 3. Определение нитрата методом добавок . . . . .	300
Работа 4. Определение активности ионов натрия . . . . .	302
6.1.2. Потенциометрическое титрование . . . . .	304
<i>Кислотно-основное титрование</i> . . . . .	307
Работа 5. Определение фосфорной кислоты в растворе . . . . .	307
Работа 6. Определение соляной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии . . . . .	308
Работа 7. Определение соляной и борной кислот в растворе при их совместном присутствии . . . . .	309
<i>Окислительно-восстановительное титрование</i> . . . . .	310
Работа 8. Определение кобальта (II) в растворе . . . . .	311
Работа 9. Определение марганца (II) в растворе . . . . .	312
Работа 10. Определение марганца, хрома и ванадия в растворе . . . . .	312
<i>Осадительное титрование</i> . . . . .	314
Работа 11. Определение иодидов и хлоридов в растворе при их совместном присутствии . . . . .	315
Работа 12. Определение свинца (II) в растворе . . . . .	316
<i>Комплексонометрическое титрование</i> . . . . .	318
Работа 13. Определение железа (III) в растворе . . . . .	318
6.2. Кулонометрические методы . . . . .	319
Работа 14. Кулонометрическое титрование соляной кислоты . . . . .	320
Работа 15. Кулонометрическое титрование тиосульфата . . . . .	323
6.3. Вольтамперометрические методы . . . . .	324
6.3.1. Характеристики классической полярограммы . . . . .	325
6.3.2. Характеристики переменноточковой полярограммы . . . . .	326
Работа 16. Регистрация полярограммы кислорода. Изучение способов удаления растворенного кислорода . . . . .	328
Работа 17. Регистрация и расшифровка полярограммы индивидуальных деполяризатора и смеси деполяризаторов (полярографический спектр) . . . . .	330
Работа 18. Определение концентрации деполяризатора по методу градуировочного графика . . . . .	333
Работа 19. Определение концентрации деполяризатора методом добавок . . . . .	334
<i>Вольтамперометрия органических соединений</i> . . . . .	335
Работа 20. Изучение стехиометрии реакции восстановления гидразид азоникотиновой кислоты на ртутном электроде . . . . .	336
Работа 21. Вольтамперометрическое определение тирозина на графитовом электроде . . . . .	339

6.3.3. Амперометрическое титрование	340
Работа 22. Амперометрическое титрование цинка (II) раствором $K_4Fe(CN)_6$	342
Работа 23. Амперометрическое титрование дихромата раствором гидрохинона	343
Работа 24. Амперометрическое титрование никеля (II) раствором ЭДТА	345
<b>Глава 7. Оптические спектроскопические методы анализа</b>	<b>346</b>
7.1. Принципы аналитической оптической спектроскопии	347
7.2. Приборы для оптического спектрального анализа	353
7.3. Атомная спектроскопия в УФ в видимых областях	357
7.3.1. Основные положения	357
7.3.2. Общие указания к практическим работам по атомной спектроскопии и мерам безопасности	361
7.3.3. Визуальный атомно-эмиссионный метод анализа	363
Работа 1. Наблюдение и изучение дугового спектра железа	364
Работа 2. Обнаружение легирующих добавок в стали	366
Работа 3. Полуколичественное определение хрома и марганца в стали	367
7.3.4. Атомно-эмиссионный спектрографический метод анализа	368
Работа 4. Фотографирование и изучение дугового и искрового спектров железа	368
Работа 5. Качественный анализ неорганических веществ и материалов	372
Работа 6. Построение характеристической кривой эмульсии фотопластинки	375
Работа 7. Определение ванадия, вольфрама, молибдена, никеля и других элементов в конструкционных сталях и алюминиевых сплавах	378
7.3.5. Атомно-эмиссионный метод фотометрии пламени	381
Работа 8. Определение натрия и калия при совместном присутствии методом градуировочного графика	381
Работа 9. Определение натрия и калия при совместном присутствии методом ограничивающих растворов	382
Работа 10. Определение натрия и лития при совместном присутствии методом ограничивающих растворов	383
Работа 11. Определение калия и стронция при совместном присутствии методами градуировочного графика и ограничивающих растворов	385
Работа 12. Изучение взаимного влияния натрия и кальция на их определение при совместном присутствии	386
Работа 13. Определение калия и натрия в пробах водопроводной или речной воды методом добавок	387
7.3.6. Атомно-абсорбционный метод анализа	388
Работа 14. Определение меди и цинка в природной воде	388
Работа 15. Определение железа и меди при совместном присутствии	391
Работа 16. Определение магния в присутствии фосфат-ионов	392
Работа 17. Определение свинца и никеля в медно-цинковых сплавах	394
7.4. Абсорбционная молекулярная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ и видимой области	395

7.4.1. Законы поглощения электромагнитного излучения . . . . .	396
7.4.2. Способы и оптимизация условий определения веществ фотометрическим методом . . . . .	400
7.4.3. Дифференциальные фотометрические методы . . . . .	405
7.4.4. Исследование кислотно-основных равновесий . . . . .	407
7.4.5. Анализ двухкомпонентных смесей . . . . .	410
<i>Анализ однокомпонентных систем фотометрическим методом . . . . .</i>	<i>413</i>
Работа 18. Определение никеля диметилглиоксимом в присутствии окислителей . . . . .	415
Работа 19. Определение железа(III) сульфосалициловой кислотой . . . . .	416
Работа 20. Определение форфора в виде фосфорномолибденовой сини . . . . .	418
Работа 21. Определение марганца формальдоксимом . . . . .	419
Работа 22. Определение титана в виде пероксидного комплекса . . . . .	420
Работа 23. Определение хрома дифенилкарбазидом . . . . .	421
<i>Определение больших количеств веществ методом дифференциальной абсорбционной спектроскопии . . . . .</i>	<i>423</i>
Работа 24. Определение меди в медных сплавах в виде аммиачного комплекса . . . . .	425
Работа 25. Определение меди в медных сплавах в виде аквакомплексов . . . . .	425
Работа 26. Определение никеля в растворе его соли в виде аквакомплексов . . . . .	426
Работа 27. Определение больших количеств марганца в виде перманганат-иона . . . . .	427
<i>Анализ двухкомпонентных смесей . . . . .</i>	<i>428</i>
Работа 28. Спектрофотометрический анализ двухкомпонентной смеси: метиловый фиолетовый — бриллиантовый зеленый . . . . .	429
Работа 29. Спектрофотометрическое определение равновесных концентраций сопряженных кислотно-основных форм метилового оранжевого в растворе . . . . .	431
Работа 30. Определение аналитической концентрации метилового оранжевого в растворах различной кислотности . . . . .	434
<i>Определение констант диссоциации органических кислот . . . . .</i>	<i>435</i>
Работа 31. Определение константы кислотной диссоциации тимолового синего (тимолосульфоталеина) . . . . .	437
Работа 32. Определение константы кислотной диссоциации фенолового синего (фенолосульфоталеина) . . . . .	438
Работа 33. Определение константы кислотной диссоциации бромкрезолового синего (тетрабром-м-крезолосульфоталеина) . . . . .	439
7.5. Люминесцентный метод анализа . . . . .	439
7.5.1. Основные характеристики и законы молекулярной фотолюминесценции . . . . .	441
7.5.2. Интенсивность люминесценции и концентрация люминофора . . . . .	445
7.5.3. Тушение люминесценции . . . . .	446
Работа 34. Проверка правила зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции родамина 6Ж. Определение концентрации родамина 6Ж в водных растворах . . . . .	449
Работа 35. Флуориметрическое определение циркония морином . . . . .	453
Работа 36. Флуориметрическое определение бора бензоином . . . . .	454

*Учебное издание*

**ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ПРАКТИЧЕСКОЕ  
РУКОВОДСТВО**

**Барбалат Юрий Александрович, Брыкина Галина Демьяновна,  
Гармаш Андрей Викторович, Долманова Инга Федоровна,  
Железнова Анна Андреевна, Иванов Вадим Михайлович,  
Пасекова Нина Александровна, Прохорова Галина Васильевна,  
Фадеева Валентина Ивановна, Шаповалова Елена Николаевна,  
Шведене Наталья Викторовна, Шеховцова Татьяна Николаевна,  
Шпигун Олег Алексеевич**

**Редактор Т.С. Костян  
Художник К.Э. Семенков  
Художественный редактор Ю.Э. Иванова  
Корректор В. А. Жилкина  
Технический редактор Л.А. Овчинникова  
Оператор В.Н. Новоселова  
Компьютерная верстка Н.С. Михайлова**

ЛР № 010146 от 25.12.96. Изд. № X/E-219. Сдано в набор 15.03.2000.

Подп. в печать 15.11.2000. Формат 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. газетн.

Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.

Объем 28,42 усл. печ. л. 28,42 усл. кр.-отт. 26,24 уч.-изд. п.

Тираж 10000 экз. Заказ № 200.

ГУП «Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4,  
Неглинная ул., д. 29/14.

Факс: 200-03-01, 200-06-87

E-mail: V-Shkola@23.relcom.ru [http:// www. v-shkola.ru](http://www.v-shkola.ru)

Набрано на персональных компьютерах издательства.

Отпечатано в ОАО «Оригинал», 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.

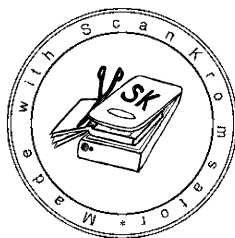
# ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

## ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

Под редакцией  
академика Ю. А. Золотова

Допущено Министерством  
образования Российской Федерации  
в качестве учебного пособия  
для студентов университетов  
и высших учебных заведений,  
обучающихся по химико-технологическим,  
сельскохозяйственным, медицинским,  
фармацевтическим специальностям



Москва  
«Высшая школа» 2001