

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

Под редакцией
акад. Ю. А. Золотова,
д-ра хим. наук Т. Н. Шеховцовой,
канд. хим. наук К. В. Осколка

3-е издание, исправленное и дополненное,
электронное

Допущено Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия в качестве
учебного пособия для обучающихся по основным образовательным
программам высшего образования уровня бакалавриат
и специалитет по направлению подготовки 04.03.01
и специальности 04.05.01



Москва
Лаборатория знаний
2020

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73
О-75

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:

Н. В. Алов, Ю. А. Барбалат, А. Г. Борзенко, И. П. Витер, А. В. Гармаш, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотова, А. В. Иванов, А. И. Каменев, С. Ю. Ланская, О. В. Моногарова, М. Ю. Немилова, Е. А. Осипова, К. В. Осколок, Г. В. Прохорова, Н. А. Пасекова, Н. Б. Рожманова, Т. Ф. Рудомёткина, С. В. Смирнова, Н. М. Сорокина, И. И. Торочешникова, В. И. Фадеева, Д. Г. Филатова, А. В. Чернобровкина, Е. Н. Шаповалова, Н. В. Шведене, Т. Н. Шеховцова

Основы аналитической химии: задачи и вопросы / Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш [и др.] ; под редакцией акад. Ю. А. Золотовой, д-ра хим. наук Т. Н. Шеховцовой и канд. хим. наук К. В. Осколка. — 3-е изд., испр. и доп., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 416 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-882-7

Задачник составлен в соответствии с действующей программой по аналитической химии для химических факультетов университетов. Содержит решения типовых задач по основным разделам курса: теоретическим основам, методам разделения, а также химическим, хроматографическим, электрохимическим и спектроскопическим методам анализа. Отдельная глава посвящена обработке результатов измерений и правильному представлению результатов вычислений. Каждый раздел начинается с теоретического введения, содержащего необходимую информацию для решения задач. В конце каждого раздела приведены задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы, облегчающие подготовку к сдаче коллоквиумов.

Для студентов (бакалавров, специалистов, магистров) классических, химико-технологических, медицинских, педагогических и сельскохозяйственных университетов и академий.

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Основы аналитической химии: задачи и вопросы / Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш [и др.] ; под редакцией акад. Ю. А. Золотовой, д-ра хим. наук Т. Н. Шеховцовой и канд. хим. наук К. В. Осколка. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 413 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-00101-236-8

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-00101-882-7

© Лаборатория знаний, 2020

Предисловие

Учебный комплект, подготовленный кафедрой аналитической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, включает двухтомный учебник (6-е издание, 2014), практическое руководство для лабораторных работ (3-е издание, 2017) и задачник.

Вопросы и задачи составлены в соответствии с программой по аналитической химии для химических факультетов классических университетов.

Книга содержит решения типовых задач по всем основным разделам курса — общим теоретическим основам, методам разделения, химическим (в том числе электрохимическим), хроматографическим и спектроскопическим методам определения. Уделено внимание обработке результатов измерений и представлению результатов вычислений.

Каждый раздел начинается с небольшого теоретического введения, которое содержит сведения, необходимые для самостоятельного решения задач, а также контрольные вопросы, облегчающие подготовку к сдаче коллоквиумов и экзаменов.

При написании книги использованы пособия, ранее подготовленные и изданные сотрудниками кафедры, прежде всего «Задачи и вопросы по аналитической химии» Е. Н. Дороховой и Г. В. Прохоровой.

Авторами-составителями отдельных разделов являются сотрудники кафедры: гл. 1 — А. В. Гармаш, Т. Н. Шеховцова и Г. В. Прохорова; гл. 2 — В. И. Фадеева, Е. А. Осипова, Т. Н. Шеховцова, А. Г. Борзенко, И. И. Торочешникова и Н. В. Шведене; гл. 3 — В. И. Фадеева, Г. В. Прохорова, Н. Б. Рожманова и А. В. Чернобровкина; гл. 4 — И. И. Торочешникова, В. И. Фадеева, А. В. Гармаш, И. П. Витер, Д. Г. Филатова и С. Ю. Ланская; гл. 5 — В. И. Фадеева, Е. А. Осипова, Т. Н. Шеховцова, И. И. Торочешникова, А. В. Гармаш, Н. А. Пасекова, А. Г. Борзенко и Т. Ф. Рудометкина; гл. 6 — С. Г. Дмитриенко, О. В. Моногарова, А. В. Гармаш и С. В. Смирнова; гл. 7 — Е. Н. Шаповалова и А. В. Иванов; гл. 8 — Г. В. Прохорова, Н. В. Шведене, И. П. Витер, Е. А. Осипова и А. И. Каменев; гл. 9 — Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш, К. В. Осколок, О. В. Моногарова, Н. М. Сорокина и Н. В. Алов.

Большую работу по подготовке предыдущих изданий книги провели доценты кафедры аналитической химии канд. хим. наук И. Ф. Долманова, Т. В. Поленова и Г. Д. Брыкина.

Книга предназначена для студентов — бакалавров, специалистов, магистров классических, химико-технологических, педагогических, медицинских, фармацевтических, сельскохозяйственных университетов и академий; она может быть также использована и в вузах технического профиля.

Авторы будут благодарны за любые замечания и пожелания, касающиеся задачника.

Метрологические основы химического анализа

1.1. Значащие цифры и правила округления

Экспериментальные данные и результаты расчетов в химическом анализе принято выражать только *значащими цифрами*. Значащими называют все достоверно известные цифры плюс первую из недостоверных, т. е. все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

Для оценки неопределенности результатов аналитических определений необходимо учитывать реальные возможности используемого метода или методики. Статистическим критерием может служить, например, стандартное отклонение или доверительный интервал. При отсутствии таких сведений неопределенность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа. Например, число 10,245 следует округлить до 10,24, а число 10,255 — до 10,26. Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

Нуль в числах может быть значимым и незначимым. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,005 содержит лишь одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,306 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в числе с десятичной дробью, считаются значимыми. Например, в числе 4000,0 пять значащих цифр. Нули в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 500 значащих цифр может быть: одна (5), две (5 и 0), три (5, 0 и 0). Чтобы избежать неоднозначности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т. е. в виде числа, содержащего только значащие цифры, умноженного на 10^n . Например, если в числе 500 одна значащая цифра, его следует изобразить как $5 \cdot 10^2$, две значащие цифры — $5,0 \cdot 10^2$, три значащие цифры — $5,00 \cdot 10^2$.

В настоящем пособии мы будем считать нули в конце числа значащими, а порядок числа указывать, используя его нормальный вид.

При выполнении арифметических действий необходимо правильно определять число значащих цифр результата вычислений. Наиболее строгий способ решения этой задачи основан на законе распространения неопределенностей и описан в разделе 1.2. Здесь мы рассмотрим некоторые упрощенные подходы.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, при сложении чисел 28,3, 5 и 0,46 значимость определяется неопределенностью числа 5, и, следовательно, сумму чисел 33,76 следует округлить до 34.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $2 \cdot 10^{-4}$, $6,00 \cdot 10^{-2}$ и $2,5 \cdot 10^{-3}$ их надо представить следующим образом: $0,02 \cdot 10^{-2}$, $6,00 \cdot 10^{-2}$ и $0,25 \cdot 10^{-2}$. Используя правило значимости суммы чисел, получаем $6,27 \cdot 10^{-2}$ — число, имеющее столько же десятичных знаков, сколько каждое из слагаемых.

Умножение и деление. Для оценки значимости произведения (или частного) обычно пользуются следующим правилом: значимость произведения (или частного) определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 2,7 и 3,45 дает произведение, содержащее две значащие цифры — 9,3.

Более строгий подход основан на сравнении относительных неопределенностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная неопределенность равна отношению абсолютной неопределенности числа к самому числу. Относительная неопределенность произведения (или частного) равна сумме относительных неопределенностей сомножителей. Например, надо найти частное $108 : 96,15$. Относительные неопределенности составляют (приближенно): $1 : 108 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0,01 : 96,15 = 1 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, относительная неопределенность частного составляет $0,01 + 0,0001 = 1 \cdot 10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число 1,1232..., которое следует округлить до 1,12, поскольку недостоверна вторая цифра после запятой.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная неопределенность результата увеличивается в число раз, равное степени. Например, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. Относительная неопределенность результата извлечения корня вдвое меньше относительной неопределенности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{2,00} = 1,414$, относительные неопределенности числа 2,00 и результата извлечения

корня равны $1 \cdot 10^{-2}$ и 0,005 соответственно, следовательно, неопределенность заключена в третьем знаке после запятой.

Логарифмирование. При логарифмировании число значащих цифр в мантиссе равно числу цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как они указывают лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$. Абсолютная неопределенность логарифма примерно в 2,5 раза меньше относительной неопределенности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью до $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не менее $2,5 \cdot 10^{-3}$. При вычислении антилогарифмов число значащих цифр уменьшается, например, $10^{0,23} = 1,7 \cdot 10^{10}$.

Пример 1. При приготовлении раствора соли Мора смешали 10,1 мл насыщенного раствора соли Мора, 2,55 мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение. Складываем объемы всех растворов:

$$40 + 10,1 + 2,55 = 52,65 \text{ мл}$$

Наименьшее число значащих цифр после запятой имеет число 40, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V = 53$ мл.

Пример 2. Представьте в нормальном виде объем колбы емкостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

Решение. Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно трем, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2,00 \cdot 10^3$ мл или 2,00 л.

Пример 3. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-5}$ М хлорида натрия, $0,33 \cdot 10^{-4}$ М хлорида калия и $5,0 \cdot 10^{-6}$ М соляной кислоты?

Решение. Сначала преобразуем числа, чтобы уравнивать показатели степеней, приведя их к наибольшему:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

$$0,33 \cdot 10^{-4} = 0,33 \cdot 10^{-4}$$

$$5,0 \cdot 10^{-6} = 0,050 \cdot 10^{-4}$$

Складываем числа: $0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,050 \cdot 10^{-4} = 0,580 \cdot 10^{-4}$.

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе $0,2 \cdot 10^{-4}$, имеющем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округляем полученную сумму до первой цифры после

запятой, т. е. до $0,6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет:

$$\frac{0,6 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Пример 4. При определении меди в сплаве иодометрическим методом на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 0,2000 г в объеме 100,0 мл, израсходовано 8,53 мл 0,0100 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве. Мол. масса Cu — 63,54.

Решение. Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$\frac{8,53 \cdot 0,0100 \cdot 63,54 \cdot 100,0}{10,00 \cdot 1000 \cdot 0,2000} \cdot 100\% = 27,095\%$$

Наименьшее число значащих цифр содержится в числе 8,53, поэтому округляем результат до десятых долей процента: 27,1%.

Пример 5. Вычислите результат и округлите его:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25}$$

Решение.

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25} = 1,76 \cdot 10^{-6}$$

Вычисляем относительные неопределенности, считая абсолютные неопределенности равными ± 1 в последней значащей цифре:

$$0,01 \cdot 10^{-5} : 1,76 \cdot 10^{-5} = 0,006$$

$$0,001 : 0,125 = 0,008$$

$$0,01 : 1,25 = 0,008$$

Находим сумму относительных неопределенностей:

$$0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022$$

Абсолютная неопределенность результата равна:

$$0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-6} = 0,04 \cdot 10^{-6}$$

Таким образом, неопределенность в последней цифре превышает 1 и правильное округлить результат до $1,8 \cdot 10^{-6}$.

Пример 6. Вычислите pH $6,3 \cdot 10^{-5}$ М раствора азотной кислоты.

Решение. При вычислении пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{pH} = -\lg 6,3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,7993 = 4,2007$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: $pH = 4,20$.

Пример 7. Рассчитайте концентрацию хлорид-иона в растворе, если $pCl = 5,12$.

Решение. $c_{Cl^-} = 10^{5,12} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

Задачи

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125,4; 0,012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3,51 \cdot 10^3$; $3,00 \cdot 10^{-4}$? **Ответ:** 4; 2; 3; 1; 3; 3.

2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325,45; 0,00015; $1,2 \cdot 10^{-11}$; $1,20 \cdot 10^{-11}$; $0,01500 \cdot 10^{-4}$; 300,0? **Ответ:** 5; 2; 2; 3; 4; 4.

3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, если неопределенность заключена в четвертой значащей цифре. **Ответ:** $1,000 \cdot 10^4$; $1,200 \cdot 10^3$.

4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения силы тока 0,00576 А, если погрешность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6} \text{ А}$? **Ответ:** все.

5. Округлите следующие числа, учитывая, что в каждом числе недостоверна третья значащая цифра: 10,13; 1,145; 0,3450; 0,3455. **Ответ:** 10,1; 1,14; 0,345; 0,345.

6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы емкостью 200 мл, если погрешность измерения объема 1 мл. **Ответ:** $2,00 \cdot 10^2$.

7. Сложите следующие числа и округлите результаты:

а) $6,75 + 0,443 + 15,28$;

б) $0,10 + 0,1 + 10$;

в) $1,153 + 2,127 + 3,150$.

Ответ: а) 22,47; б) 10; в) 6,430.

8. Найдите разности следующих чисел и округлите результаты:

а) $9,4514 - 9,0012$;

б) $1,1315 - 0,8355$;

в) $10,1412 - 10,0$.

Ответ: а) 0,4502; б) 0,2960; в) 0,1.

9. Сложите следующие числа и округлите результаты:

а) $2,0 \cdot 10^{-5} + 1,15 \cdot 10^{-5} + 0,2 \cdot 10^{-3}$;

б) $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: а) $0,2 \cdot 10^{-3}$; б) $4,54 \cdot 10^{-2}$.

10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при смешивании равных объемов 0,105 М раствора бромида калия,

$1,1 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромид кадмия и $2,03 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромистоводородной кислоты? *Ответ:* 0,147 М.

11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при смешивании двух растворов сульфата меди 0,5 л $3 \cdot 10^{-5}$ М и 0,5 л $4,05 \cdot 10^{-4}$ М? *Ответ:* $1,4 \cdot 10^{-2}$ г.

12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов 0,1 М раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора азотной кислоты? *Ответ:* 0,08 М.

13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора гидроксида натрия и $1,03 \cdot 10^{-3}$ М раствора гидроксида калия? *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-12}$ М.

14. Найдите произведение следующих чисел и округлите результат: а) $5,1 \cdot 12,00$; б) $1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25$; в) $0,975 \cdot 1,0$. *Ответ:* а) 61,2; б) $7 \cdot 10^{-7}$; в) 0,98.

15. Вычислите результат: а) $144 : 1250$; б) $1,05 : 97,8$; в) $1 \cdot 10^{-6} : 0,25 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* а) 0,115; б) 0,01; в) $4 \cdot 10^{-2}$.

16. Вычислите результат:

а) $(1,12 + 0,035) \cdot 15,2 + (0,035 - 0,01) \cdot 1,4$;

б) $\frac{(1,145 - 1,140) \cdot 14,81}{18,2}$.

Ответ: а) 17,6; б) $4 \cdot 10^{-3}$.

17. Вычислите результат:

а) $\sqrt{0,3^2 + 0,2^2 + 0,1^2}$;

б) $\sqrt{\frac{4,1^2}{1,1} + \frac{1,0^2}{2,05}}$.

Ответ: а) 0,37; б) 3,97.

18. Каково содержание железа в руде, если на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 1,0000 г в 200 мл, израсходовано 8,16 мл $0,05010$ М раствора дихромата калия? *Ответ:* 9,13%.

19. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $K_S^0 = 1,78 \cdot 10^{-10}$? *Ответ:* $1,33 \cdot 10^{-5}$ М.

20. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3,1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида натрия (побочными реакциями пренебречь). *Ответ:* $5,74 \cdot 10^{-8}$ М.

21. Найдите pH 0,01 М раствора азотной кислоты; $1,02 \cdot 10^{-4}$ М раствора соляной кислоты; 0,0010 М раствора гидроксида натрия. *Ответ:* 2,0; 3,99; 11,00.

22. Найдите pBr в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1,01 \cdot 10^{-3}$ М раствора бромида калия и $2,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора HBr. *Ответ:* 1,98.

23. Найдите pH смеси равных объемов $2,01 \cdot 10^{-5}$ М раствора соляной и $1,1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислот. *Ответ:* 3,25.

24. Найдите pH воды, если $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14}$. *Ответ:* 7,0.

25. Какова концентрация ионов водорода в растворе с pH 5,4? *Ответ:* $4 \cdot 10^{-6}$ М.

1.2. Основные метрологические характеристики и способы их оценки

Погрешность измерений и ее составляющие. Результат химического анализа, как и вообще любого измерения, никогда в точности не совпадает с истинным значением, то есть содержит *погрешность*. Оценка возможной погрешности, степени достоверности результатов анализа не менее важная задача, чем их получение.

Погрешность результатов анализа может проявляться в двух формах. Различие между ними можно заметить, если повторить одно и то же измерение несколько раз. Может наблюдаться одинаковое (или почти одинаковое) смещение каждого результата (и всей серии в целом) относительно истинного значения. Такая погрешность называется *систематической*. Или отмечается разброс результатов друг относительно друга — это *случайная* погрешность. В реальности систематическая и случайная формы погрешности сопутствуют друг другу.

Систематическая погрешность характеризуется следующими свойствами:

- вызвана постоянно действующими (или медленно изменяющимися во времени) факторами;
- при выполнении серии измерений в одних и тех же условиях остается постоянной по знаку и величине;
- ее можно численно оценить и скомпенсировать (только если случайная составляющая погрешности значительно меньше систематической);
- для ее оценки необходимо иметь достаточно точную информацию об истинном значении;
- при усреднении серии результатов систематическая погрешность не изменяется.

Свойства случайной погрешности практически противоположны:

- вызвана быстро и хаотически изменяющимися факторами (обычно большим числом таких факторов);
- непостоянна ни по величине, ни по знаку, при каждом новом измерении принимает другое значение;
- ее можно численно оценить лишь в среднем, скомпенсировать случайную погрешность невозможно;
- случайную погрешность можно оценить независимо от систематической;
- для оценки случайной погрешности не требуется информация об истинном значении;
- при усреднении n результатов, измеренных в одних и тех же условиях, случайная погрешность уменьшается в \sqrt{n} раз.

По крайней мере случайная составляющая погрешности уменьшается при усреднении, поэтому среднее значение является более точным, чем единичное. Поэтому при проведении химического анализа обычно (при наличии возможности) проводят серию параллельных анализов образца, а в качестве результата используют среднее значение \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.1)$$

Перед усреднением серию данных необходимо проверить на наличие *грубых промахов* — отдельных значений, резко отличающихся от остальных (обычно при нарушении условий выполнения методики). Для выявления промахов существуют специальные статистические критерии, рассматриваемые далее. Если промахи выявлены, их следует исключить из серии данных.

С понятиями систематической и случайной погрешностей связаны метрологические понятия *правильность* и *воспроизводимость* (*прецизионность*). Правильность характеризует малость систематической составляющей погрешности, а воспроизводимость — случайной. Таким образом, по своему смыслу правильность — это несмещенность результатов измерения, а воспроизводимость — их стабильность.

Ввиду того что свойства систематической и случайной погрешностей значительно различаются, эти составляющие оценивают по отдельности.

Оценка случайной погрешности. Случайная погрешность проявляется в виде разброса данных друг относительно друга. Для ее оценки можно использовать любую величину, характеризующую этот разброс. Чаще всего для этого используются следующие величины:

$$— \text{ дисперсия } V(x), \text{ или } s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (1.2)$$

$$— \text{ стандартное отклонение } s(x) = \sqrt{V(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (1.3)$$

$$— \text{ относительное стандартное отклонение } s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}} \quad (1.4)$$

Величина $n - 1$, входящая в знаменатель выражений (1.2) и (1.3), называется *числом степеней свободы* дисперсии и обозначается f . Знание этой величины необходимо для вычисления доверительных интервалов и использования различных статистических критериев (см. ниже).

Приведенные характеристики различаются лишь размерностями. Величина относительного стандартного отклонения безразмерна и потому наиболее наглядна. Она широко используется для характеристики воспроизводимости не только конкретных серий данных, но и методик и методов анализа в целом.

Пример 1. При атомно-эмиссионном анализе стандартного образца алюминиевого сплава на содержание железа получена серия из пяти результатов (% масс. Fe): 0,33; 0,37; 0,43; 0,45; 0,29. Рассчитайте среднее значение, дисперсию, абсолютное и относительное стандартное отклонение результатов измерений.

Решение. Среднее значение равно:

$$\bar{x} = \frac{0,33 + 0,37 + 0,43 + 0,45 + 0,29}{5} = 0,374 (\% \text{ масс.})$$

Дисперсия равна:

$$\begin{aligned} s^2(x) &= \frac{(0,33 - 0,374)^2 + (0,37 - 0,374)^2 + \dots + (0,29 - 0,374)^2}{5 - 1} = \\ &= 0,00448 (\% \text{ масс.})^2 \end{aligned}$$

Стандартное отклонение равно:

$$s(x) = \sqrt{0,00448} = 0,067 (\% \text{ масс.})$$

Относительное стандартное отклонение равно:

$$s_r(x) = \frac{0,067}{0,374} = 0,18$$

Подчеркнем, что все указанные величины характеризуют не конкретное значение случайной погрешности (она в каждом отдельном случае

разная), а лишь ее возможное значение, некий средний уровень погрешности. В метрологии возможное значение погрешности измеряемой величины называется ее *неопределенностью*.

Важной характеристикой неопределенности является также *доверительный интервал*. Это интервал значений $x \pm \delta$, в котором измеряемая величина x находится с вероятностью P (называемой *доверительной вероятностью*). Полуширина доверительного интервала пропорциональна стандартному отклонению:

$$\delta = ks(x) \quad (1.5)$$

Коэффициент k называется *коэффициентом охвата*. Его значение зависит от:

- доверительной вероятности P (чем она ближе к 1, тем k больше);
- вида функции распределения случайной величины x ;
- числа степеней свободы f стандартного отклонения $s(x)$.

Обычно постулируют, что результаты химического анализа подчиняются нормальному закону распределения. Коэффициенты охвата для этого распределения называются *коэффициентами Стьюдента* и обозначаются $t(P, f)$. Теоретически рассчитанные значения коэффициентов Стьюдента для $P = 0,90, 0,95$ и $0,99$ приведены в таблице I в Приложении. С помощью этих значений можно рассчитывать доверительные интервалы для соответствующих значений доверительной вероятности. При расчете доверительных интервалов для средних значений следует иметь в виду, что стандартное отклонение среднего $s(\bar{x})$ из n результатов равно $s(x)/\sqrt{n}$. Поэтому формула Стьюдента для доверительного интервала среднего имеет вид:

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}} \quad (1.6)$$

Пример 2. Для данных, приведенных в примере 1, рассчитать доверительные интервалы для $P = 0,90, 0,95$ и $0,99$.

Решение. Пользуясь результатами расчетов в примере 1 и данными таблицы I (см. Приложение), получаем для $f = 5 - 1 = 4$:

$$\text{для } P = 0,90 \quad \bar{x} = 0,374 \pm \frac{2,13 \cdot 0,067}{\sqrt{5}} = 0,374 \pm 0,064 = 0,37 \pm 0,06$$

$$\text{для } P = 0,95 \quad \bar{x} = 0,374 \pm \frac{2,78 \cdot 0,067}{\sqrt{5}} = 0,374 \pm 0,083 = 0,37 \pm 0,08$$

$$\text{для } P = 0,99 \quad \bar{x} = 0,374 \pm \frac{4,60 \cdot 0,067}{\sqrt{5}} = 0,374 \pm 0,137 = 0,37 \pm 0,14$$

(в соответствии с международными рекомендациями ЕВРАХИМ/СИТАК величины неопределенности — s или δ — следует округлять до 1 или 2 значащих цифр).

Таким образом, с вероятностью 90% можно утверждать, что результат анализа находится в пределах $(0,37 \pm 0,06)$ (% масс.), но с вероятностью 99% этого утверждать уже нельзя: в этом случае доверительный интервал должен быть почти в 2,5 раза шире. При слишком малых значениях P доверительные интервалы недостаточно достоверны, при слишком больших (очень близких к 1) — весьма широкие и малоинформативные. Поэтому для расчетов доверительных интервалов обычно выбирают компромиссное значение $P = 0,95$, которое мы будем использовать в дальнейшем.

Оценка систематических погрешностей (проверка правильности) и сравнение двух серий данных. Для проверки правильности результата его необходимо сравнить со значением измеряемой величины, не содержащим систематической погрешности и условно принимаемым за истинное. Оно называется *действительным*, или *опорным*, значением. Наличие систематической погрешности признается в случае, если разность между результатом \bar{x} и опорным значением a превышает неопределенность, обусловленную случайной погрешностью:

$$|\bar{x} - a| > \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}} \quad \text{или} \quad \frac{|\bar{x} - a|}{s(x)}\sqrt{n} > t(P, f = n - 1) \quad (1.7)$$

Формула (1.7) называется *простым критерием Стьюдента*.

Пример 3. Аттестованное значение содержания железа для стандартного образца, результаты анализа которого приведены в примере 1, составляет 0,39 (% масс.). Содержат ли эти результаты систематическую погрешность?

Решение. Выясним, превышает ли разность между результатом анализа $\bar{x} = 0,374$ и опорным значением $a = 0,39$ неопределенность величины \bar{x} :

$$\frac{|\bar{x} - a|}{s(x)}\sqrt{n} = \frac{|0,374 - 0,39|}{0,067}\sqrt{5} = 0,53 < t(P = 0,95, f = 4) = 2,78$$

Различие между сравниваемыми значениями не превышает неопределенности результата, утверждать о наличии систематической погрешности нет оснований.

Часто в качестве опорного значения используют среднее из серии результатов анализа того же образца с помощью независимой методики. При этом следует иметь в виду, что и опорное значение тоже содержит неопределенность. Если она достаточно мала, ею можно пренебречь и сравнивать величины по формуле (1.7). Но если это не так, необходимо учесть и неопределенность опорного значения. Поэтому при сравнении средних из двух серий результатов прежде, чем сравнивать сами средние, следует сравнить неопределенности данных — величины их дисперсий.

Для сравнения двух дисперсий применяют статистический *критерий Фишера*. Большую по величине дисперсию делят на меньшую и полу-

ченное частное сравнивают с табличным значением *коэффициента Фишера* (см. табл. II в Приложении). Коэффициент Фишера, как и коэффициент Стьюдента, зависит от доверительной вероятности P , а кроме того, от чисел степеней свободы f_1 и f_2 , где f_1 — число степеней свободы большей дисперсии (числитель), а f_2 — число степеней свободы меньшей дисперсии (знаменатель).

Если отношение дисперсий превышает табличную величину, меньшей дисперсией пренебрегают. Если же это отношение не превосходит табличного значения, дисперсии считаются соизмеримыми. В этом случае вычисляют средневзвешенное стандартное отклонение обеих серий данных:

$$\bar{s}(x) = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}}, \quad (1.8)$$

где s_1^2 и s_2^2 — дисперсии одной и другой серий данных, и после этого сравнивают средние по формуле, аналогичной формуле (1.7):

$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} > t(P, f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2) \quad (1.9)$$

Эта формула называется *расширенным (модифицированным) критерием Стьюдента*.

Пример 4. Образец, результаты атомно-эмиссионного анализа которого приведены в примере 1, проанализировали повторно с помощью титриметрической методики и получили следующие результаты (% масс. Fe): 0,396; 0,387; 0,384. Различаются ли результаты атомно-эмиссионного и титриметрического методов анализа?

Решение. Для серии результатов атомно-эмиссионного анализа $\bar{x}_1 = 0,374$, $s_1^2 = 4,48 \cdot 10^{-3}$, $n_1 = 5$, $f_1 = 4$ (пример 1), а титриметрического — $\bar{x}_2 = 0,398$, $s_2^2 = 3,90 \cdot 10^{-5}$, $n_2 = 3$, $f_2 = 2$.

Отношение большей дисперсии к меньшей:

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{4,48 \cdot 10^{-3}}{3,90 \cdot 10^{-5}} = 115 > F(P = 0,95, f_1 = 4, f_2 = 2) = 19,25$$

(см. табл. II в Приложении).

Дисперсии различаются значительно, неопределенностью результатов титриметрического анализа можно пренебречь и сравнить средние с помощью простого критерия Стьюдента (1.7), считая среднее $\bar{x}_2 = a = 0,398$ точной величиной:

$$\frac{|0,374 - 0,389|}{0,067} \sqrt{5} = 0,50 < t(P = 0,95, f = 4) = 2,78$$

Разность средних не превышает случайной погрешности данных. Утверждать, что результаты различаются, нет оснований.

Пример 5. Тот же образец проанализировали с помощью спектрофотометрической методики и получили следующие результаты (% масс. Fe): 0,49; 0,44; 0,44; 0,47. Различаются ли результаты атомно-эмиссионного и спектрофотометрического методов анализа?

Решение. Для серии результатов атомно-эмиссионного анализа $\bar{x}_1 = 0,374$, $s_1^2 = 4,48 \cdot 10^{-3}$, $n_1 = 5$, $f_1 = 4$ (пример 1), а спектрофотометрического — $\bar{x}_2 = 0,460$, $s_2^2 = 6,00 \cdot 10^{-4}$, $n_2 = 4$, $f_2 = 3$.

Отношение большей дисперсии к меньшей:

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{4,48 \cdot 10^{-3}}{6,00 \cdot 10^{-4}} = 7,47 < F(P = 0,95, f_1 = 4, f_2 = 3) = 9,12$$

(см. табл. II в Приложении).

Дисперсии соизмеримы. Средние сравниваем с помощью модифицированного критерия Стьюдента (1.9), предварительно рассчитав средневзвешенное стандартное отклонение по формуле (1.8):

$$\bar{s}(x) = \sqrt{\frac{4 \cdot 4,48 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 6,00 \cdot 10^{-4}}{4 + 3}} = 0,0531$$

$$\frac{|0,374 - 0,460|}{0,0531} \sqrt{\frac{5 \cdot 4}{5 + 4}} = 2,42 > t(P = 0,95, f = 4 + 3 = 7) = 2,37$$

Разность средних превышает их возможную случайную погрешность. С вероятностью не менее 95% можно утверждать, что результаты двух серий различаются.

Если ни дисперсии (критерий Фишера), ни средние (критерий Стьюдента) двух серий данных не различаются между собой, данные обеих серий можно объединить в одну и рассчитать все статистические величины (средние, дисперсии, абсолютное и относительное стандартные отклонения, доверительный интервал) для объединенной серии. В частности, для данных, приведенных в примерах 4 и 5, этого сделать нельзя: в первом случае различаются воспроизводимости результатов, во втором — средние значения.

Оценка требуемого числа параллельных измерений. Как следует из формулы Стьюдента (1.6), при увеличении числа параллельных измерений n ширина доверительного интервала уменьшается. С помощью этой формулы можно оценить минимальное число параллельных измерений, необходимое для достижения заданной точности результатов.

Пример 6. Сколько параллельных определений необходимо выполнить для определения хрома в стали с точностью 5% ($P = 0,95$), если данные предварительного спектрального анализа составляют 18,21% и 17,69%?

Решение. По предварительным данным среднее \bar{x} составляет 17,95%, а стандартное отклонение $s(x)$ — 0,37%. Полуширина доверительного интервала должна составлять $0,05 \cdot 17,95 \approx 0,90$ (%). Таким образом,

$$\frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}} \approx 0,90, \text{ откуда отношение } \frac{t(P, f)}{\sqrt{n}} \approx \frac{0,90}{0,37} \approx 2,4.$$

Из таблицы коэффициентов Стьюдента для $P = 0,95$ находим, что для $n = 3$ ($f = 2$) это отношение равно $4,30/\sqrt{3} = 2,48$, а для $n = 4$ ($f = 3$) $3,18/\sqrt{4} = 1,59$. Поэтому требуется 4 параллельных определения.

Выявление грубых промахов. Как отмечено ранее, обрабатываемая серия данных не должна содержать грубых промахов, то есть значений, резко отличающихся от остальных. Для выявления промахов существуют специальные статистические тесты. Наиболее популярные среди них *Q-тест* и *тест Граббса*.

Q-тест. Алгоритм Q-теста состоит в следующем.

1. Располагают данные серии в порядке возрастания: $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$.

2. В качестве кандидата в промахи рассматривают одно из двух крайних значений: x_1 или x_n , которое дальше отстоит от *соседнего* значения, то есть для которого больше разность $x_2 - x_1$ или $x_n - x_{n-1}$ соответственно. Величину этой разности обозначают как W_1 :

$$W_1 = \max(x_2 - x_1, x_n - x_{n-1})$$

3. Вычисляют размах всей серии W_0 — разность между максимальным и минимальным значениями:

$$W_0 = x_n - x_1$$

4. Вычисляют отношение W_1/W_0 и сравнивают его с табличной величиной $Q(P, n)$ (см. табл. III в Приложении). При использовании Q-теста обычно берут $Q = 0,90$. Если это отношение превышает табличное значение, сомнительный результат считают промахом и исключают из серии данных.

Q-тест наиболее надежен применительно к сериям среднего размера: $n = 5 - 6$. Если в серии выявлен промах, повторно применять Q-тест к оставшейся серии не рекомендуется.

Пример 7. При спектрофотометрическом анализе раствора органического красителя получены значения оптической плотности, равные 0,376, 0,398, 0,371, 0,366, 0,372 и 0,379. С помощью Q-теста установите, содержит ли эта серия промахи.

Решение. Расположим полученные результаты в порядке возрастания:

$$0,366 \quad 0,371 \quad 0,372 \quad 0,376 \quad 0,379 \quad 0,398$$

Разность $0,371 - 0,366 = 0,005$, а $0,398 - 0,379 = 0,019$, поэтому кандидат в промахи — значение $0,398$, а $W_1 = 0,019$. Размах выборки $W_0 = 0,398 - 0,366 = 0,032$. Отношение W_1/W_0 равно $0,019/0,032 = 0,59$, а табличная величина Q ($P = 0,90$, $n = 6$) равна $0,56$. Таким образом, значение $0,398$ с точки зрения Q -теста — промах и его следует исключить.

Тест Граббса. Алгоритм этого теста следующий.

1. Для всей исходной серии данных вычисляют среднее значение \bar{x} и стандартное отклонение $s^2(x)$.
2. В качестве кандидата в промахи также рассматривают одно из крайних значений (максимальное или минимальное), но в этом случае то, которое дальше отстоит от *среднего* значения, то есть для которого больше разность $\bar{x} - x_{\min}$ или $x_{\max} - \bar{x}$.
3. Вычисляют отношение этой разности к стандартному отклонению $s(x)$ и сравнивают полученную величину с табличным значением $GR(P, n)$ (см. табл. IV в Приложении). Если это отношение превышает табличную величину, то, как и при использовании Q -теста, сомнительное значение считают промахом и исключают из серии данных.

Пример 8. Проверьте на промахи данные из примера 7, используя тест Граббса.

Решение. Рассчитаем значения $\bar{x} = 0,377$ и $s(x) = 0,0112$. Значение x_{\min} равно $0,366$, разность $\bar{x} - x_{\min} = 0,011$, а $x_{\max} = 0,398$, $x_{\max} - \bar{x} = 0,021$, поэтому кандидат в промахи — $0,398$. Отношение $0,021/0,0112 = 1,87$ меньше, чем табличное значение $GR(P = 0,95, n = 6) = 1,89$. Поэтому с точки зрения критерия Граббса значение $0,398$ не является промахом.

Приведенные примеры показывают, что статистические тесты, будучи по своей сути вероятностными, не всегда дают однозначные результаты. В таких случаях следует провести дополнительные эксперименты, а при отсутствии такой возможности — руководствоваться здравым смыслом. В данном случае подозрительное значение лучше исключить.

Оценка неопределенности косвенных измерений. Закон распространения неопределенностей. Под результатом *косвенного измерения* понимается величина y , которая не измеряется непосредственно, а вычисляется из других результатов измерения x_1, x_2, \dots, x_n :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

В предыдущем разделе описаны некоторые упрощенные способы оценки неопределенности результата простейших вычислений (сложение, вычитание, умножение, деление и др.). Здесь мы рассмотрим наиболее строгий способ такой оценки.

Если неопределенности значений аргументов $s^2(x_1), s^2(x_2), \dots, s^2(x_n)$ известны, а все аргументы независимы друг от друга, то неопределенность величины y можно рассчитать так:

$$s^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 s^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 s^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 s^2(x_n) \quad (1.10)$$

(закон распространения неопределенностей).

В частности, если величина y представляет собой линейную функцию, например сумму или разность: $y = ax_1 \pm bx_2 + c$, то

$$s_2(y) = a^2 s^2(x_1) + b^2 s^2(x_2) \quad (1.11)$$

(суммируются квадраты *абсолютных* стандартных отклонений с соответствующими коэффициентами).

Если же y — произведение или частное: $y = ax_1x_2$ или $y = \frac{ax_1}{x_2}$, то

$$\left(\frac{s(y)}{y}\right)^2 = \left(\frac{s(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{s(x_2)}{x_2}\right)^2 \quad (1.12)$$

(суммируются квадраты *относительных* стандартных отклонений). В формулах (1.11) и (1.12) символами a , b и c обозначены точные величины.

Пример 9. Атомные массы Na, B, O и H равны 22,990, 10,811, 15,999 и 1,008 соответственно. Рассчитайте молярную массу эквивалента $1/2(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ и оцените неопределенность этой величины. Неопределенности атомных масс примите равными единице в последнем десятичном знаке указанных значений.

Решение. Для удобства расчетов перепишем формулу тетрабората натрия как $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{17}\text{H}_{20}$. Молярная масса эквивалента равна:

$$M = 1/2(2 \cdot 22,990 + 4 \cdot 10,811 + 17 \cdot 15,999 + 20 \cdot 1,008) = 190,684$$

Величина M представляет собой линейную комбинацию (сумму с коэффициентами) атомных масс, поэтому для оценки неопределенности этой величины применим формулу (1.11):

$$s^2(M) = (1/2)^2 \cdot (2^2 \cdot 0,001^2 + 4^2 \cdot 0,001^2 + 17^2 \cdot 0,001^2 + 20^2 \cdot 0,001^2) = 1,78 \cdot 10^{-4} \quad \text{и} \quad s(M) = 0,013$$

Пример 10. Навеску 3,8118 г тетрабората натрия растворили в мерной колбе объемом 200,0 мл. Рассчитайте молярную концентрацию $1/2(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ в полученном растворе и оцените неопределенность этой величины. Неопределенность значения массы примите равной 0,0002 г, а объема колбы — 0,1 мл. Значения молярной массы эквивалента и ее неопределенности возьмите из примера 9.

Решение. Искомая концентрация равна:

$$c = \frac{m}{MV} = \frac{3,8118}{190,684 \cdot 0,2000} = 0,09995 \text{ M}$$

Эта величина представляет собой произведение и отношение аргументов, поэтому используем формулу (1.12):

$$\begin{aligned} \left(\frac{s(c)}{c}\right)^2 &= \left(\frac{s(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{s(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2 = \\ &= \left(\frac{0,0002}{3,8118}\right)^2 + \left(\frac{0,013}{190,684}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,2000}\right)^2 = \\ &= 2,5 \cdot 10^{-9} + 4,6 \cdot 10^{-9} + 2,5 \cdot 10^{-7} = 2,6 \cdot 10^{-7} \\ \frac{s(c)}{c} &= \sqrt{2,6 \cdot 10^{-7}} = 5,1 \cdot 10^{-4} \\ s(c) &= 5,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,09995 = 0,00005 \text{ (М)} \end{aligned}$$

Построение градуировочной зависимости. В большинстве методов анализа перед выполнением определения необходимо построить *градуировочную функцию* — экспериментальную зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента. Для этого используют набор *образцов сравнения* — образцов, для которых содержание определяемого компонента можно считать точно известным. Полученную зависимость, состоящую из отдельных точек, аппроксимируют алгебраической функцией, чаще всего линейной (рис. 1.1):

$$Y = a + bx \quad (1.13)$$

Коэффициенты a и b выбирают такими, чтобы сумма квадратов разностей между экспериментальными y_i и рассчитанными по уравнению (1.13) значениями Y_i по всем m точкам градуировочной зависимости была минимальной:

$$\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2 = \min \quad (1.14)$$

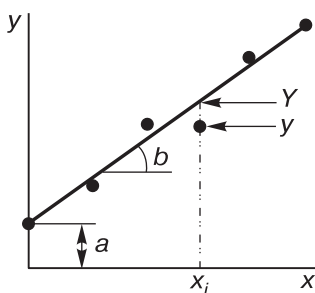


Рис. 1.1. Аппроксимация экспериментальной градуировочной зависимости линейной функцией: x_i — концентрация определяемого компонента в образце сравнения; y — экспериментальное значение аналитического сигнала; Y — соответствующее расчетное значение

Можно показать, что минимум выражения (1.14) достигается тогда, когда

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i \sum_{i=1}^m x_i^2 - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = \frac{\sum_{i=1}^m y_i \sum_{i=1}^m x_i^2 - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.15)$$

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.16)$$

Поскольку уравнение (1.13) описывает экспериментальные данные лишь приближенно, величины a и b содержат погрешность (неопределенность). Для ее оценки следует сначала рассчитать дисперсию s_0^2 , характеризующую отклонения экспериментальных значений y_i от рассчитанных Y_i :

$$s_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2}{m - 2} = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2}{m - 2} \quad (1.17)$$

Дисперсии коэффициентов a и b связаны с s_0^2 следующими соотношениями (их можно вывести из формул (1.15) и (1.16), применяя закон распространения неопределенностей):

$$s^2(a) = s_0^2 \frac{\sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = s_0^2 \frac{\sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.18)$$

$$s^2(b) = s_0^2 \frac{m}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = s_0^2 \frac{1}{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.19)$$

После вычисления этих дисперсий можно рассчитать доверительные интервалы для a и b :

$$a \pm t(P, f = m - 2)s(a) \quad \text{и} \quad b \pm t(P, f = m - 2)s(b), \quad (1.20)$$

где t — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности P и числа степеней свободы $f = m - 2$.

Пример 11. Для спектрофотометрического определения меди построена экспериментальная градуировочная зависимость:

$x(c_{\text{Cu}}, \text{мкг/мл})$	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0
$y(A)$	0,081	0,154	0,233	0,320	0,474	0,788

Рассчитайте параметры a и b линейной градуировочной зависимости $Y = a + bx$, укажите их доверительные интервалы.

Решение. Параметры градуировочной зависимости рассчитываем по формулам (1.15) и (1.16):

$$a = \frac{2,05 \cdot 4,15 - 13,0 \cdot 6,546}{6 \cdot 41,5 - (13,0)^2} = -0,00028$$

$$b = \frac{6 \cdot 6,546 - 13,0 \cdot 2,05}{6 \cdot 41,5 - (13,0)^2} = 0,158$$

Для расчета доверительных интервалов найденных параметров необходимо прежде всего рассчитать дисперсию s_0^2 по формуле (1.17):

$x_i, \text{мкг/мл}$	y_i	$Y_i = a + bx_i$	$(y_i - Y_i)^2$
0,5	0,081	0,078625	$5,64 \cdot 10^{-6}$
1,0	0,154	0,157538	$1,25 \cdot 10^{-5}$
1,5	0,233	0,236450	$1,19 \cdot 10^{-5}$
2,0	0,320	0,315363	$2,15 \cdot 10^{-5}$
3,0	0,474	0,473188	$6,60 \cdot 10^{-7}$
5,0	0,788	0,788838	$7,01 \cdot 10^{-7}$

$$\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2 = 5,29 \cdot 10^{-5}; \quad s_0^2 = 1,32 \cdot 10^{-5}; \quad s_0 = 3,64 \cdot 10^{-3}$$

Из полученного значения s_0^2 по формулам (1.18) и (1.19) находим дисперсии параметров a и b :

$$s^2(a) = 1,32 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{4,15}{6 \cdot 41,5 - (13,0)^2} = 6,85 \cdot 10^{-6}$$

$$s^2(b) = 1,32 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{6}{6 \cdot 41,5 - (13,0)^2} = 9,90 \cdot 10^{-7}$$

и стандартные отклонения:

$$s(a) = 2,62 \cdot 10^{-3} \quad s(b) = 9,95 \cdot 10^{-4}$$

Доверительные интервалы рассчитываем по формуле (1.20): $a = (-0,3 \pm 7) \cdot 10^{-3}$ и $b = 0,158 \pm 0,003$. Таким образом, величина свободного члена a незначимо отличается от нуля.

Чувствительность, предел обнаружения, предел определения. Эти величины характеризуют возможности применения методики анализа для низких содержаний вещества.

Чувствительность (или *коэффициент чувствительности*) S — это производная аналитического сигнала y по концентрации определяемого компонента c :

$$S = dy/dc \quad (1.21)$$

В большинстве случаев градуировочная зависимость y от c близка к линейной, поэтому величина S представляет собой угловой коэффициент (тангенс угла наклона) этой зависимости.

Предел обнаружения c_{\min} (LOD — Limit of Detection) — это минимальная концентрация компонента, которая может быть надежно обнаружена с помощью данной методики. Как правило, предел обнаружения оценивают с помощью так называемого $3s$ -критерия:

$$c_{\lim} = \frac{3s_0}{S} \quad (1.22)$$

Здесь $s_0 = s(y_0)$ — стандартное отклонение аналитического сигнала фона (сигнала, регистрируемого при отсутствии определяемого компонента), называемое также уровнем шума, а S — коэффициент чувствительности, формула (1.21).

Предел обнаружения — характеристика возможностей методики с точки зрения качественного анализа. Для оценки возможностей методики как методики определения, то есть количественного анализа, используют величину, называемую *пределом определения* c_{\lim} (LOQ — Limit of Quantitation). В настоящее время существует множество способов оценки этой величины. Самый простой и распространенный аналогичен способу оценки предела обнаружения:

$$c_{\min} = \frac{10s_0}{S} \quad (1.23)$$

(т. е. полагают, что предел определения в 3,3 раза выше предела обнаружения).

Пример 12. Для методики люминесцентного определения циркония получен следующий ряд значений фонового сигнала (I , усл. ед.): 33; 28; 26; 38; 32; 41; 25; 32; 29. Образец с содержанием Zr 0,35 мкг/мл дает аналитический сигнал 105 усл. ед. Оцените коэффициент чувствительности, предел обнаружения и предел определения методики. Можно ли использовать эту методику для определения содержания Zr порядка 0,1 мкг/мл?

Решение. Рассчитаем среднее значение фонового сигнала $\bar{y}_0 = 31,6$ и стандартное отклонение фонового сигнала $s_0 = 5,3$. Коэффициент чув-

ствительности (если предположить, что градуировочная зависимость линейна) равен:

$$S = \frac{105 - 31,6}{0,35} = 210$$

Пределы обнаружения и определения равны:

$$c_{\min} = \frac{3 \cdot 5,3}{210} \approx 0,08 \text{ (мкг/мл)}$$

$$c_{\lim} = \frac{10 \cdot 5,3}{210} \approx 0,25 \text{ (мкг/мл)}$$

Величина 0,1 мкг/мл ниже предела определения (но выше предела обнаружения). Поэтому для определения таких количеств циркония методику использовать нельзя, хотя обнаружить с ее помощью наличие циркония в таких концентрациях можно.

Задачи

Во всех задачах, если не указано иное, используйте значение доверительной вероятности $P = 0,95$.

1. Оцените абсолютную и относительную погрешность (неопределенность) при приготовлении следующих растворов:

а) 250,0 мл раствора $K_2Cr_2O_7$, $c(^{1/6}K_2Cr_2O_7) = 0,0500$ М. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,2$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $s(c) = 0,00004$ М, $s(c)/c = 8,6 \cdot 10^{-4}$ (0,09%).

б) 200,0 мл раствора $Na_2C_2O_4$, $c(^{1/2}Na_2C_2O_4) = 0,0500$ М. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,2$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $s(c) = 0,00005$ М, $s(c)/c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ (0,10%).

в) 100,00 мл 0,2000 М раствора $AgNO_3$. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,05$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $s(c) = 0,0001$ М, $s(c)/c = 5,0 \cdot 10^{-4}$ (0,05%).

г) 50,00 мл 0,1000 М раствора KI. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,02$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $s(c) = 0,00005$ М, $s(c)/c = 5,0 \cdot 10^{-4}$ (0,05%).

д) 250,0 мл раствора $KBrO_3$, $c(^{1/5}KBrO_3) = 0,0500$ М. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,2$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $s(c) = 0,00008$ М, $s(c)/c = 9,3 \cdot 10^{-4}$ (0,09%).

е) 500,0 мл 0,1000 М раствора NaCl. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,1$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $s(c) = 0,00002$ М, $s(c)/c = 2 \cdot 10^{-4}$ (0,02%).

ж) 100,0 мл 0,1000 М раствора бензойной кислоты. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,1$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $s(c) = 0,0001$ М, $s(c)/c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ (0,10%).

2. Содержание фосфора в чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет (%): 0,26; 0,24; 0,21; 0,23; 0,27; 0,30. Является ли величина 0,30% промахом? *Ответ:* не является.

3. Содержание SiO_2 в образце силиката по результатам гравиметрического анализа составляет (%): 43,10; 43,15; 43,25; 43,45; 43,20. Имеется ли промах в выборке результатов? *Ответ:* не имеется.

4. При определении pH раствора получены следующие результаты: 8,29; 8,30; 8,39; 8,28; 8,31. Является ли величина 8,39 промахом? *Ответ:* является.

5. Имеется ли промах в результатах, полученных хроматографическим методом при определении антипирина в крови (мкг/г плазмы): 0,01; 0,06; 0,03; 0,04; 0,02; 0,05? *Ответ:* не имеется.

6. Потенциометрическим методом получены следующие результаты определения нитратов в картофеле (мг/кг продукта): 80, 100, 75, 90, 85. Имеется ли промах в выборке результатов анализа? *Ответ:* промаха нет.

7. Из данных, приведенных ниже для разных выборочных совокупностей, рассчитайте среднее и его доверительный интервал (при $P = 0,95$). Оцените воспроизводимость определения.

а) При определении свинца в пищевых продуктах атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты (мг/кг): 5,5; 5,4; 5,6; 5,7; 5,6; 5,4. *Ответ:* $5,5 \pm 0,1$; $s_r = 0,02$.

б) При определении марганца в природной воде получено радиоактивационным методом (нг/мл): 0,35; 0,75; 0,65; 0,45; 0,55; 0,30; 0,80. *Ответ:* $0,5 \pm 0,2$; $s_r = 0,35$.

в) При определении нитратов в арбузах методом прямой потенциометрии получены следующие результаты (мкг/г): 0,28; 0,27; 0,25; 0,32; 0,26. *Ответ:* $0,28 \pm 0,03$; $s_r = 0,10$.

г) Данные определения хрома в сточных водах красильного производства спектрофотометрическим методом (мкг/мл): 0,25; 0,36; 0,29; 0,33. *Ответ:* $0,31 \pm 0,08$; $s_r = 0,16$.

д) При определении вольфрама в почвах ферментативным методом получены следующие результаты (мкг/г вытяжки): 0,021; 0,042; 0,028; 0,053; 0,018. *Ответ:* $0,03 \pm 0,02$; $s_r = 0,47$.

8. Можно ли утверждать на основании результатов анализа стандартных образцов, что методика имеет погрешность?

а) При анализе стандартного образца стали, содержащего по паспорту 0,27% никеля, получены следующие данные (%): 0,26; 0,27; 0,30; 0,26; 0,40; 0,28; 0,29. *Ответ:* не имеет.

б) При анализе сплава титриметрическим методом получены следующие содержания меди (%): 8,29; 8,32; 8,36; 8,30. Содержание меди по паспорту равно 8,30%. *Ответ:* не имеет.

в) Содержание фосфора в стандартном образце чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет (%): 0,26; 0,16; 0,21; 0,26; 0,40. Содержание фосфора по паспорту образца равно 0,39%. *Ответ:* имеет.

г) Содержание бромид-ионов в стандартном образце минеральной воды составляет по паспорту 0,019 г/л, а по данным потенциометрического анализа — 0,008; 0,01; 0,019; 0,007; 0,016; 0,007 г/л. *Ответ:* имеет.

д) Содержание СаО в стандартном образце карбонатной горной породы по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляет 20,3; 24,5; 18,8; 36,7; 22,4; 19,6%, а по паспорту — 23,5%. *Ответ:* не имеет.

9. В двух лабораториях при определении кремния в биологическом материале дифференциально-спектрофотометрическим методом получили следующие результаты (%):

I — 0,84; 0,95; 0,91; 0,91.

II — 0,90; 0,82; 0,96; 0,91; 0,81.

Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий? Если нет, объедините данные в одну выборку, рассчитайте среднее и доверительный интервал ($P = 0,95$). Если да, проведите расчеты для каждой лаборатории в отдельности. *Ответ:* нет; $0,89 \pm 0,04$.

10. Содержание фосфора в листьях, полученное спектрофотометрическим методом с образованием фосфорномолибденовой (I) и фосфорнованадиевомолибденовой (II) кислот, составило (мкг/кг):

I — 3,3; 4,0; 3,0; 4,5.

II — 2,5; 4,0; 3,3; 4,2.

Оцените воспроизводимость данных при использовании методик. Можно ли для оценки содержания фосфора в листьях объединить все данные в одну выборку? *Ответ:* I — $s_r = 0,18$; II — $s_r = 0,22$; можно.

11. При определении молекулярной массы пепсина методом электрофореза в полиакриламидном геле (I) и методом гель-хроматографии (II) получены следующие результаты:

I — $3,5 \cdot 10^4$; $3,3 \cdot 10^4$; $5,4 \cdot 10^4$; $3,6 \cdot 10^4$.

II — $3,2 \cdot 10^4$; $6,2 \cdot 10^4$; $3,0 \cdot 10^4$; $3,7 \cdot 10^4$.

Если это возможно, рассчитайте молекулярную массу пепсина по данным, полученным двумя методами. Если нет, рассчитайте ее для каждого метода в отдельности. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* по объединенным данным $(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^4$.

12. В рудном концентрате два лаборанта определяли содержание свинца и получили следующие результаты (%):

I — 1,15; 1,32; 1,17; 1,28; 1,14; 1,09.

II — 1,08; 1,01; 1,10; 1,02.

Можно ли объединить эти результаты для расчета содержания свинца в концентрате? Если да, рассчитайте его по данным двух серий. Если нет, рассчитайте для каждой серии в отдельности. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* нет, средние различаются значительно; по данным лаборанта I — $1,19 \pm 0,09$; по данным лаборанта II — $1,05 \pm 0,07$.

13. Для проверки гомогенности образца медицинского препарата проанализировали порцию из верхней и нижней частей контейнера и получили содержание основного компонента (%):

Верх контейнера — 26,3; 26,6; 26,1; 26,0; 26,9.

Низ контейнера — 26,8; 26,1; 25,9; 26,4; 26,6.

Указывают ли эти результаты на неоднородность препарата? *Ответ:* не указывают.

14. Правильность новой методики определения циркония в сплавах проверяли с помощью межлабораторных испытаний. При анализе одного и того же стандартного образца с содержанием циркония 0,158% получены следующие результаты (%):

I — 0,150; 0,157; 0,169; 0,154.

II — 0,174; 0,180; 0,160; 0,156; 0,190.

а) Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий? *Ответ:* нет.

б) Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? *Ответ:* нет.

15. Определение антипирина в крови (мкг/г плазмы) проведено хроматографическим (I) и кинетическим (II) методами:

I — 0,022; 0,042; 0,037; 0,028; 0,050.

II — 0,030; 0,075; 0,050; 0,066; 0,045.

Можно ли объединить полученные данные в одну выборку? Если да, рассчитайте среднее и доверительный интервал для объединенной выборки. Если нет, проведите расчеты отдельно для каждой выборки. *Ответ:* можно, $0,05 \pm 0,01$ мкг/г.

16. В образце сплава определили медь атомно-эмиссионным (I) и титриметрическим (II) методами. Получены следующие результаты (%):

I — 12,1; 14,1; 13,6; 14,8.

II — 13,40; 13,75; 13,65; 13,58.

Можно ли для расчета содержания меди объединить эти данные в одну выборку? *Ответ:* нет, серии данных различаются по воспроизводимости.

17. В образце сплава определили медь гравиметрическим (I) и титриметрическим (II) методами. Получены следующие результаты (%):

I — 13,21; 13,11; 13,17; 13,28.

II — 13,40; 13,75; 13,65; 13,58.

Можно ли для расчета содержания меди объединить эти данные в одну выборку? *Ответ:* нет, средние величины различаются значимо.

18. При определении влажности (%) в двух образцах зерна получены следующие результаты:

I — 28,7; 29,8; 28,5; 28,0; 28,8; 28,2.

II — 26,5; 28,6; 28,4; 29,9.

Можно ли заключить, что влажность двух образцов одинакова? Если да, рассчитайте ее, используя данные обеих серий. Если нет, рассчитайте влажность каждого образца в отдельности. *Ответ:* можно, $28,5 \pm 0,8\%$.

19. В технологическом растворе при синтезе красителя определены следующие концентрации продукта (г/л):

Синтез при 20 °C — 2,4; 3,3; 3,4; 3,2; 4,4; 3,4.

Синтез при 80 °C — 1,7; 1,6; 2,7; 2,2; 2,7; 2,1.

Можно ли утверждать, что изменение температуры с 20 до 80 °C приводит к изменению выхода продукта? Если да, то рассчитайте его содержание при каждой температуре. Если нет, рассчитайте содержание, используя данные обеих выборок. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* можно. При 20 °C — $3,4 \pm 0,6$ г/л, при 80 °C — $2,2 \pm 0,5$ г/л.

20. Для проверки правильности методики вольтамперометрического определения кадмия применили способ «введено — найдено»:

Введено, мкг Cd	Найдено, мкг Cd
20,0	21,2; 24,5; 18,4; 21,4
40,0	44,4; 38,4; 39,6; 42,5

Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? *Ответ:* нельзя.

21. В образце сплава определили содержание цинка гравиметрическим (I) и атомно-эмиссионным (II) методами. Получены следующие результаты (%):

I — 15,25; 15,33; 15,16; 15,24.

II — 15,9; 15,7; 16,6; 16,6; 14,8; 15,9.

Можно ли утверждать, что различаются: а) воспроизводимости методик; б) результаты определения цинка? *Ответ:* а) да, б) нет.

22. Для проверки правильности хроматографической (I) методики определения нитрит-ионов использовали аттестованную спектрофотометрическую (II) методику. Результаты анализа одного и того же образца (мкг/мл) приведены ниже:

I — 1,04; 1,12; 0,98; 1,08; 1,11.

II — 1,24; 1,22; 1,30; 1,09; 1,17.

Можно ли утверждать наличие систематической погрешности в хроматографической методике? *Ответ:* да, систематическое занижение.

23. При определении в пробе промышленных стоков 1,1-диметилгидразина сорбционно-фотометрическим (I) и хромато-масс-спектрометрическим (II) методами получены следующие данные (мг/л):

I — 0,72; 0,88; 0,78; 0,94; 0,78.

II — 0,86; 0,64; 0,77; 0,71; 0,60; 0,62.

Существует ли значимое расхождение между результатами анализов? *Ответ:* нет.

24. Мочевую кислоту в сыворотке крови определяли вольтамперометрическим методом. При анализе двух препаратов получены следующие результаты (мг/мл):

I — 0,036; 0,031; 0,028; 0,038; 0,034.

II — 0,028; 0,024; 0,034; 0,022; 0,027; 0,034; 0,031.

Можно ли утверждать, что содержание мочевой кислоты в двух препаратах различно? *Ответ:* нет.

25. Для проверки правильности новой кулонометрической (I) методики определения иридия в платиновом концентрате использовали аттестованную титриметрическую (II) методику. При анализе одного и того же образца получены следующие результаты (%):

I — 1,34; 1,34; 1,29; 1,33; 1,31; 1,32.

II — 1,33; 1,29; 1,30; 1,35; 1,29; 1,33.

Можно ли говорить о наличии систематической погрешности в кулонометрической методике? Если нет, рассчитайте содержание иридия по данным обеих методик. Если да, используйте данные только титриметрической методики. Укажите доверительный интервал. *Ответ:* нельзя. По данным обеих методик $1,32 \pm 0,01\%$.

26. Содержание тяжелой воды (HDO) в образце природной воды определяли масс-спектрометрическим (I) и ИК-спектроскопическим (II) методами. Получены следующие результаты (мкг/мл):

I — 125; 115; 136; 129; 117.

II — 114; 138; 125; 129.

Существует ли значимое расхождение между результатами анализов?

Ответ: нет.

27. По приведенным данным рассчитайте параметры a и b градуировочных зависимостей $Y = a + bx$ и их доверительные интервалы.

а) Определение кобальта вольтамперометрическим методом:

$x = c_{\text{Co}}$, мкг/мл	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0
y , мм (высота волны)	14	22	37	51	77	110

Ответ: $a = 3 \pm 10$, $b = 101 \pm 18$.

б) Определение ацетальдегида (АА) методом газовой хроматографии:

$x = c_{\text{AA}}$, (% масс.)	10	0,35	0,52	0,84
$y = S$, у. е. (площадь пика)	65	262	380	615

Ответ: $a = -4 \pm 6$, $b = 740 \pm 12$.

в) Определение 3,4-бенз(а)пирена (БП) в атмосферном воздухе сорбционно-хроматографическим методом:

$x = c_{\text{БП}}$, мкг/м ³	2,4	4,8	7,2	9,6
y , мм (высота пика)	18	32	47	70

Ответ: $a = -1 \pm 4$, $b = 7,1 \pm 2,7$.

г) Определение серы в угле методом адсорбционной хроматографии:

$x = c_{\text{S}}$, мг/кг	4,2	8,3	12,5	18,7	26,6
y , усл. ед. (сигнал детектора)	15,5	26,8	48,2	67,5	98,0

Ответ: $a = -1,1 \pm 2,3$, $b = 3,7 \pm 0,4$.

д) Определение цинка в растительном сырье методом инверсионной вольтамперометрии:

$x = c_{\text{Zn}}$, мг/кг	1,3	2,8	3,9	5,6	6,9
y , мм (высота пика)	32	56	87	134	161

Ответ: $a = -4 \pm 18$, $b = 24 \pm 4$.

е) Пламенно-фотометрическое определение калия:

$x = c_{\text{K}}$, мкг/мл	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	12,0
$y = I$, у. е.	18	26	36	59	81	137

Ответ: $a = 4,6 \pm 2,9$, $b = 11,0 \pm 0,5$.

28. Стоит задача определения серы в нефти методом рентгенофлуоресцентного анализа с точностью 2% ($P = 0,95$). Сколько параллельных определений необходимо выполнить? Данные предварительных измерений составляют 3,12% и 3,18%. *Ответ:* 5 определений.

29. Сколько параллельных определений необходимо выполнить для определения никеля в стали с точностью 5% ($P = 0,99$), если данные предварительного спектрального анализа составляют 28,37% и 29,03%? *Ответ:* 4 определения.

30. Стоит задача определения калия в минеральной воде методом фотометрии пламени с точностью 2% ($P = 0,95$). Сколько параллельных определений необходимо выполнить? Данные предварительных измерений составляют 8,25 мг/л и 8,03 мг/л. *Ответ:* 7 определений.

31. Рассчитайте коэффициент чувствительности, оцените предел обнаружения и предел определения при определении фенола спектрофотометрическим методом, если получены следующие данные для построения градуировочного графика:

c , мкг/мл	0	1,0	2,0	4,0	8,0
A	0,050	0,148	0,241	0,452	0,820

Среднее значение оптической плотности при $c = 0$ получено из следующих единичных значений: 0,055; 0,047; 0,053; 0,045; 0,048; 0,050; 0,052. *Ответ:* $S = 0,097 \text{ (мкг/мл)}^{-1}$, $c_{\min} \approx 0,1 \text{ мкг/мл}$, $c_{\lim} \approx 0,3 \text{ мкг/мл}$.

32. Оцените c_{\min} и c_{\lim} при определении свинца вольтамперометрическим методом, если для стандартного раствора с концентрацией свинца 10,0 мкг/мл величина предельного тока равна 1,15 мкА, а серия фоновых значений тока составляет 0,29; 0,25; 0,19; 0,28; 0,24 мкА. *Ответ:* $c_{\min} \approx 1 \text{ мкг/мл}$, $c_{\lim} \approx 4 \text{ мкг/мл}$.

33. На хроматограмме наблюдаются пики с высотами (у. е.), равными 4,2; 5,5; 8,9; 15,6. Серия измерений высоты базовой линии, проведенной в области, свободной от пиков, дала следующие результаты (у. е.): 2,2; 2,8; 3,1; 2,1; 3,4; 2,2; 2,9; 3,5. Какие из указанных пиков можно отнести к разделяемым веществам, а какие — к флуктуациям фона? *Указание.* Рассчитайте величину $\bar{y}_0 + 3s_0$. *Ответ:* пики высотой 5,5; 8,9 и 15,6 у. е. можно отнести к разделяемым веществам, а 4,2 у. е. — к флуктуации фона.

Вопросы

1. В чем смысл понятия «точность химического анализа»?
2. Что характеризует правильность химического анализа?
3. О чем свидетельствует близость результатов параллельных определений компонента?
4. Чем различаются понятия «сходимость» и «воспроизводимость»?
5. Как проверить правильность результатов химического анализа?

6. Как повысить точность метода или методики?
7. Что такое промах?
8. Как выявить наличие промаха?
9. Что называют погрешностью химического анализа?
10. Перечислите основные свойства систематических погрешностей.
11. Приведите примеры источников систематических погрешностей.
12. Имеет ли знак а) систематическая, б) случайная погрешности результатов химического анализа?
13. Что такое контрольный опыт?
14. Приведите примеры систематических погрешностей, которые можно оценить *a priori*.
15. Что должен сделать экспериментатор перед вычислением среднего результата химического анализа?
16. Что обозначают приемы релятивизации и рандомизации данных химического анализа?
17. Какому виду распределения подчиняются обычно данные химического анализа?
18. Назовите параметры нормального распределения случайной величины.
19. Что характеризуют дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение серии результатов химического анализа? Приведите формулы для расчета этих величин.
20. Как сравнить по воспроизводимости две серии результатов химического анализа?
21. В каком случае две серии результатов химического анализа можно объединить в одну?
22. Что такое аналитический сигнал?
23. Что такое градуировочная зависимость?
24. Исходя из каких предпосылок рассчитывают параметры градуировочной зависимости?
25. Чем определяется интервал определяемых концентраций или количеств?
26. Дайте определение предела обнаружения. Что характеризует это понятие?
27. Как рассчитать предел обнаружения?
28. Что такое предел определения? Как его рассчитывают?

Химическое равновесие в гомогенных системах

2.1. Основные положения

В общем виде уравнение химической реакции можно представить схемой:



Характеристикой реакции является *термодинамическая константа равновесия*:

$$K^0 = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.2)$$

Термодинамические константы основных равновесий (кислотно-основного, комплексообразования, окисления-восстановления) приведены в таблицах VII—XIV (см. Приложение).

Активность связана с равновесной концентрацией соотношением:

$$a_A = \gamma_A[A] \quad (2.3)$$

Коэффициент активности γ характеризует отклонение свойств реальных растворов от идеальных и служит мерой электростатических взаимодействий в системах. С учетом уравнения (2.3) термодинамическая константа принимает вид:

$$K^0 = \frac{\gamma_C^c [C]^c \cdot \gamma_D^d [D]^d}{\gamma_A^a [A]^a \cdot \gamma_B^b [B]^b} = K \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \quad (2.4)$$

Отсюда K (*реальная константа равновесия*) равна:

$$K = K^0 \frac{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d} \quad (2.5)$$

Значения индивидуальных коэффициентов активности приведены в таблице V (см. Приложение).

В качестве параметра, учитывающего влияние всех находящихся в растворе ионов, принимают ионную силу раствора I , которую вычисляют по уравнению:

$$I = \frac{1}{2} \sum [X_i] Z_i^2, \quad (2.6)$$

где Z_i — заряд иона.

Когда ионная сила найдена, в водных разбавленных растворах при 25 °С коэффициенты активности индивидуальных ионов можно оценить по приближенным формулам Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -0,5 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (I \leq 0,01 \text{ М}) \quad (2.7)$$

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,5 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 a \sqrt{I}} \quad (I = 0,01 - 0,1 \text{ М}), \quad (2.8)$$

где a — эффективный диаметр гидратированного иона в ангстремах (см. табл. V в Приложении).

Пример 1. Рассчитайте активности ионов кальция и нитрата в 0,0100 М растворе нитрата кальция.

Решение. Рассчитываем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} (Z^2 [\text{Ca}^{2+}] + Z^2 [\text{NO}_3^-]) = \frac{1}{2} (2^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,02) = 0,03 \text{ М}$$

Поскольку в таблице отсутствует значение γ при $I = 0,03$, вычисляем $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ и $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ по формуле (2.8):

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,5 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 a \sqrt{I}}$$

В таблице V (см. Приложение) находим, что для Ca^{2+} $a = 6$ и для NO_3^- $a = 3$. Отсюда

$$\lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,03}}{1 + 1,98 \cdot \sqrt{0,03}} = -0,258 \text{ и } \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,55$$

$$\lg \gamma_{\text{NO}_3^-} = \frac{-0,5 \sqrt{0,03}}{1 + 0,99 \sqrt{0,03}} = -0,074 \text{ и } \gamma_{\text{NO}_3^-} = 0,84$$

Следовательно,

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] = 0,55 \cdot 0,0100 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$a_{\text{NO}_3^-} = \gamma_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-] = 0,84 \cdot 0,0200 = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Пример 2. Рассчитайте реальную константу кислотности янтарной кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (НА) в присутствии 0,0164 М сульфата калия, если $K_{a,1}^0 = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Рассчитываем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} (Z^2 [\text{K}^+] + Z^2 [\text{SO}_4^{2-}]) = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,0328 + 2^2 \cdot 0,0164) = 0,05 \text{ М}$$

В таблице V (см. Приложение) находим значения γ ионов H^+ и $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ (A^-) при $I = 0,05$: $\gamma_{\text{H}^+} = 0,86$, $\gamma_{\text{A}^-} = 0,83$, $\gamma_{\text{НА}} = 1$. Используя формулу (2.5), вычисляем $K_{a,1}$:

$$K_{a,1} = K^0 \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{0,83 \cdot 0,86} = 2,24 \cdot 10^{-5}$$

Одно или несколько веществ, участвующих в основном равновесии, уравнение (2.1), могут одновременно участвовать и в других равновесиях. В этом случае *условную константу* основного равновесия с учетом влияния побочных равновесий выражают через общие концентрации:

$$K' = \frac{c_{\text{C}}^c \cdot c_{\text{D}}^d}{c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b} \quad (2.9)$$

Равновесная концентрация частицы, участвующей в основной реакции, с общей концентрацией связана через α -коэффициент (мольную долю):

$$\alpha_{\text{A}} = \frac{[\text{A}]}{c_{\text{A}}} \quad (2.10)$$

Отсюда связь K' , K и K^0 , используя уравнения (2.3) и (2.10), можно выразить следующим образом:

$$K' = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} \cdot \frac{\alpha_{\text{A}}^a \cdot \alpha_{\text{B}}^b}{\alpha_{\text{C}}^c \cdot \alpha_{\text{D}}^d} = K \cdot \frac{\alpha_{\text{A}}^a \cdot \alpha_{\text{B}}^b}{\alpha_{\text{C}}^c \cdot \alpha_{\text{D}}^d} = K^0 \cdot \frac{\gamma_{\text{A}}^a \cdot \gamma_{\text{B}}^b}{\gamma_{\text{C}}^c \cdot \gamma_{\text{D}}^d} \cdot \frac{\alpha_{\text{A}}^a \cdot \alpha_{\text{B}}^b}{\alpha_{\text{C}}^c \cdot \alpha_{\text{D}}^d} \quad (2.11)$$

В растворе устанавливается равновесие между всеми химическими формами вещества, и сумма концентраций всех равновесных форм равна общей концентрации этого вещества (*уравнение материального баланса*). Например, в водном растворе Ni(II) в присутствии NH_3 устанавливается равновесие между всеми химическими формами, содержащими атом никеля:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ni}} = & [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + \\ & + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] \\ c_{\text{Ni}} = & \sum_{i=0}^{i=6} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_i] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Пример 3. Составьте уравнение материального баланса по М, L и Н для раствора, содержащего различные формы комплекса $\text{ML} \dots \text{ML}_N$ и протонированные формы реагента $\text{HL} \dots \text{H}_j\text{L}$.

Решение.

$$\begin{aligned} c_{\text{M}} &= [\text{M}] + \sum_1^N [\text{ML}_n] \\ c_{\text{L}} &= [\text{L}] + \sum_1^I [\text{H}_i\text{L}] + \sum_1^N n[\text{ML}_n] \end{aligned}$$

$$c_H = [H] + \sum_1^I i[H_i L]$$

Пример 4. Составьте: а) уравнение материального баланса для хлорно-кислого раствора $Zr(IV)$, содержащего гидроксокомплексы состава $Zr(OH)(H_2O)_y^{3+}$; $Zr(OH)_2(H_2O)_y^{2+}$; $Zr(OH)_3(H_2O)_y^{+}$; $Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}$ и $Zr_4(OH)_8(H_2O)_y^{8+}$; б) выражение для мольной доли атома циркония в виде $Zr_4(OH)_8(H_2O)_y^{8+}$; в) выражение для мольной доли частицы $Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}$.

Решение. а) Уравнение материального баланса:

$$c_{Zr} = [Zr(OH)(H_2O)_y^{3+}] + [Zr(OH)_2(H_2O)_y^{2+}] + [Zr(OH)_3(H_2O)_y^{+}] + 2[Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}] + 4[Zr_4(OH)_8(H_2O)_y^{8+}]$$

б) Мольная доля атома циркония в виде $Zr_4(OH)_8(H_2O)_y^{8+}$:

$$\alpha_{Zr} = \frac{4[Zr_4(OH)_8(H_2O)_y^{8+}]}{c_{Zr}}$$

в) Мольная доля частицы $Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}$:

$$\alpha = \frac{[Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}]}{c_{Zr}}$$

Для кислоты H_nA , используя выражение для ступенчатых констант кислотности:

$$K_{a,i} = \frac{[H_{n-i-1}A][H^+]}{[H_{n-i}A]}$$

и уравнение материального баланса:

$$c_A = [A] + \sum_1^n [H_i A],$$

получаем α -коэффициент для формы A:

$$\begin{aligned} \alpha_A = \frac{[A]}{c_A} &= \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,n}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,n} \cdot K_{a,n-1}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_{a,n} \cdot K_{a,n-1} \cdot \dots \cdot K_{a,1}}} = \\ &= \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n}}{K_{a,1} \cdot \dots \cdot K_{a,n} + [H^+] \cdot K_{a,1} \cdot \dots \cdot K_{a,n-1} + \dots + K_{a,1} [H^+]^{n-1} + [H^+]^n} = \\ &= \prod_1^n K_{a,n} \left/ \left(\prod_1^n K_{a,n} + [H^+] \cdot \prod_1^{n-1} K_{a,n-1} + \dots + [H^+]^{n-1} \cdot K_{a,1} + [H^+]^n \right) \right. \end{aligned} \quad (2.13)$$

α -Коэффициент для любой формы H_iA имеет вид:

$$\begin{aligned}\alpha_{H_iA} &= \frac{[H_iA]}{c_A} = \\ &= \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n-i} [H^+]^i}{K_{a,1} \cdot \dots \cdot K_{a,n} + K_{a,1} \cdot \dots \cdot K_{a,n-1} [H^+] + \dots + K_{a,1} [H^+]^{n-1} + [H^+]^n} = \\ &= \frac{[H^+]^i \prod_1^n K_{a,n}}{\prod_1^n K_{a,n} + [H^+] \cdot \prod_1^{n-1} K_{a,n-1} + \dots + [H^+]^{n-1} \cdot K_{a,1} + [H^+]^n}\end{aligned}\quad (2.14)$$

Пример 5. Рассчитайте равновесную концентрацию иона $HC_2O_4^-$ в 0,1000 М растворе щавелевой кислоты при pH 4,00; $K_{a,1}^0 = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2}^0 = 5,4 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Вычисляем $\alpha_{HC_2O_4^-}$ по формуле (2.14):

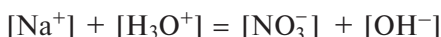
$$\begin{aligned}\alpha_{HC_2O_4^-} &= \frac{[HC_2O_4^-]}{c_{C_2O_4^{2-}}} = \frac{K_{a,1} [H^+]}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} + K_{a,1} [H^+] + [H^+]^2} = \\ &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4}}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4} + 10^{-8}} = 0,6486\end{aligned}$$

Отсюда $[HC_2O_4^-] = 0,6486 \cdot 0,1000 = 0,0649$ М.

В растворе соблюдается условие электронейтральности, и уравнение электронейтральности имеет вид:

$$\sum Z_i [A_i] = 0 \quad (2.15)$$

Например, для дегазированного водного раствора $NaNO_3$ уравнение электронейтральности можно записать так:



В дистиллированной воде обычно содержится $\approx 0,04$ М CO_2 и имеет место равновесие:



Поэтому уравнение электронейтральности для раствора $NaNO_3$ необходимо записать следующим образом:



При составлении уравнения электронейтральности для растворов солей многозарядных ионов металлов, таких как $Fe(II)$, $Ca(II)$, $Cd(II)$,

Mn(II), Ce(III) и других, следует учитывать кислотно-основное равновесие типа:



Задачи

1. Рассчитайте активности ионов K^+ и SO_4^{2-} в 0,0170 М растворе сульфата калия. *Ответ:* $a_{K^+} = 0,0272$ М; $a_{SO_4^{2-}} = 0,0075$ М.

2. Рассчитайте активности ионов Mg^{2+} и Cl^- в 0,0330 М растворе хлорида магния. *Ответ:* $a_{Mg^{2+}} = 0,0149$ М; $a_{Cl^-} = 0,0502$ М.

3. Рассчитайте активности ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,0047 М растворе сульфата алюминия, содержащем 0,01 М H_2SO_4 . *Ответ:* $a_{Al^{3+}} = 0,0017$ М; $a_{SO_4^{2-}} = 0,0087$ М.

4. Рассчитайте активности ионов Ca^{2+} , Cl^- и H_3O^+ в 0,0130 М растворе хлорида кальция, содержащем 0,01 М HCl . *Ответ:* $a_{Ca^{2+}} = 0,0062$ М; $a_{Cl^-} = 0,0288$ М; $a_{H_3O^+} = 0,0086$ М.

5. Рассчитайте реальную константу кислотности азотистой кислоты в 0,10 М растворе хлорида калия. *Ответ:* $K_a = 8,2 \cdot 10^{-4}$.

6. Рассчитайте реальную константу кислотности бензойной кислоты C_6H_5COOH в растворе с ионной силой $I = 0,05$ М. *Ответ:* $K_a = 8,7 \cdot 10^{-5}$.

7. Рассчитайте реальную константу кислотности иодной кислоты HIO_4 в присутствии 0,0157 М сульфата натрия, если $c_{HIO_4} = 0,1000$ М. *Ответ:* $K_a = 3,8 \cdot 10^{-2}$.

8. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов CO_3^{2-} в 0,2000 М растворе $(NH_4)_2CO_3$ при pH 9,00. *Ответ:* 0,0091 М.

9. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов HS^- в 0,5000 М растворе $(NH_4)_2S$ при pH 10,00. *Ответ:* 0,4982 М.

10. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов $B(OH)_4^-$ в 0,1000 М растворе тетрабората натрия при pH 9,24. *Ответ:* 0,2000 М.

11. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов Cl_2CHCOO^- в 0,5000 М растворе дихлоруксусной кислоты при pH 2,00. *Ответ:* 0,4167 М.

12. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов HPO_4^{2-} в 0,1500 М растворе фосфорной кислоты при pH 9,00. *Ответ:* 0,1476 М.

13. При каком значении pH равновесная концентрация ионов S^{2-} в 0,1000 М растворе Na_2S равна 0,0200 М? *Ответ:* pH 11,94.

14. Рассчитайте значение pH, при котором равновесная концентрация ионов HCO_3^- в 0,0100 М растворе Na_2CO_3 равна 0,0080 М? *Ответ:* pH 6,95.

15. Рассчитайте значение pH, при котором равновесная концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в 0,2000 М растворе $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна 0,0500 М? *Ответ:* pH 3,79.

16. Рассчитайте значение pH, при котором равновесная концентрация ионов H_2PO_4^- в 0,5000 М растворе Na_2HPO_4 равна 0,3540 М? *Ответ:* pH 2,50.

17. Рассчитайте значение pH, при котором равновесная концентрация $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в 0,0100 М растворе тартрата калия равна 0,0050 М? *Ответ:* pH 3,02.

18. Рассчитайте общую концентрацию глутарата натрия $\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COONa}$, обеспечивающую при pH 3,00 равновесную концентрацию глутарат-иона $(\text{CH}_2)_3(\text{COO})_2^{2-}$, равную $2,0 \cdot 10^{-4}$ М. *Ответ:* 0,8424 М.

19. Рассчитайте общую концентрацию сульфита натрия, обеспечивающую при pH 7,00 равновесную концентрацию ионов HSO_3^- , равную $4,0 \cdot 10^{-3}$ М. *Ответ:* $6,48 \cdot 10^{-3}$ М.

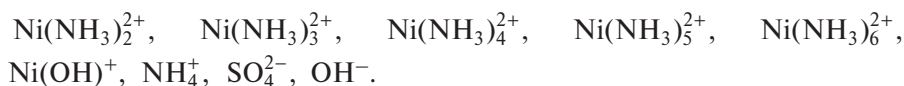
20. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$, обеспечивающую при pH 5,00 равновесную концентрацию ионов $\text{HC}_6\text{O}_7\text{H}_5^{2-}$, равную $8,0 \cdot 10^{-5}$ М. *Ответ:* $1,29 \cdot 10^{-4}$ М.

21. Рассчитайте общую концентрацию дигидроарсената натрия NaH_2AsO_4 , обеспечивающую при pH 3,00 равновесную концентрацию ионов H_2AsO_4^- , равную 0,0100 М. *Ответ:* 0,0117 М.

Вопросы

1. Какие растворы называются идеальными? В каких условиях реальные растворы можно считать идеальными?
2. Назовите основные причины отклонения реальных растворов от идеальных.
3. Напишите выражения термодинамической, реальной и условной констант равновесия. Какие факторы влияют на их величину?
4. Как связаны между собой термодинамическая, реальная и условная константы равновесия?

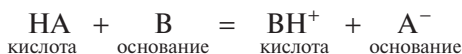
5. Напишите схемы химических равновесий, существующих в водных растворах: а) FeCl_3 ; б) CO_2 ; в) H_2SO_3 ; г) насыщенном водном растворе BaSO_4 .
6. Что такое активность? Как связаны активность ионов и их равновесная концентрация?
7. Что такое коэффициент активности? Что характеризует коэффициент активности?
8. В каких пределах могут изменяться коэффициенты активности? В каких случаях они могут быть больше единицы?
9. Почему нельзя экспериментально найти коэффициенты активности индивидуальных ионов?
10. Как связаны индивидуальные коэффициенты активности со средним коэффициентом активности электролита?
11. Как влияет заряд иона на величину коэффициента активности?
12. Что такое ионная сила раствора? Какова природа ионной силы и ее размерность?
13. Составьте уравнения для расчета ионной силы в водных растворах: а) $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$; б) $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; в) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; г) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_4\text{NO}_3$.
14. Для какой из написанных ниже реакций константа равновесия зависит от ионной силы раствора в наибольшей степени, а для какой — в наименьшей:
 - а) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$;
 - б) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$;
 - в) $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^+$;
 - г) $\text{Al}^{3+} + \text{F}^- = \text{AlF}^{2+}$?
15. Составьте уравнение, связывающее ионную силу раствора электролита $(\text{Kat}^{n+})_n(\text{An}^{n-})_n$ с его концентрацией.
16. Напишите выражения для реальных констант следующих равновесий:
 - а) $\text{HCOOH} = \text{HCOO}^- + \text{H}^+$;
 - б) $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$;
 - в) $\text{AgCl}(\text{тв.}) = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.В каком направлении изменяются величины реальных констант этих равновесий при увеличении ионной силы раствора?
17. В чем суть условия материального баланса?
18. Составьте уравнения материального баланса по атомам никеля и аммиака в водном растворе, содержащем частицы Ni^{2+} , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$,



19. Составьте уравнения материального баланса по атомам алюминия и фтора в водном растворе, содержащем частицы Al^{3+} , AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, F^- , HF_2^- , $\text{Al}(\text{OH})\text{F}^+$, $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$.
20. Что такое α -коэффициент (мольная доля)? В каких пределах может изменяться величина α -коэффициента?
21. Как связан α -коэффициент с коэффициентом конкурирующих реакций?
22. Напишите выражение мольной доли иода в виде I_3^- через равновесные концентрации частиц: I_2 , I^- и I_3^- .
23. Напишите выражение мольной доли этанола в виде тримера $(\text{ROH})_3$ в растворе CCl_4 через равновесные концентрации частиц: ROH , $(\text{ROH})_2$, $(\text{ROH})_3$ и $(\text{ROH})_4$.
24. В чем суть условия электронейтральности?
25. Составьте уравнение электронейтральности для водных растворов:
 - а) $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ с учетом образования частиц FeCl_2^{2+} , FeCl_2^+ и FeCl_3 ;
 - б) концентрированной соляной кислоты;
 - в) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$;
 - г) $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ с учетом образования комплексов и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
 - д) $\text{FeCl}_3 + \text{KSCN}$ в солянокислой среде.

2.2. Кислотно-основное равновесие

Согласно теории Бренстеда–Лоури, кислота — это вещество, способное отдавать протоны (т. е. быть донором протонов), а основание — вещество, способное их присоединять (т. е. быть акцептором протонов). Из этих определений следует, что кислотно-основная реакция заключается в переносе протона от кислоты к основанию. В кислотно-основной реакции участвуют две сопряженные кислотно-основные пары, и при взаимодействии кислоты и основания образуются новая кислота и новое основание:

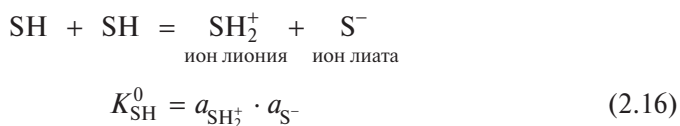


Одним из компонентов кислотно-основной реакции может быть растворитель. Различают три вида растворителей:

- амфипротные, т. е. способные принимать и отдавать протоны;
- протофильные, т. е. способные только принимать протоны от растворенных кислот, но неспособные отдавать их растворенным основаниям;

- апротонные, то есть неспособные реагировать ни с кислотами, ни с основаниями.

Характеристикой кислотно-основного равновесия для амфипротных растворителей служит *константа автопротолиза* K_{SH} (см. табл. VI в Приложении):



Силу кислоты или основания в любом растворителе можно охарактеризовать константой равновесия, которая называется соответственно *константой кислотности* K_a или *константой основности* K_b :

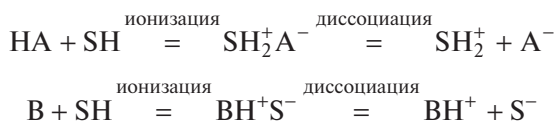
$$K_a^0 = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad \text{и} \quad K_b = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{S^-}}{a_B} \quad (2.17)$$

Константы кислотности и основности важнейших кислот и оснований в воде и некоторых органических растворителях приведены в таблицах VII–IX (см. Приложение).

Сила кислоты увеличивается при растворении в более основном растворителе, а сила основания — в более кислотном растворителе. Между константами K_a и K_b одной и той же кислотно-основной пары в одном и том же растворителе существует простая зависимость:

$$K_a^0 \cdot K_b^0 = K_{SH}^0 \quad (2.18)$$

Поведение кислот и оснований в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью осложняется образованием ионных пар, поэтому необходимо дифференцировать образование ионных пар от образования свободных ионов. Схемы кислотно-основных реакций в этом случае можно записать так:



Константа ионизации кислоты HA выражается формулой:

$$K_{\text{ион}} = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[HA]}$$

константа диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[SH_2^+ A^-]}$$

общая константа:

$$K_a = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{SH}_2^+\text{A}^-]} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}} = \frac{K_{\text{ион}} \cdot K_{\text{дис}}}{1 + K_{\text{ион}}}$$

Соответствующие выражения для оснований следующие:

$$K_{\text{ион}} = \frac{[\text{BH}^+\text{S}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{S}^-]}{[\text{BH}^+\text{S}^-]}$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{S}^-]}{[\text{B}] + [\text{BH}^+\text{S}^-]} = \frac{[\text{BH}^+][\text{S}^-]}{c_{\text{B}}} = \frac{K_{\text{ион}} \cdot K_{\text{дис}}}{1 + K_{\text{ион}}}$$

Кислоту или основание можно назвать (более или менее условно) сильными, если $K_{\text{ион}} \geq 1$. Например, в ледяной уксусной кислоте, диэлектрическая проницаемость которой очень низка ($\epsilon = 6,13$), хлорная кислота считается сильной, хотя pK_a ее общей константы составляет всего 4,87, так как она находится в основном в виде ионных пар. Соляная кислота имеет $pK_a = 8,55$, серная кислота — $pK_a = 7,24$. Все основания в ледяной уксусной кислоте сильные, однако общие константы составляют, например: для трибензиламина $pK_b = 5,36$; для пиридина — $pK_b = 6,10$; для аммиака — $pK_b = 6,40$; для мочевины — $pK_b = 10,24$.

Кислотность раствора кислоты рассчитывают по формуле:

$$[\text{SH}_2^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HA}}},$$

а основания по формуле:

$$[\text{SH}_2^+] = \frac{K_{\text{SH}}}{\sqrt{K_b \cdot c_{\text{B}}}}$$

Расчет pH. При вычислении pH растворов кислот (оснований) необходимо учитывать ионы лиония (лиата), которые образуются в результате их взаимодействия с молекулами растворителя, и ионы лиония (лиата), которые возникают в результате автопротолиза. Однако в случае сильных кислот (оснований) при их концентрациях, превышающих величину 10^{-6} М, влиянием автопротолиза можно пренебречь. Для слабых кислот (оснований) следует учитывать не только их концентрацию, но и величину константы кислотности (основности).

Для расчета pH сильной кислоты (основания) используют следующие формулы:

$$\text{кислота} \quad \text{pH} = \text{p}c_{\text{HA}} \quad (2.19)$$

$$\text{основание} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{SH}} - \text{p}c_{\text{B}} \quad (2.20)$$

Пример 1. Рассчитайте pH $1,0 \cdot 10^{-6}$ М дегазированного водного раствора HNO_3 .

Решение. При такой концентрации HNO_3 следует учитывать H_3O^+ , возникающие в результате автопротолиза воды. Запишем уравнение электронейтральности для этого раствора:

$$[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= c_{\text{HNO}_3} + \frac{K_W}{[\text{H}^+]} \\ [\text{H}^+]^2 - 10^{-6}[\text{H}^+] - 10^{-14} &= 0 \\ [\text{H}^+] &= \frac{10^{-6} + \sqrt{10^{-12} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,01 \cdot 10^{-6}, \text{ pH} = 5,996 \end{aligned}$$

Для слабой кислоты, если степень диссоциации $\alpha < 5\%$, pH рассчитывают по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}c_{\text{HA}}) \quad (2.21)$$

а для основания:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{SH}} - \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \text{p}c_{\text{B}}) \quad (2.22)$$

При $\alpha > 5\%$, поскольку $[\text{HA}] \neq c_{\text{HA}}$ ($[\text{B}] \neq c_{\text{B}}$), формула расчета $[\text{SH}_2^+]$ для кислоты имеет вид:

$$[\text{SH}_2^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{\text{HA}}}}{2} \quad (2.23)$$

а для основания:

$$[\text{SH}_2^+] = \frac{2K_{\text{SH}}}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_{\text{B}}}} \quad (2.24)$$

Для слабых кислот (оснований), например в водных растворах при $K < 10^{-8}$ и $c < 10^{-4}$ М, необходимо учитывать автопротолиз растворителя. При расчете $[\text{H}_3\text{O}^+]$ для кислоты используют формулу:

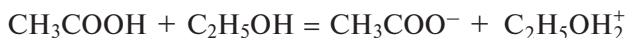
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HA}} + K_W} \quad (2.25)$$

а для основания:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_b c_{\text{B}} + K_W}} \quad (2.26)$$

Пример 2. Рассчитайте значение pH этанольного раствора уксусной кислоты: $c_{\text{HA}} = 0,0100$ М, $\text{p}K_a = 10,4$.

Решение. Кислотно-основная реакция протекает согласно уравнению:

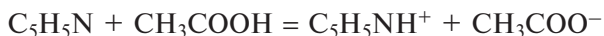


По формуле (2.21)

$$\text{pH} = \text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}c_{\text{HA}}) = \frac{1}{2} (10,4 + 2) = 6,2$$

Пример 3. Рассчитайте значение pH раствора пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в безводной уксусной кислоте: $c_{\text{B}} = 0,0100 \text{ M}$, $\text{p}K_a = 8,3$, $\text{p}K_{\text{SH}} = 14,4$.

Решение. Кислотно-основная реакция протекает согласно уравнению:



По формуле (2.22)

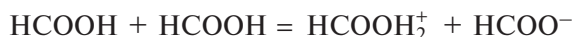
$$\text{pH} = \text{pCH}_3\text{COOH}_2^+ = \text{p}K_{\text{SH}} - \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \text{p}c_{\text{B}})$$

Поскольку $\text{p}K_b = \text{p}K_{\text{SH}} - \text{p}K_a$, следовательно,

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{SH}} + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}c_{\text{B}} = \frac{1}{2} (14,4 + 8,3 - 2) = 10,4$$

Пример 4. Сколько граммов твердого формиата натрия необходимо добавить к 200,0 мл безводной муравьиной кислоты ($\text{p}K_{\text{SH}} = 6,7$), чтобы pH полученного раствора составил 5,0? Мол. масса (HCOONa) 68.

Решение. Запишем реакцию автопротолиза муравьиной кислоты:



$$K_{\text{SH}} = [\text{HCOOH}_2^+][\text{HCOO}^-]$$

Отсюда находим:

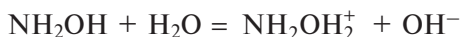
$$[\text{HCOO}^-] = \frac{K_{\text{SH}}}{[\text{HCOOH}_2^+]} = \frac{10^{-6,7}}{10^{-5}} = 10^{-1,7} \text{ или } 0,01995 \text{ M}$$

В 200 мл необходимо добавить

$$0,01995 \cdot 0,2 \cdot 68 = 0,2713 \text{ г}$$

Пример 5. Рассчитайте значение pH $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ водного раствора гидроксиламина NH_2OH . $\text{p}K_b = 8,05$.

Решение. Кислотно-основная реакция в воде протекает согласно уравнению:

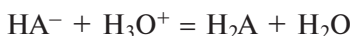
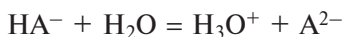


По формуле (2.26)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{\sqrt{K_b c_{\text{B}} + K_{\text{W}}}}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_W + \frac{1}{2} \lg (K_b c_B + K_W) = \\ &= 14 + \frac{1}{2} \lg (9,6 \cdot 10^{-9} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} + 10^{-14}) = 7,98 \end{aligned}$$

В водных растворах амфолитов, т. е. частиц, способных отдавать и принимать протоны, протекают кислотно-основные реакции:



Концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$ рассчитывают по формуле:

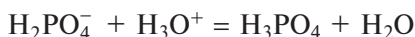
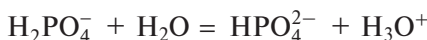
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1} (K_{a,2} [\text{HA}^-] + K_W)}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}} \quad (2.27)$$

Если $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ различаются так, что $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$, и если пренебречь автопротолизом, то при $K_{a,1} \ll c_{\text{HA}^-}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \quad (2.28)$$

Пример 6. Рассчитайте значение pH 0,0100 М водного раствора дигидрофосфата натрия. Для H_3PO_4 : $\text{p}K_{a,1} = 2,15$, $\text{p}K_{a,2} = 7,21$, $\text{p}K_{a,3} = 12,30$.

Решение. Напишем кислотно-основные равновесия в растворе:

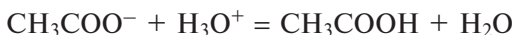
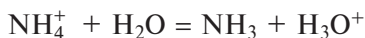


Учитывая, что $\text{p}K_{a,1} \approx c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, расчет $[\text{H}_3\text{O}^+]$ следует проводить по формуле:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} [\text{HA}^-]}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}} = \sqrt{\frac{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}}{7,6 \cdot 10^{-3} + 10^{-2}}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \\ \text{pH} &= 4,79 \end{aligned}$$

Пример 7. Рассчитайте значение pH 0,0100 М водного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$, $\text{p}K_{\text{NH}_4^+} = 9,24$.

Решение. Напишем кислотно-основные равновесия в растворе:

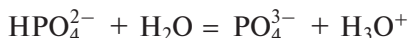
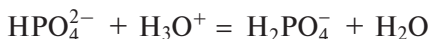
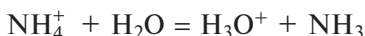


В данном случае $\text{p}K_a \ll \lg c_{\text{HA}^-}$, следовательно, по формуле (2.28)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \text{p}K_{\text{NH}_4^+}) = \frac{1}{2} (4,76 + 9,24) = 7,0$$

Пример 8. Рассчитайте значение pH водного раствора гидрофосфата аммония. Для H_3PO_4 : $pK_{a,1} = 2,15$, $pK_{a,2} = 7,21$, $pK_{a,3} = 12,30$; $pK_{\text{NH}_4^+} = 9,24$.

Решение. Напишем кислотно-основные равновесия в растворе:



Численные значения $pK_{a,2}$ и $pK_{\text{NH}_4^+}$ отличаются на несколько порядков от $pK_{a,3}$, следовательно, значение pH раствора будет определяться только первым и вторым равновесиями:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a,2} + pK_{\text{NH}_4^+}) = \frac{1}{2}(7,21 + 9,24) = 8,23$$

В смеси кислот (оснований) устанавливаются сложные равновесия: кислоты (основания) взаимно подавляют диссоциацию друг друга и растворителя, причем диссоциация каждого компонента зависит от силы и концентрации всех компонентов смеси. Для смеси кислот HA_1 и HA_2 с концентрациями c_1 и c_2 значение $[\text{SH}_2^+]$ рассчитывают по формуле:

$$[\text{SH}_2^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}_1}c_1 + K_{a,\text{HA}_2}c_2 + K_{\text{SH}}} \quad (2.29)$$

Для смеси оснований B_1 и B_2 с концентрациями c_1 и c_2 значение $[\text{SH}_2^+]$ находят по формуле:

$$[\text{SH}_2^+] = \frac{K_{\text{SH}}}{\sqrt{K_{b,\text{B}_1}c_1 + K_{b,\text{B}_2}c_2 + K_{\text{SH}}}} \quad (2.30)$$

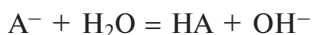
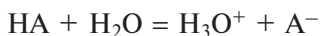
Пример 9. Рассчитайте величину $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в водном растворе смеси уксусной (HA_1) и муравьиной (HA_2) кислот с концентрациями $c_1 = 0,1000$ М и $c_2 = 0,0100$ М; $K_{a,\text{HA}_1} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ и $K_{a,\text{HA}_2} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Константа автопротолиза $K_W \ll K_{a,\text{HA}_1}$ и K_{a,HA_2} , следовательно,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}_1} \cdot c_1 + K_{a,\text{HA}_2} \cdot c_2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1} + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}} = 1,88 \cdot 10^{-3}; \text{pH} = 2,73$$

Буферные растворы. В растворе, содержащем сопряженную кислотно-основную пару, устанавливается равновесие:



Расчет pH буферных растворов проводят по формуле:

$$\text{pH} = pK_a + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}} \quad (2.31)$$

Каждый буферный раствор характеризуется буферной емкостью (π). Она определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или основания, которые нужно добавить, чтобы изменить рН 1 л буферного раствора на единицу:

$$\pi = \frac{dc_{\text{кисл}}}{d\text{pH}} \quad \text{и} \quad \pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{d\text{pH}} \quad (2.32)$$

Буферную емкость можно также рассчитать по следующим формулам:

$$\pi = 2,3 \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}} \quad (2.33)$$

$$\pi = 2,3[\text{H}^+] \frac{K_a \cdot c_{\text{буф}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2}, \quad (2.34)$$

где $c_{\text{буф}} = c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}$.

Пример 10. Определите отношение между количествами ацетата натрия и уксусной кислоты, необходимое для приготовления водного ацетатно-буферного раствора с рН 6,00? $\text{p}K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$.

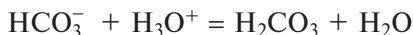
Решение. По формуле (2.31)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \\ \lg \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} &= 6,00 - 4,76 = 1,24 \\ \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} &= 17,38 \end{aligned}$$

На каждый моль уксусной кислоты следует взять 17,38 моль ацетата натрия.

Пример 11. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 20,0 мл 0,0500 М раствора HCl и 20,0 мл 0,1000 М раствора NaHCO_3 ; для H_2CO_3 $\text{p}K_{a,1} = 6,35$, $\text{p}K_{a,2} = 10,32$.

Решение. После смешивания в результате реакции



получаем буферный раствор $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$ с концентрацией $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,0250$ М и $[\text{HCO}_3^-] = 0,0250$ М; общий объем раствора 40,0 мл. Отсюда

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,1} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{p}K_{a,1} = 6,35$$

Пример 12. Какой состав карбонатного буферного раствора способен обеспечить постоянство pH $10,00 \pm 0,05$ при добавлении к 200,0 мл этого раствора 0,0050 моль сильного основания или кислоты? Для H_2CO_3 $pK_{a,1} = 6,35$, $pK_{a,2} = 10,32$.

Решение. Так как к 200,0 мл было добавлено $5 \cdot 10^{-3}$ моль, то к 1000,0 мл нужно добавить $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль. По формуле (2.32)

$$\pi = \frac{\Delta c}{\Delta \text{pH}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,5$$

Используя формулу (2.34) и считая, что при pH 10,00 буферный раствор имеет состав $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, рассчитаем $c_{\text{буф}}$:

$$\pi = 2,3 \frac{K_{a,2} \cdot c_{\text{буф}} \cdot [\text{H}^+]}{(K_{a,2} + [\text{H}^+])^2}$$

$$c_{\text{буф}} = (K_{a,2} + [\text{H}^+])^2 \frac{\pi}{2,3 \cdot K_{a,2} \cdot [\text{H}^+]} = \frac{0,5(4,8 \cdot 10^{-11} + 10^{-10})^2}{2,3 \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-10}} = 0,9920 \text{ М}$$

По формуле (2.31)

$$\text{pH} = pK_{a,2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \text{pH} - pK_{a,2} = 10 - 10,32 = -0,32$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 0,4786$$

Отсюда $[\text{HCO}_3^-] = 0,6709 \text{ М}$ и $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,9920 - 0,6709 = 0,3211 \text{ М}$

Пример 13. Рассчитайте интервал изменения pH буферного раствора 0,4000 М по NaHCO_3 и 0,5000 М по Na_2CO_3 , если к 100,0 мл этого раствора добавили: а) 10,00 ммоль HCl ; б) 40,00 ммоль NaOH .

Решение. а) Рассчитаем $c_{\text{HCl}} = \frac{0,0100}{0,10} = 0,1000 \text{ М}$

По формуле (2.33)

$$\pi = 2,3 \frac{c_{\text{HCO}_3^-} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{CO}_3^{2-}}} = 2,3 \frac{0,4000 \cdot 0,5000}{0,4000 + 0,5000} = 0,51$$

Используя формулу (2.32), рассчитаем ΔpH :

$$\Delta \text{pH} = \frac{\Delta c}{\pi} = \frac{0,10}{0,51} = 0,196 = 0,20$$

Эту задачу можно решить, не прибегая к расчету буферной емкости. В исходном растворе значение pH равно:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,32 + \lg \frac{0,5000}{0,4000} = 10,42$$

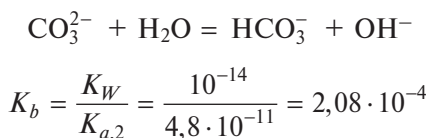
После добавления 0,1000 М HCl концентрация $[\text{HCO}_3^-] = 0,5000 \text{ М}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,4000 \text{ М}$, следовательно,

$$\text{pH} = 10,32 + \lg \frac{0,4000}{0,5000} = 10,22$$

Отсюда $\Delta \text{pH} = 0,20$.

б) Рассчитаем $c_{\text{NaOH}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-1}} = 0,4000 \text{ М}$

После добавления 0,4000 М NaOH весь NaHCO_3 переходит в Na_2CO_3 и общая концентрация Na_2CO_3 в растворе равна 0,9000 М. В растворе устанавливается равновесие:



Оценим степень диссоциации:

$$\alpha, \% = \sqrt{\frac{2,08 \cdot 10^{-4}}{0,9}} \cdot 100 = 1,52\%$$

Так как $\alpha < 5\%$, pH раствора вычисляем по формуле (2.22):

$$\text{pH} = \text{p}K_W - \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \text{p}c_B) = 14,00 - \frac{1}{2} (3,68 + 0,046) = 12,14$$

В исходном растворе $\text{pH} = 10,42$, следовательно:

$$\Delta \text{pH} = 12,14 - 10,42 = 1,72$$

Задачи

1. Рассчитайте pH $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ дегазированного водного раствора уксусной кислоты. *Ответ:* pH 6,00.

2. Рассчитайте pH 0,1000 М водного раствора Na_2CrO_4 . *Ответ:* pH 9,75.

3. Рассчитайте pH 0,1000 М водного раствора Na_2TeO_3 . *Ответ:* pH 10,37.

4. Рассчитайте pH 0,0250 М водного раствора диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. *Ответ:* pH 11,69.

5. Рассчитайте pH 0,1000 М водного раствора тиомочевины $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.
Ответ: pH 7,52.

6. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора триэаноламина $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$. *Ответ:* pH 9,88.

7. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора гуанидина $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH}$.
Ответ: pH 11,99.

8. Рассчитайте pH 0,0500 М водного раствора хлорида анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$. *Ответ:* pH 2,97.

9. Рассчитайте pH 0,1000 М водного раствора тиоциановой кислоты.
Ответ: pH 1,17.

10. Рассчитайте pH водного раствора галловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$ с общей концентрацией: а) 0,0500 М; б) $1,0 \cdot 10^{-4}$ М; в) $2,0 \cdot 10^{-7}$ М. *Ответ:* pH а) 2,85; б) 4,33; в) 6,62.

11. Рассчитайте pH водного раствора: а) 0,1000 М триметиламина; б) 0,1000 М хлорида триметиламмония; в) $5,0 \cdot 10^{-5}$ М хлорида триметиламмония. *Ответ:* pH а) 11,41; б) 5,41; в) 6,88.

12. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего в 500 мл 4,1 г ацетата натрия. *Ответ:* pH 8,88.

13. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием равных объемов 0,1000 М раствора малоновой кислоты $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ и 0,2000 М раствора NaOH . *Ответ:* pH 9,19.

14. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего 0,0500 М ацетата пиридиния. *Ответ:* pH 4,97.

15. Рассчитайте pH водного раствора с 0,0100 М концентрацией растворенного вещества: а) фосфорной кислоты; б) дигидрофосфата натрия; в) гидрофосфата натрия; г) тринатрийфосфата. *Ответ:* а) pH 2,26; б) pH 4,79; в) pH 9,52; г) pH 11,86.

16. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего 0,0010 М HCl и 0,100 М бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. *Ответ:* pH 2,45.

17. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего 0,0010 М HCl и 0,1000 М малеиновую кислоту $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$. *Ответ:* pH 1,53.

18. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего $1,0 \cdot 10^{-4}$ М HCl и 0,1000 М уксусную кислоту. *Ответ:* pH 2,86.

19. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора хлорида этиламмония.
Ответ: pH 6,39.

20. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора сульфата уротропина $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]_2\text{SO}_4$. *Ответ:* pH 3,41.

21. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты в лимонном соке с pH 2,0, считая, что кислотность его определяется только лимонной кислотой. *Ответ:* 0,1451 М.

22. Напишите кислотно-основную реакцию аминоксилата натрия $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa})$ в этилендиамина $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ и рассчитайте pH его 0,0100 М раствора. $K_b = 1,37 \cdot 10^{-6}$. *Ответ:* pH 11,37.

23. Напишите кислотно-основную реакцию хлорной кислоты в этаноле и рассчитайте pH 0,0010 М этанольного раствора HClO_4 после добавления к нему этилата натрия с 2,0%-м избытком. *Ответ:* pH 14,30.

24. Сколько миллиграммов твердого ацетата натрия необходимо добавить к 100 мл безводной уксусной кислоты, чтобы pH полученного раствора составил 11,00? *Ответ:* 2,9 мг.

25. Сколько миллиграммов твердого хлорида аммония необходимо добавить к 500 мл жидкого аммиака, чтобы pH полученного раствора составил 3,00? *Ответ:* 26,8 мг.

26. Напишите кислотно-основную реакцию хлорида анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ в *n*-бутаноле и рассчитайте pH его 0,0100 М раствора. *Ответ:* pH 2,93.

27. Напишите кислотно-основную реакцию мочевины в безводной муравьиной кислоте и рассчитайте pH 0,0100 М раствора. *Ответ:* pH 4,64.

28. Рассчитайте интервал изменения pH 0,2000 М водного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при добавлении к 250,0 мл его: а) 100,0 ммоль HCl ; б) 50,0 ммоль NaOH . *Ответ:* а) $\Delta\text{pH} = 4,53$; б) $\Delta\text{pH} = 0,48$.

29. Рассчитайте состав и буферную емкость аммиачного буферного раствора, способного обеспечить постоянство pH $9,25 \pm 0,05$ при добавлении к 500,0 мл его 25,0 ммоль NaOH или HCl . *Ответ:* $c_{\text{NH}_3} = 0,87 \text{ М}$; $c_{\text{NH}_4^+} = 0,87 \text{ М}$; $\pi = 1$.

30. Рассчитайте состав и буферную емкость ацетатного буферного раствора, способного обеспечить постоянство pH $5,00 \pm 0,05$ при добавлении к 250,0 мл его 10,0 ммоль HCl или KOH . *Ответ:* $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,55 \text{ М}$; $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,95 \text{ М}$; $\pi = 0,8$.

31. Рассчитайте буферную емкость и интервал изменения pH буферного раствора, содержащего 0,0500 М CH_3COOH и 0,0500 М CH_3COONa , если к 200,0 мл его добавили: а) 2,5 ммоль HCl ; б) 10,00 ммоль HCl . *Ответ:* $\pi = 5,76 \cdot 10^{-2}$; а) $\Delta\text{pH} = 0,21$; б) $\Delta\text{pH} = 1,88$.

32. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора тетрабората натрия.
Ответ: pH 9,15.

33. Сколько граммов твердого гидроксида натрия необходимо добавить к 100 мл 0,1000 М раствора NH_4Cl , чтобы полученный раствор имел pH 9,75. Чему равна буферная емкость этого раствора? *Ответ:* $m_{\text{NaOH}} = 0,3056$ г, $\pi = 0,042$.

34. Рассчитайте pH и степень диссоциации: а) в 0,1000 М растворе CH_3COOH ; б) если к 100 мл этого раствора добавить 30,0 мл 0,1500 М раствора CH_3COONa . *Ответ:* а) pH 2,88; $\alpha = 1,32\%$; б) pH 4,41; $\alpha = 0,05\%$.

35. Рассчитайте pH раствора, полученного при смешивании 210,0 мл 0,1000 М раствора Na_2CO_3 и а) 90,0 мл 0,1000 М HCl ; б) 300,0 мл 0,1000 М HCl . *Ответ:* а) pH 10,44; б) pH 6,48.

36. Рассчитайте pH раствора, полученного при смешивании 30,0 мл 0,1000 М раствора KH_2PO_4 и а) 25,0 мл 0,2000 М KOH ; б) 10,0 мл 0,0200 М KOH . *Ответ:* а) pH 12,60; б) pH 6,06.

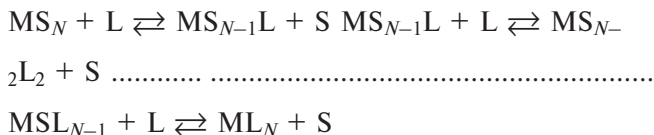
Вопросы

1. Какие соединения являются в водном растворе кислотами, а какие — основаниями с точки зрения протолитической теории Бренстеда—Лоури: HClO_4 , NH_3 , CO_3^{2-} , HS^- , H_2CO_3 , NH_4^+ , S^{2-} , HCOO^- , CH_3COOH , H_2F_2 , H_2PO_4^- ?
2. Что такое амфолит? Укажите, какие из приведенных соединений являются амфолитами: NH_4^+ , HCO_3^- , HF_2^- , CH_3NH_2 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$.
3. Дайте определение кислотно-основной реакции и сопряженной кислотно-основной пары.
4. Чем характеризуется сила кислоты и основания?
5. Как классифицируются растворители по своей способности принимать или отдавать протоны?
6. Какая реакция называется реакцией автопротолиза?
7. Напишите реакции автопротолиза безводных азотной и уксусной кислот, жидкого аммиака, этилендиамина, *n*-бутанола.
8. Какая связь между константой кислотности и константой основности сопряженной пары кислота—основание и константой автопротолиза растворителя?
9. От каких факторов зависит поведение кислот и оснований в неводных растворителях?

10. Как влияет диэлектрическая проницаемость растворителя на константы диссоциации кислот и оснований?
11. Назовите самые сильные кислоту и основание в воде, жидком аммиаке, безводной серной кислоте, этаноле.
12. В каком из растворителей HNO_3 ($pK_{\text{SH}} = 2,6$), H_2SO_4 ($pK_{\text{SH}} = 3,6$), CH_3COOH ($pK_{\text{SH}} = 14,4$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($pK_{\text{SH}} = 19,0$) при одинаковой концентрации ионов лиония pSH_2^+ , равной 7,0, среда будет нейтральной, кислой или щелочной?
13. Что такое нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя? Какой эффект наблюдается в протофильных растворителях?
14. Почему в апротонных растворителях нивелирующий эффект отсутствует?
15. Как готовят буферные растворы? Чем определяется буферное действие этого раствора?
16. Дайте определение буферной емкости. Какие факторы влияют на буферную емкость?
17. В каком интервале pH наблюдается действие буферного раствора?
18. Как изменяется pH буферного раствора при разбавлении?
19. Чем объясняется буферное действие амфолитов?
20. При каком значении pH буферная емкость раствора максимальна?

2.3. Равновесие реакций комплексообразования

Ионы металлов в растворе всегда сольватированы, поэтому образование комплексов следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя (воды)/(S) во внутренней координационной сфере сольватного (гидратного) комплекса на молекулы или ионы лиганда (L):



В разбавленных растворах активность растворителя практически постоянна, не всегда известно число молекул растворителя, сольватирующего ион, поэтому реакции комплексообразования обычно записывают в следующем виде:



.....



Такие равновесия образования комплексов называют ступенчатыми и характеризуют *термодинамическими ступенчатыми константами устойчивости* комплексных соединений:

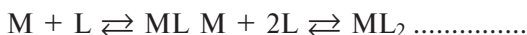
$$K_1^0 = a_{ML} / (a_M a_L)$$

$$K_2^0 = a_{ML_2} / (a_{ML} a_L)$$

.....

$$K_N^0 = a_{ML_N} / (a_{ML_{N-1}} a_L) \quad (2.35)$$

Реакции комплексообразования можно описать также суммарными равновесиями:



.....



и охарактеризовать соответствующими *суммарными (общими) константами устойчивости* комплексных соединений:

β

$$\beta_1^0 = K_1^0 = a_{ML} / (a_M a_L)$$

$$\beta_2^0 = K_1^0 K_2^0 = a_{ML_2} / (a_M a_L^2)$$

.....

$$\beta_N^0 = K_1^0 K_2^0 \dots K_N^0 = a_{ML_N} / (a_M a_L^N) \quad (2.36)$$

Если ионная сила раствора отлична от нуля, используют соответствующие *реальные константы устойчивости* комплексных соединений:

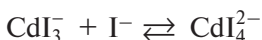
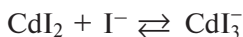
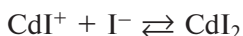
$$K_i = [ML_i] / [ML_{i-1}][L] = K_i^0 \gamma_{ML_{i-1}} \gamma_L / \gamma_{ML_i} \quad (2.37)$$

$$\beta_i = [ML_i] / [M][L]^i = \beta_i^0 \gamma_M \gamma_L^i / \gamma_{ML_i} \quad (2.38)$$

Зная константы устойчивости комплексных соединений и равновесные концентрации свободного лиганда, можно рассчитать мольную долю (*степень образования*) иона металла и любого комплексного соединения в растворе:

$$\begin{aligned} \alpha_M &= [M] / c_M = [M] / ([M] + [ML_1] + [ML_2] + \dots + [ML_N]) = \\ &= 1 / (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N) \end{aligned}$$

Решение. В растворе, содержащем ионы кадмия и иодид-ионы, устанавливаются следующие равновесия:



Рассчитаем мольные доли всех частиц, присутствующих в растворе, принимая, что $[\text{I}^-] = c_1 = 2,0 \text{ М}$, поскольку $c_1 \gg c_{\text{Cd}}$:

$$\alpha_0 = [\text{Cd}]/c_{\text{Cd}} = 1/(1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4) =$$

$$= 1/(1 + 1,91 \cdot 10^2 \cdot 2 + 2,69 \cdot 10^3 \cdot 4 + 3,09 \cdot 10^4 \cdot 8 + 2,57 \cdot 10^5 \cdot 16) = 2,3 \cdot 10^{-7}$$

$$\alpha_1 = [\text{CdI}^+]/c_{\text{Cd}} = \beta_1[\text{I}^-]\alpha_0 = 1,91 \cdot 10^2 \cdot 2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7} = 8,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_2 = [\text{CdI}_2]/c_{\text{Cd}} = \beta_2[\text{I}^-]^2\alpha_0 = 2,69 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_3 = [\text{CdI}_3^-]/c_{\text{Cd}} = \beta_3[\text{I}^-]^3\alpha_0 = 3,09 \cdot 10^4 \cdot 8 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7} = 5,7 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha_4 = [\text{CdI}_4^{2-}]/c_{\text{Cd}} = \beta_4[\text{I}^-]^4\alpha_0 = 2,57 \cdot 10^5 \cdot 16 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7} = 94,6 \cdot 10^{-2}$$

Таким образом, в растворе преобладает комплекс CdI_4^{2-} .

Используя уравнение материального баланса, а также степень образования, можно рассчитать *равновесные концентрации* любых частиц в растворах комплексных соединений. Для упрощения расчетов принимают ряд допущений:

1) равновесная концентрация свободного лиганда равна его исходной концентрации, если лиганд находится в большом избытке по отношению к иону металла;

2) при избыточной концентрации иона металла можно считать, что доминирует монолигандный комплекс;

3) в разбавленных растворах малоустойчивых комплексных соединений при отсутствии больших концентраций лиганда маловероятно присоединение более чем одного или двух лигандов.

Пример 3. Рассчитайте равновесную концентрацию комплекса $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ в $0,0200 \text{ М}$ растворе нитрата свинца в присутствии $1,00 \text{ М}$ NaOH ($\beta_1 = 7,94 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 6,31 \cdot 10^{10}$; $\beta_3 = 2,00 \cdot 10^{11}$).

Решение. Уравнение материального баланса для раствора, содержащего ионы $\text{Pb}(\text{II})$ и OH^- , имеет вид:

$$c_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-]$$

Преобразуем это уравнение таким образом, чтобы в нем неизвестной осталась только искомая величина $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$. Для этого выразим концентрации всех других частиц, используя константы устойчивости β_1 , β_2 , β_3 :

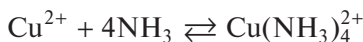
$$c_{\text{Pb}} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{\beta_2[\text{OH}^-]^2} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]\beta_1}{\beta_2[\text{OH}^-]} + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2][\text{OH}^-]\beta_3}{\beta_2} =$$

$$= [\text{Pb}(\text{OH})_2] \left(\frac{1}{\beta_2[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_1}{\beta_2[\text{OH}^-]} + 1 + \frac{[\text{OH}^-]\beta_3}{\beta_2} \right)$$

$$[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 0,0200 / \left(\frac{1}{6,31 \cdot 10^{10}} + \frac{7,94 \cdot 10^6}{6,31 \cdot 10^{10}} + 1 + \frac{2,00 \cdot 10^{11}}{6,31 \cdot 10^{10}} \right) = 4,80 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Пример 4. Рассчитайте равновесную концентрацию иона $\text{Cu}(\text{II})$ в растворе, 1 л которого содержит 0,1000 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 2,0 моль аммиака.

Решение. При столь значительном избытке лиганда (аммиака) все ионы меди связываются в комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Равновесие образования этого комплекса можно описать суммарным уравнением:



Равновесие характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1,1 \cdot 10^{12}$$

В указанных условиях можно принять, что $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = c_{\text{Cu}} = 0,1000 \text{ М}$; тогда:

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - 4c_{\text{Cu}} = 2,0 - 4 \cdot 0,1000 = 1,160 \text{ М}$$

Равновесную концентрацию ионов меди рассчитывают по формуле:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cu}}}{\beta_4(c_{\text{NH}_3} - 4c_{\text{Cu}})^4} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ М}$$

Пример 5. Сколько молей NH_4SCN необходимо ввести в 1 л $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, чтобы снизить концентрацию ионов ртути(II) до $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ М}$ за счет образования комплексных ионов $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ ($\beta_4 = 5,90 \cdot 10^{19}$)?

Решение. Реакция образования комплекса $\text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^- = \text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ характеризуется константой его устойчивости:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4} = 5,9 \cdot 10^{19}$$

Отсюда:

$$[\text{SCN}^-] = \sqrt[4]{\frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}]\beta_4}} = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-11} \cdot 5,9 \cdot 10^{19}}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$c_{\text{SCN}} = [\text{SCN}^-] + 4[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 5,4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Пример 6. Рассчитайте максимальное значение pH, при котором в 0,0200 М растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 99,0% кадмия находится в виде аквакомплекса, а 1,0% — в виде гидроксокомплекса $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ($\lg \beta_1 = 4,3$).

Решение. Составим уравнение материального баланса:

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}]^2 + [\text{CdOH}^+]$$

Из условия задачи известно, что $[\text{Cd}]^2 = 0,200 \cdot 0,99 = 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, а $[\text{CdOH}^+] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Константа устойчивости присутствующего в растворе гидроксокомплекса кадмия:

$$\beta_1 = \frac{[\text{CdOH}^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]} = 1,99 \cdot 10^4$$

Отсюда:

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{CdOH}^+]}{\beta_1[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{1,99 \cdot 10^4 \cdot 1,98 \cdot 10^{-2}} = 5,1 \cdot 10^{-7}$$

$$\lg [\text{OH}^-] = -6,30 \quad \text{pH} = 7,70$$

При протекании конкурирующих реакций с участием иона металла или лиганда устойчивость комплекса характеризуют *условными* константами устойчивости (в этих случаях обычно используют общие константы):

$$\beta'_i = [\text{ML}_i]/c'_M(c'_L)^i = \beta_i \alpha_M (\alpha_L)^i = \beta_i^0 \alpha_M \alpha_L^i \frac{\gamma_M \gamma_L^i}{\gamma_{\text{ML}_i}}, \quad (2.41)$$

где c'_M и c'_L — общие концентрации всех форм металла и лиганда, не связанных в комплекс ML_i .

Наиболее распространенные конкурирующие реакции, в которых может участвовать лиганд, — кислотно-основные (протонизации); ион металла может участвовать в реакциях образования комплексов с другими лигандами (X), присутствующими в системе. Следовательно, условные константы устойчивости комплексов зависят от pH и состава раствора. Если в условиях задач не приведены данные для расчета ионной силы раствора, принимают $\beta^0 \approx \beta$ и рассчитывают только мольные доли.

Мольные доли (α -коэффициенты) вычисляют так:

$$\alpha_M = [\text{M}]/c'_M = \frac{1}{\sum_0^q \beta_q [\text{X}]^q} \quad (2.42)$$

$$\alpha_1 = \frac{[L]}{c'_L} = \frac{K_{a,1}K_{a,2} \dots K_{a,n}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1}K_{a,1} + \dots + [H^+]K_{a,1}K_{a,2} \dots K_{a,n-1} + K_{a,1}K_{a,2} \dots K_{a,n}} \quad (2.43)$$

Пример 7. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса магния с ЭДТА (MgY^{2-}) при pH 5,00, если константа устойчивости его равна $4,90 \cdot 10^8$, а $K_{a,1}$, $K_{a,2}$, $K_{a,3}$, $K_{a,4}$ — константы кислотности ЭДТА равны $1,0 \cdot 10^{-2}$; $2,1 \cdot 10^{-3}$; $6,9 \cdot 10^{-7}$; $5,5 \cdot 10^{-11}$ соответственно.

Решение. Для расчета условной константы устойчивости комплексоната магния при pH 5,0 необходимо учесть протекание конкурирующей реакции протонизации лиганда. Для этого вычислим мольную долю α_Y при pH 5,00 по формуле (2.43):

$$\alpha_Y = 3,5 \cdot 10^{-7}$$

Условная константа устойчивости MgY^{2-} связана с табличной константой устойчивости следующим образом:

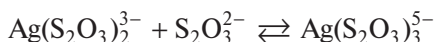
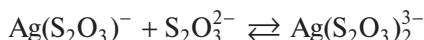
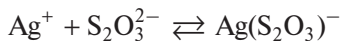
$$\beta' = [MgY^{2-}]/[MgY^{2+}]c'_Y = 4,9 \cdot 10^8 \alpha_{Y-4}$$

Следовательно, условная константа устойчивости MgY^{2-} при pH 5,0 равна:

$$\beta' = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 3,5 \cdot 10^{-7} = 1,7 \cdot 10^2$$

Пример 8. Расчитайте условную константу устойчивости $Ag(CN)_2^-$ в присутствии $0,0030 \text{ M } N_2S_2O_3$ ($\beta_{Ag(CN)_2^-} = 7,08 \cdot 10^{19}$, $\beta_{Ag(S_2O_3)^-} = 6,61 \cdot 10^8$, $\beta_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = 2,88 \cdot 10^{13}$, $\beta_{Ag(S_2O_3)_3^{5-}} = 1,41 \cdot 10^{14}$).

Решение. Для расчета условной константы устойчивости $Ag(CN)_2^-$ в данном случае следует учитывать протекание конкурирующей реакции образования комплекса $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ по следующим стадиям:



Составим уравнение материального баланса:

$$c'_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(S_2O_3)^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] + [Ag(S_2O_3)_3^{5-}].$$

Рассчитаем мольную долю иона серебра (α_{Ag^+}) в растворе $Na_2S_2O_3$, принимая, что $[S_2O_3^{2-}] = c(S_2O_3^{2-}) = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

$$\alpha_{\text{Ag}}^+ = [\text{Ag}^+]/c_{\text{Ag}} = 1/(1 + \beta_1[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + \beta_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 + \beta_3[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3) =$$

$$= 1/(6,61 \cdot 10^8 \cdot 3 \cdot 10^{-3} + 2,88 \cdot 10^{13} \cdot 9 \cdot 10^{-6} + 1,41 \cdot 10^{14} \cdot 27 \cdot 10^{-9}) = 3,8 \cdot 10^{-9}$$

Поскольку $\beta'_{\text{Ag}(\text{CN})_2} = \beta'_{\text{Ag}(\text{CN})_2} \alpha_{\text{Ag}^+}$, то получим:

$$\beta'_{\text{Ag}(\text{CN})_2} = 7,08 \cdot 10^{19} \cdot 3,8 \cdot 10^{-9} = 2,7 \cdot 10^{11}$$

Задачи

1. Рассчитайте условную константу устойчивости $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ при pH 6,00. *Ответ:* 0,62.

2. Рассчитайте условную константу устойчивости HgBr_4^{2-} в присутствии 0,0010 М KCl. *Ответ:* $2,6 \cdot 10^{14}$.

3. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната кадмия в 0,0100 М растворе KCN. *Ответ:* $2,8 \cdot 10^7$.

4. Рассчитайте равновесную концентрацию Hg(II) в 0,0100 М растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии 0,0800 М KI. *Ответ:* $2,0 \cdot 10^{-28}$ М.

5. Рассчитайте равновесную концентрацию Ag(I) в растворе, содержащем 0,1000 М $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и 0,50 М NH_3 . *Ответ:* $2,5 \cdot 10^{-8}$ М.

6. Рассчитайте равновесную концентрацию Ni(II) в 0,6000 М растворе $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, к которому добавили равный объем 0,0050 М раствора цианида калия; $\lg \beta_4 = 31$. *Ответ:* $1,2 \cdot 10^{-29}$ М.

7. Рассчитайте равновесные концентрации $\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$ и Co(II) в растворе, содержащем 25,96 г/л хлорида кобальта и 2,8 М аммиака. Мол. масса $\text{CoCl}_2 = 129,84$. *Ответ:* 0,1935; $2,7 \cdot 10^{-8}$ М.

8. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)$ в 0,0100 М растворе нитрата кадмия в присутствии 0,50 М оксалата натрия. *Ответ:* $4,2 \cdot 10^{-4}$ М.

9. Рассчитайте равновесные концентрации Ag(I), AgNH_3^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и NH_3 в растворе, содержащем 0,0500 М $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. *Ответ:* $1,1 \cdot 10^{-4}$; $1,9 \cdot 10^{-3}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$; $3,0 \cdot 10^{-3}$ М соответственно.

10. Рассчитайте равновесные концентрации Fe(II), FeCl^+ , FeCl_2 , Cl^- , получившиеся после растворения в 10,00 мл 2,0 М соляной кислоты 0,1270 г хлорида железа. Мол. масса $\text{FeCl}_3 = 126,75$. *Ответ:* $6,2 \cdot 10^{-3}$; $2,9 \cdot 10^{-2}$; $6,5 \cdot 10^{-2}$; 2,0 М соответственно.

11. Рассчитайте концентрацию не связанного в комплекс иона алюминия в растворе, полученном при смешивании 25,0 мл 0,0500 М хлорида алюминия и 25,0 мл 0,50 М раствора NaOH. *Ответ:* $4,9 \cdot 10^{-26}$.

12. Рассчитайте степени образования $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в растворе с равновесной концентрацией аммиака 0,10 М. *Ответ:* 9,7%; 90,1%.

13. Рассчитайте степень образования $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ в растворе, образовавшемся при прибавлении к 0,0010 М раствору кадмия(II) равного объема 0,20 М цианида калия. *Ответ:* 99,4%.

14. Сколько молей NaF нужно ввести в 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора LaCl_3 при pH 3,00, чтобы понизить концентрацию La(III) до $1,0 \cdot 10^{-6}$ М за счет образования комплекса LaF^{2+} ? $K_{a,\text{HF}} = 6,8 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* 0,068 моль.

15. Сколько граммов NaOH необходимо для образования $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ из 50,0 мл 0,8 М ZnCl_2 , если концентрация Zn^{2+} в конечном растворе не превышает $1,0 \cdot 10^{-13}$ М? Мол. масса NaOH — 39,98. *Ответ:* 7,14 г.

16. Сколько миллилитров 2,0 М раствора NH_3 необходимо добавить к 200,0 мл 0,5000 М раствора AgNO_3 , чтобы концентрация ионов серебра понизилась до $1,0 \cdot 10^{-5}$ М? *Ответ:* 11,76 мл.

17. Сколько молей KOH необходимо добавить к 1 л 0,0560 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, чтобы равновесная концентрация ионов Pb(II) понизилась до $3,5 \cdot 10^{-5}$ М за счет образования $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$? *Ответ:* 0,17 моль.

18. В 0,50 М растворе KBr содержится 0,0100 М PbBr_4^{2-} . Какую концентрацию иодид-иона надо создать в растворе, чтобы концентрация указанного комплексного соединения понизилась до $1,0 \cdot 10^{-4}$ М за счет образования комплекса PbI_4^{2-} ? *Ответ:* 0,74 М.

19. В 1,0 М растворе KSCN содержится 0,0100 М $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$. Сколько миллилитров 2 М раствора KCN надо добавить к 100,0 мл этого раствора, чтобы концентрация $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ понизилась до $1,0 \cdot 10^{-4}$ М за счет образования комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$? *Ответ:* 3,45 мл.

20. Рассчитайте pH, при котором в растворе, содержащем 0,0100 М FeCl_3 и 0,1000 М NaH_2PO_4 , 99% железа(III) находится в виде комплекса FeHPO_4^+ . *Ответ:* pH 1,55.

Вопросы

1. Назовите основные признаки комплексного соединения.
2. Что такое координационное число? Чем определяются максимальное и характеристическое координационные числа? Приведите примеры.

3. Чем определяется дентантность лиганда? Ответ поясните примерами.
4. На каких принципах может быть основана классификация комплексных соединений?
5. Назовите основные типы комплексных соединений. Приведите примеры.
6. Что такое ионный ассоциат? Приведите примеры.
7. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
8. Приведите примеры однородно- и смешаннолигандных комплексных соединений.
9. Что такое полиядерные комплексные соединения? Приведите примеры гомо- и гетерополиядерных комплексов.
10. Чем различаются ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений? Ответ поясните примером.
11. Напишите выражения для K_3^0 и β_3 и уравнения реакций образования соответствующих комплексов в системе железо(III)—фторид-ион.
12. Напишите выражения для K_4^0 и β_3 и уравнения реакций соответствующих равновесий при образовании комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$.
13. Назовите факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений. Ответ поясните примерами.
14. Какие комплексы относятся к лабильным, а какие — к инертным? Приведите примеры.
15. Что такое хелат? В чем проявляется хелатный эффект? Ответ поясните примерами.
16. Какие соединения называются внутрикомплексными? Приведите примеры.
17. Назовите основные факторы, определяющие реакционную способность органического реагента. Ответ поясните примерами.
18. Чем объясняется окраска комплексов ионов переходных металлов с неокрашенными лигандами?
19. Как можно повысить растворимость органических реагентов?
20. Какие группы металлов преимущественно взаимодействуют с кислород-, азот- и серосодержащими органическими реагентами? Приведите примеры.
21. Какие свойства комплексных соединений имеют наибольшие значения для обнаружения и разделения ионов?

22. Приведите примеры практического использования реакций комплексообразования для разделения катионов.
23. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов при определении ионов никеля, кобальта, меди, кадмия.
24. Приведите примеры использования комплексных соединений для определения элементов.

2.4. Окислительно-восстановительное равновесие

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала E обратной полуреакции $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ от активностей окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм и температуры выражается уравнением Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.44)$$

Если полуреакция протекает с изменением числа частиц окисленной и восстановленной форм: $mOx + ne = kRed$, то активности входят в уравнение Нернста в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^m}{a_{Red}^k}$$

Если в уравнение полуреакции входят ионы водорода, лиганд или какие-либо другие частицы, то их активность также следует включать в уравнение Нернста.

Величина *стандартного потенциала* $E_{Ox/Red}^0$ характеризует окислительно-восстановительную способность пары Ox/Red . Он равен равновесному потенциалу системы при активностях всех участвующих в полуреакции частиц, равных 1 М.

При подстановке численных значений констант (R и F) и переходе к десятичному логарифму при 25 °С уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.45)$$

При 20 °С предлогарифмический множитель в формуле (2.45) равен $0,058/n$.

Стандартный потенциал полуреакции, которую можно получить сочетанием двух и более промежуточных полуреакций, вычисляют по следующей формуле:

$$E_{\Sigma}^0 = \frac{\sum_i n_i E_i^0}{\sum_i n_i}, \quad (2.46)$$

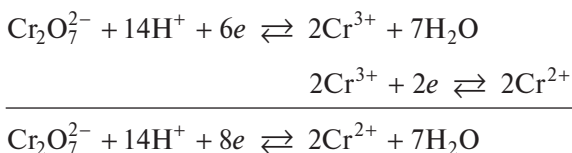
где E_{Σ}^0 — стандартный потенциал суммарной полуреакции; E_i^0 — стандартный потенциал промежуточной полуреакции; n_i — число электронов, участвующих в промежуточной полуреакции.

Пример 1. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из стандартных потенциалов $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ В}$ и $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,41 \text{ В}$.

Решение. Полуреакцию, потенциал которой требуется рассчитать, можно представить в виде суммы двух полуреакций:



поэтому стандартный потенциал этой полуреакции находим по формуле (2.46):

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{2+}}^0 = \frac{2E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0}{8} = 0,895 \text{ В}$$

Величина стандартного потенциала зависит от формы существования компонентов полуреакции. Окисленная и восстановленная формы могут вступать в кислотно-основные реакции, образовывать комплексы или малорастворимые соединения. Рассмотрим случай, когда окисленная форма образует комплекс OxL_m , причем $c_{\text{L}} \gg c_{\text{Ox}}$. Из выражения для константы устойчивости комплекса

$$\beta_m = \frac{a_{\text{OxL}_m}}{a_{\text{Ox}} a_{\text{L}}^m}$$

получим

$$a_{\text{Ox}} = \frac{a_{\text{OxL}_m}}{\beta_m a_{\text{L}}^m}$$

Подставим выражение для a_{Ox} в уравнение Нернста (2.45):

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{OxL}_m}}{a_{\text{Red}} \beta_m a_{\text{L}}^m}$$

При условии, что активности всех компонентов системы равны 1 М, получаем:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \beta_m \quad (2.47)$$

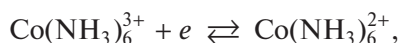
Если в комплекс связана восстановленная форма, то несложно показать, что

$$E_{\text{Ox}/\text{RedL}_k}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_k \quad (2.48)$$

и если обе формы связаны в комплексы, то

$$E_{\text{OxL}_m/\text{RedL}_k}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta_k}{\beta_m} \quad (2.49)$$

Пример 2. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин: $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,81 \text{ В}$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \lg \beta_6 = 33,66$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} - \lg \beta_6 = 4,39$.

Решение. Стандартный потенциал рассчитываем по формуле (2.49), поскольку обе формы пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ связаны в комплексные соединения:

$$E_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}}^0 = 1,81 + 0,059 \lg \frac{2,45 \cdot 10^4}{4,57 \cdot 10^{33}} = 0,083 \text{ В}$$

Пример 3. Рассчитайте условную константу устойчивости при pH 5,00 комплексоната CuY^{2-} , исходя из величин стандартных потенциалов $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$ и $E_{\text{CuY}^{2-}/\text{Cu}}^0 = -0,218 \text{ В}$.

Решение. По условию задачи окисленная форма образует комплексное соединение, поэтому для расчета константы устойчивости воспользуемся уравнением (2.47):

$$-0,218 = 0,337 - \frac{0,059}{2} \lg \beta_{\text{CuY}^{2-}}$$

откуда $\beta_{\text{CuY}^{2-}} = 6,5 \cdot 10^{18}$. По таблице XII (см. Приложение) находим величину мольной доли Y^{4-} при pH 5,00 — $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 3,5 \cdot 10^{-7}$ и рассчитываем условную константу устойчивости:

$$\beta'_{\text{CuY}^{2-}} = 3,5 \cdot 10^{-7} \cdot 6,5 \cdot 10^{18} = 2,3 \cdot 10^{12}$$

Существенное влияние на величину стандартного потенциала оказывает также образование малорастворимого соединения. Пусть окисленная форма образует малорастворимое соединение OxA_m , тогда выражение для a_{Ox} запишется так:

$$a_{\text{Ox}} = \frac{K_{S, \text{OxA}}^0}{a_{\text{A}}^m}$$

Подставим это выражение в уравнение Нернста (2.45):

$$E_{\text{OxA}_m/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_S^0}{a_{\text{Red}} a_{\text{A}}^m}.$$

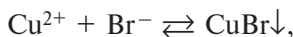
При $a_{\text{Red}} = a_{\text{A}} = 1$ получим уравнение для расчета стандартного потенциала пары OxA_m/Red :

$$E_{\text{OxA}_m/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_S^0 \quad (2.50)$$

Аналогично можно вывести формулу для расчета стандартного потенциала пары Ox/RedA_k :

$$E_{\text{Ox}/\text{RedA}_k} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg K_S^0 \quad (2.51)$$

Пример 4. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

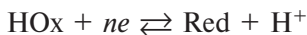


исходя из величин $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,153 \text{ В}$ и $K_{S, \text{CuBr}}^0 = 5,25 \cdot 10^{-9}$.

Решение. По условию задачи малорастворимое соединение образует восстановленная форма окислительно-восстановительной пары, следовательно, расчет стандартного потенциала проводим по формуле (2.51):

$$E_{\text{Ox}/\text{RedA}_k}^0 = 0,153 - 0,059 \lg 5,25 \cdot 10^{-9} = 0,642 \text{ В}$$

Если окисленная форма, восстановленная форма или обе формы одновременно принимают участие в кислотно-основных реакциях, то стандартные потенциалы рассчитывают, используя константы этих реакций. Так, для полуреакции



уравнение Нернста запишется следующим образом:

$$E_{\text{HOx}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_a^0 a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Red}}},$$

где a_{Ox} выражена из константы кислотности HOx :

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HOx}}}$$

Отсюда

$$E_{\text{HOx}/\text{Red}}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_a^0 \quad (2.52)$$

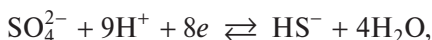
Подобным образом выводятся уравнения для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой протонируются восстановленная форма:

$$E_{\text{Ox/HRed}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg K_a^0 \quad (2.53)$$

и обе формы одновременно:

$$E_{\text{HOx/HRed}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_{a,\text{HOx}}^0}{K_{a,\text{HRed}}^0} \quad (2.54)$$

Пример 5. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



если известны $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}}^0 = 0,149$ В и $K_{a,\text{HS}^-}^0 = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Рассчитываем стандартный потенциал, используя уравнение (2.53), поскольку восстановленная форма находится в протонированном состоянии:

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-}^0 = 0,149 - \frac{0,059}{8} \lg 1,3 \cdot 10^{-13} = 0,244 \text{ В}$$

В реальных условиях окислительно-восстановительную способность пары характеризует величина формального (реального) потенциала $E^{0'}$. Он равен равновесному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 М, и известных концентрациях всех других веществ, присутствующих в системе.

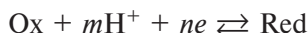
Из уравнения Нернста (2.45) легко показать, что формальный потенциал зависит от коэффициентов активности окисленной и восстановленной форм, то есть от ионной силы раствора:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E_{\text{Ox/Red}}^{0'} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}$$

Если влиянием ионной силы пренебречь, то формальный потенциал равен стандартному. На практике точность такого приближения, как правило, оказывается достаточной, и для расчетов вместо активностей используют равновесные концентрации.

Часто в окислительно-восстановительной полуреакции участвуют ионы водорода. Так, для полуреакции



уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} [\text{H}^+]^m, \quad (2.55)$$

а при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм 1 М получаем уравнение для расчета формального потенциала:

$$E_{\text{Ox}, m\text{H}^+/\text{Red}}^{0'} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH} \quad (2.56)$$

Пример 6. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции



в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $-0,30$ В, $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 = 1,20$ В.

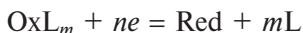
Решение. Из уравнения Нернста для потенциала водородного электрода

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = 0 - 0,059 \text{pH} = -0,30 \text{ В}$$

находим величину pH 5,00 раствора. Для расчета формального потенциала используем уравнение (2.56):

$$E_{\text{IO}_3^-, 6\text{H}^+/\text{I}_2}^{0'} = 1,20 - 0,059 \cdot \frac{6}{5} \cdot 5,00 = 0,846 \text{ В}$$

При связывании в комплекс окисленной формы для полуреакции



можно записать следующую формулу для равновесного потенциала:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}][L]^m}$$

Отсюда при $[\text{OxL}_m] = [\text{Red}] = 1$ М формальный потенциал определяется выражением:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{0'} = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[L]^m} \quad (2.57)$$

Аналогично получаем формулу для формального потенциала, если в комплекс связана восстановленная форма:

$$E_{\text{Ox}/\text{RedL}_k}^{0'} = E_{\text{Ox}/\text{RedL}_k}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[L]^k}{1}$$

Пример 7. Рассчитайте $E_{\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}/\text{Ag}}^0$ в 2 М растворе KCN, если

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}; \quad \beta_2 = 7,08 \cdot 10^{19}; \quad \beta_3 = 3,55 \cdot 10^{20}; \quad \beta_4 = 2,63 \cdot 10^{19}.$$

Решение. Стандартный потенциал $E_{\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}/\text{Ag}}^0$ рассчитываем по формуле (2.47), так как в комплекс связана окисленная форма:

$$E_{\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,059 \lg \beta_4 = 0,799 - 0,059 \lg 2,63 \cdot 10^{19} = -0,347 \text{ В}$$

Согласно формуле (2.57)

$$E_{\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{1}{[\text{CN}^-]^4} = -0,347 + 0,059 \lg \frac{1}{2^4} = -0,42 \text{ В}$$

Для полуреакции, в которой окисленная форма образует малорастворимое соединение $\text{Ox}A + ne = \text{Red} + A$, уравнение Нернста можно записать в виде:

$$E_{\text{Ox}A/\text{Red}} = E_{\text{Ox}A/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[A][\text{Red}]} \quad (2.58)$$

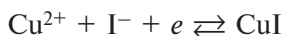
При равенстве концентрации восстановленной формы 1 М из этого выражения получают уравнение для расчета формального потенциала пары $\text{Ox}A/\text{Red}$:

$$E_{\text{Ox}A/\text{Red}}^{0'} = E_{\text{Ox}A/\text{Red}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg [A] \quad (2.59)$$

Подобным образом выводится уравнение для расчета формального потенциала пары $\text{Ox}/\text{Red}A$, где восстановленная форма образует малорастворимое соединение:

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}A}^{0'} = E_{\text{Ox}/\text{Red}A}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [A] \quad (2.60)$$

Пример 8. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции



в 2,0 М растворе иодида калия, исходя из величин $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,153 \text{ В}$ и $K_{\text{S}, \text{CuI}}^0 = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Решение. По условию задачи малорастворимое соединение образует восстановленная форма окислительно-восстановительной пары, поэтому расчет формального потенциала проводим по формулам (2.51) и (2.60):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{0'} = 0,153 - 0,059 \lg 1,1 \cdot 10^{-12} + 0,059 \lg 2,0 = 0,877 \text{ В}$$

Окислительно-восстановительная реакция является сочетанием двух полуреакций. Направление и глубина протекания реакции определяются величиной константы равновесия, которая связана с разностью стандартных потенциалов окислителя и восстановителя соотношением:

$$\lg K_{\text{равн}}^0 = \frac{n\Delta E^0}{0,059}, \quad (2.61)$$

где n — общее число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления (наименьшее общее кратное). Условную константу равновесия, определяющую направление и глубину окислительно-восстано-

вительной реакции в реальных условиях, рассчитывают через разность формальных потенциалов:

$$\lg K'_{\text{равн}} = \frac{n\Delta E^{0'}}{0,059} \quad (2.62)$$

Если величина $K_{\text{равн}} \geq 1$ (или $\Delta E > 0$), то реакция протекает слева направо, при $K_{\text{равн}} < 1$ (или $\Delta E < 0$) — в обратном направлении.

Пример 9. Вычислите равновесные концентрации ионов Fe(III), Fe(II), Mn(II) и MnO_4^- в растворе, полученном при смешивании 20,0 мл 0,100 М раствора KMnO_4 и 20,0 мл 0,100 М раствора FeSO_4 при pH, равном нулю. $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$.

Решение. Концентрации ионов после смешивания растворов равны:

$$c_{\text{KMnO}_4} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}; \quad c_{\text{FeSO}_4} = 5,0 \cdot 10^{-2}$$

Константа равновесия реакции, протекающей в растворе,



при pH 0 выражается через разность стандартных потенциалов полуреакций [см. уравнение (2.61)]:

$$\lg K_{\text{равн}}^0 = \frac{(1,51 - 0,771) \cdot 5}{0,059} = 62,6$$

Большая величина константы свидетельствует о том, что реакция идет практически до конца и, учитывая ее стехиометрию, можно считать, что

$$[\text{Mn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}; \quad [\text{Fe}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}; \quad [\text{MnO}_4^-] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Исходя из величины константы равновесия реакции

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot (5,0 \cdot 10^{-2})^5}{4,0 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5} = 4,0 \cdot 10^{62},$$

находим $[\text{Fe}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ М}$.

Пример 10. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами IO_3^- и I^- , используя условия примера 6. При каком значении pH реакция не протекает ($K \leq 1$)? $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,536 \text{ В}$.

Решение. Для расчета константы равновесия при заданных условиях воспользуемся формулой (2.62):

$$\lg K'_{\text{равн}} = \frac{5 \cdot (0,846 - 0,536)}{0,059} = 26,3$$

$$K = 1 \text{ при } E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0, \text{ т. е.}$$

$$1,20 - 0,059 \cdot \frac{6}{5} \cdot \text{pH} - 0,536 = 0$$

Отсюда находим $\text{pH } 9,38$, следовательно, реакция не проходит при $\text{pH} \geq 9,38$.

Окислительно-восстановительная реакция может протекать в электрохимической ячейке, которая состоит из двух электродов, опущенных в раствор электролита. На электродах протекает соответствующая полуреакция. Электрод, на котором происходит окисление, является анодом, а электрод, на котором происходит восстановление, — катодом.

Разность потенциалов катода (E_k) и анода (E_a) определяет электродвижущую силу (ЭДС) ячейки. Если $\text{ЭДС} = E_k - E_a > 0$, то окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно, и электрохимическая ячейка является гальваническим элементом. Если $\text{ЭДС} < 0$, то реакция протекает в ячейке только при подаче энергии от внешнего источника. Такая ячейка называется электролитической.

Схематически электрохимическую ячейку записывают слева направо: анод, граница раздела фаз (вертикальная черта), электролит (в скобках указывают концентрацию), солевой мостик (двойная вертикальная черта), электролит (в скобках указывают концентрацию), граница раздела фаз, катод.

Пример 11. Рассчитайте ЭДС электрохимической ячейки



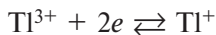
и укажите, является она гальваническим элементом или электролитической ячейкой. $E_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}}^0 = 0,361 \text{ В}$; $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{+}}^0 = 1,25 \text{ В}$.

Решение. Рассчитаем потенциалы катода и анода, используя уравнения (2.55) и (2.45) соответственно. На аноде:



$$E_a = 0,31 + 0,059 \lg \frac{0,25}{0,10} \cdot (0,001)^2 = 0,030 \text{ В}$$

На катоде:



$$E_k = 1,25 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,10}{0,05} = 1,26 \text{ В}$$

Рассчитаем ЭДС ячейки:

$$\text{ЭДС} = E_k - E_a = 1,26 - 0,03 = 1,23 \text{ В}$$

$\text{ЭДС} > 0$, следовательно, ячейка является гальваническим элементом. Значения стандартных и формальных потенциалов приведены в таблице XIII (см. Приложение).

Задачи

1. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$, исходя из стандартных потенциалов $E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0$ и $E_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}}^0$. *Ответ:* 0,346 В.

2. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$, исходя из величины стандартного потенциала пары Cu(II)/Cu(I) . *Ответ:* 0,859 В.

3. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2e = 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, зная величину стандартного потенциала пары Ag(I)/Ag . *Ответ:* 0,491 В.

4. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Al(OH)}_4^- + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$, исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$. *Ответ:* -2,309 В.

5. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{HgI}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{I}^-$, если стандартный потенциал полуреакции $\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$ равен $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,854$ В. *Ответ:* -0,036 В.

6. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, если стандартный потенциал полуреакции $2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ равен $E_{\text{NO}_2^-/\text{N}_2}^0 = 1,52$ В. *Ответ:* 1,457 В.

7. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2e + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, исходя из величины стандартного потенциала $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{AsO}_3$. *Ответ:* 0,681 В.

8. Рассчитайте произведение растворимости Ag_2CrO_4 , зная величину стандартного потенциала полуреакции $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$. *Ответ:* $1,17 \cdot 10^{-12}$.

9. Рассчитайте константу устойчивости комплекса Cd(CN)_4^{2-} , если известен стандартный потенциал полуреакции $\text{Cd(CN)}_4^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$. *Ответ:* $6,51 \cdot 10^{18}$.

10. Стандартный потенциал полуреакции $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ равен -0,826 В. Рассчитайте константу автопротолиза воды. *Ответ:* $1,0 \cdot 10^{-14}$.

11. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl}$ в 0,5 М растворе HCl , исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$. *Ответ:* 0,484 В.

12. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$ в 2,0 М растворе аммиака, исходя из стандартного потенциала пары Cu(II)/Cu(I) . *Ответ:* $-0,076$ В.

13. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при pH 1,00. *Ответ:* $0,052$ В.

14. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Cd(II) и Fe(II) после встряхивания 0,05 М раствора CdSO_4 с избытком железных опилок. $E_{\text{Fe(II)/Fe}}^0 = -0,44$ В. *Ответ:* $[\text{Cd}^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-3}$ М; $[\text{Fe}^{2+}] = 4,8 \cdot 10^{-2}$ М.

15. Рассчитайте константу равновесия и определите направление реакции $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_3^-$ при а) pH 0,6; б) pH 5,0. *Ответ:* а) 92,5, слева направо; б) $6,0 \cdot 10^{-10}$, справа налево.

16. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами BrO_3^- и Br^- при pH 2,0. Укажите фактор эквивалентности окислителя. $E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^0 = 1,52$ В; $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,09$ В. *Ответ:* $3,77 \cdot 10^{24}$; $f = 1/5$.

17. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и I^- при pH 2,0. Укажите фактор эквивалентности окислителя. $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33$ В; $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54$ В. *Ответ:* $7,24 \cdot 10^{51}$; $f = 1/6$.

18. Возможна ли реакция между H_2SeO_3 и Br^- -ионами в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $-0,02$ В? Ответ подтвердите расчетом. *Ответ:* невозможна, так как $\lg K' = -24,9$.

19. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами UO_2^{2+} и Cu(I) в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $+0,05$ В. При каком значении pH реакция не происходит ($K \leq 1$)? *Ответ:* $3,3 \cdot 10^9$; реакция не происходит при $\text{pH} \geq 1,53$.

20. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами VO_2^+ и Fe^{2+} в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $-0,10$ В. При каком значении pH реакция не происходит ($K \leq 1$)? *Ответ:* 3,10; реакция не происходит при $\text{pH} \geq 1,95$.

21. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента и константу равновесия протекающей в нем реакции: $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2(0,02 \text{ М}) \parallel \text{PbSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4(0,10 \text{ М}) \mid \text{Pb}$. *Ответ:* $0,487$ В; $6,3 \cdot 10^{14}$.

22. Рассчитайте ЭДС электрохимической ячейки:

а) $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3(0,01 \text{ М}), \text{NH}_3(0,50 \text{ М}) \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(0,10 \text{ М}) \mid \text{Hg}$;

б) $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4(2,0 \text{ М}) \parallel \text{AgCl}, \text{KCl}(0,10 \text{ М}) \mid \text{Ag}$;



$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0,52 \text{ В}; \quad K_{\text{S, CuI}}^0 = 1,1 \cdot 10^{-12};$$



и укажите, является она гальваническим элементом или электролитической ячейкой. *Ответ:* а) 0,028 В, гальванический элемент; б) –0,316 В, электролитическая ячейка; в) –0,077 В, электролитическая ячейка г) 0,452 В, гальванический элемент.

23. Рассчитайте константу диссоциации слабой кислоты НА, если ЭДС гальванического элемента $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ атм}) \mid \text{HA}(0,50 \text{ M}) \parallel \text{AgCl}, \text{NaCl}(1,0 \text{ M}) \mid \text{Ag}$ равна 0,568 В. *Ответ:* $4,72 \cdot 10^{-12}$.

Вопросы

1. Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.
2. Что такое обратимая окислительно-восстановительная система?
3. Что такое стандартный потенциал окислительно-восстановительной полуреакции?
4. Какие факторы влияют на величину стандартного потенциала?
5. Что такое реальный потенциал окислительно-восстановительной полуреакции?
6. Какие факторы влияют на величину реального потенциала?
7. Сформулируйте правила записи гальванического элемента.
8. Почему для оценки окислительно-восстановительного равновесия обычно используют значения потенциалов, а не констант равновесия?
9. Выведите формулу для расчета константы равновесия реакции окисления—восстановления.
10. Как определить направление реакции окисления—восстановления и полноту ее протекания?
11. Как ускорить медленные окислительно-восстановительные реакции? Приведите примеры.
12. Что такое индуцированные реакции? Приведите примеры.
13. Чем отличаются индуцированные цепные реакции от индуцированных сопряженных?
14. Чем индуктор отличается от катализатора?

15. Выведите выражение для стандартного потенциала системы цианидных комплексов железа $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, исходя из стандартного потенциала пары $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$.
16. Выведите выражение для реального потенциала системы салицилатных комплексов железа $\text{FeL}_3^{3-}/\text{FeL}_2^{2-}$, исходя из стандартного потенциала пары $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$.
17. Почему восстановление с помощью серебряного редуктора целесообразно проводить в среде HCl , а не H_2SO_4 ?
18. В каком случае и почему восстановительная способность железа(II) будет выше: в среде 1 М H_2SO_4 или 1 М H_3PO_4 ?
19. В каком случае и почему восстановительная способность серебра будет выше: в среде 1 М KCN или 1 М NH_3 ?
20. Как и почему изменяется восстановительная способность железа(II) в присутствии соляной кислоты при увеличении ее концентрации?
21. Напишите окислительно-восстановительные полуреакции, потенциалы которых ограничивают возможность хранения водных растворов сильных окислителей и восстановителей.
22. Приведите примеры использования окислительно-восстановительных реакций для растворения малорастворимых соединений.
23. Назовите основные окислители и восстановители, используемые в анализе для разделения и обнаружения ионов. Напишите соответствующие полуреакции.

Графические методы описания равновесий

Графические методы описания равновесий удобны, наглядны, лаконичны и полезны, позволяют оценить состояние химической системы, погрешности измерений, константы реакций и т. п., не прибегая к сложным расчетам. Для описания ионных равновесий наибольшее распространение получили распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы.

3.1. Диаграммы для растворов слабых кислот

В растворе слабой кислоты $H_m A$ устанавливаются равновесия (заряды частиц для простоты опущены):



Мольная доля (α -коэффициент) для любой формы $H_m A$ имеет вид:

$$\alpha_{H_i A} = \frac{[H_i A]}{c_A} = \frac{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,m-i} [H^+]^i}{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,m} + K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,m-1} [H^+] + \dots + K_{a,1} [H^+]^{m-1} + [H^+]^m} \quad (3.1)$$

График, построенный в координатах α — pH , представляет собой *распределительную диаграмму* (рис. 3.1), используя которую, можно легко определить состав раствора при заданном pH . Если последовательные константы кислотности различаются не менее чем в 10^4 раз, то для таких кислот при любых значениях pH существует не более двух форм, а за пределами интервала $pK_{a,1} \pm 2$ равновесная концентрация одной из форм практически равна 100%. Если же последовательные константы различаются меньше, чем на 4 порядка, в растворе возможно существование более чем двух форм (рис. 3.2). Положение точки пересечения двух соседних кривых позволяет определить соответствующую ступенчатую константу кислотности (рис. 3.1 и 3.2).

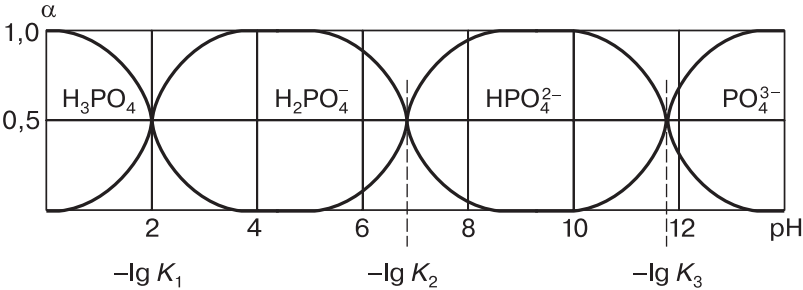


Рис. 3.1. Зависимость мольных долей продуктов диссоциации фосфорной кислоты от pH раствора (распределительная диаграмма)

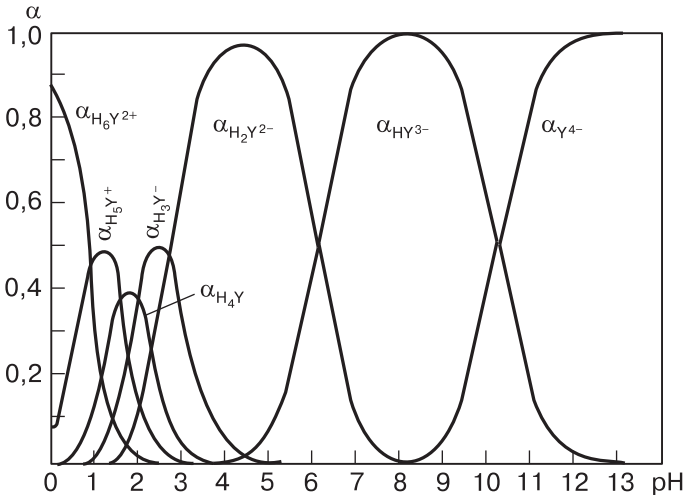


Рис. 3.2. Зависимость мольных долей отдельных форм ЭДТА от pH раствора (распределительная диаграмма)

Существует другой способ представления диаграмм распределения. По оси ординат откладывают не мольные доли, а суммы мольных долей отдельных форм. Первая кривая на таких диаграммах строится в координатах $\alpha_{H_m A}$ —pH, вторая — $(\alpha_{H_m A} + \alpha_{H_{m-1} A})$ —pH, третья — $(\alpha_{H_m A} + \alpha_{H_{m-1} A} + \alpha_{H_{m-2} A})$ —pH и т. д. (рис. 3.3 и 3.4). Области, заключенные между кривыми на таких диаграммах, отвечают области доминирования той или иной формы.

Если провести вертикальную линию, параллельную оси ординат, при определенном значении pH, то отрезки, отсекаемые на ней кривыми, пропорциональны величинам α определенных форм.

Для описания равновесия в подобных системах помимо α -коэффициента используют также *функцию образования (n)* — среднее число протонов, связанных с кислотным остатком:

$$\tilde{n}_{(\text{H}^+)} = \frac{[\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}] + \dots + m[\text{H}_m\text{A}]}{c_A} = \frac{c_{\text{H}} - [\text{H}^+]}{c_A} \quad (3.2)$$

Очевидно, что

$$\tilde{n}_{(\text{H}^+)} = \alpha_{\text{HA}} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \dots + m\alpha_{\text{H}_m\text{A}} \quad (3.3)$$

Величина, равная $m - \tilde{n}$, называется *функцией диссоциации*. Кривая зависимости \tilde{n} —рН является кривой образования, а зависимость $(m - \tilde{n})$ —рН — кривой диссоциации.

Пример 1. Постройте кривые образования и диссоциации сероводородной кислоты в интервале рН 4,0–14,00; $K_{a,1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2} = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

Решение. По формуле (3.1) вычисляем мольные доли всех частиц в растворе, а по формулам (3.2), (3.3) — функции образования и диссоциации.

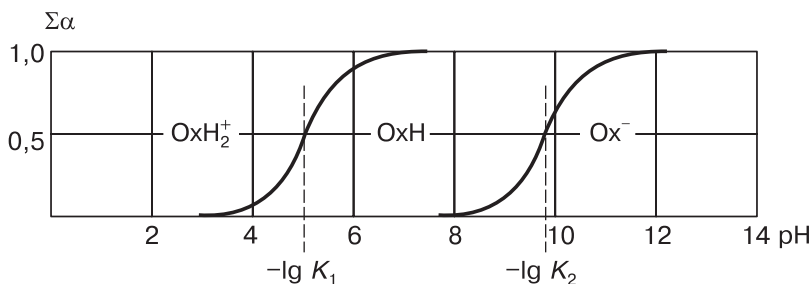


Рис. 3.3. Соотношение мольных долей продуктов диссоциации 8-гидрооксинолина в зависимости от рН раствора

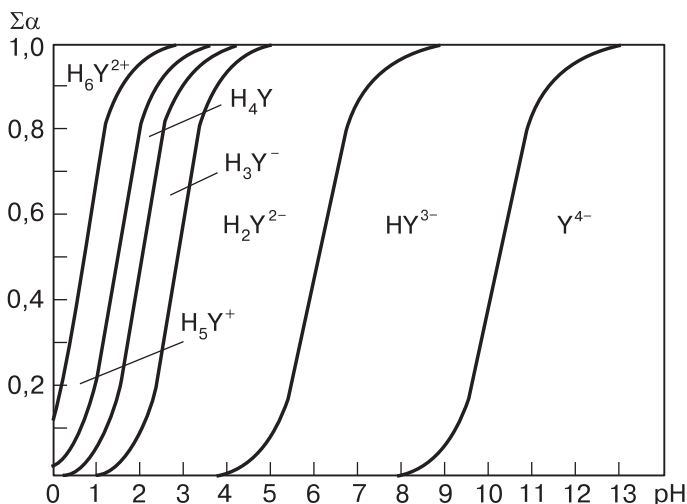


Рис. 3.4. Зависимость $\Sigma\alpha$ отдельных форм ЭДТА от рН

pH	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	α_{HS^-}	$\alpha_{\text{S}^{2-}}$	\tilde{n}	$m - \tilde{n}$
4,00	100	0	0	2,00	0,00
5,00	99	1	0	1,99	0,01
6,00	91	9	0	1,91	0,09
7,00	50	50	0	1,50	0,50
8,00	9	91	0	1,09	0,91
9,00	1	99	0	1,01	0,99
10,00	0	100	0	1,00	1,00
11,00	0	99	1	0,99	1,01
12,00	0	88	12	0,88	1,12
13,00	0	43	57	0,43	1,57
14,00	0	7	93	0,07	1,93

Как видно из рисунка 3.5, кривые, построенные по данным таблицы, имеют четко выраженные ступени при различии констант диссоциации не менее чем в 10^4 раз.

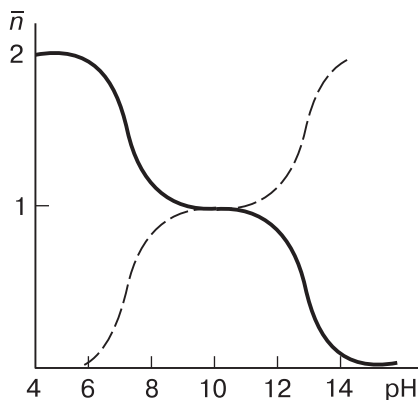


Рис. 3.5. Кривая образования и диссоциации сероводородной кислоты

Концентрационно-логарифмическая диаграмма представляет собой зависимость логарифма равновесной концентрации компонентов системы (отдельных форм) от фактора, влияющего на равновесие. Для описания кислотно-основного равновесия диаграмму строят в координатах логарифм концентрации—pH.

На примере муравьиной и сероводородной кислот покажем, как можно построить концентрационно-логарифмические диаграммы, не прибегая к расчетам. Для этого предварительно упростим выражения:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}^+] + K_{a,1}K_{a,2}} \quad (3.4)$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_{a,1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}^+] + K_{a,1}K_{a,2}} \quad (3.5)$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A} K_{a,1} K_{a,2}}{[H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] + K_{a,1} K_{a,2}} \quad (3.6)$$

Обозначим $F = [H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}$ и рассмотрим участки диаграммы при различных рН.

1. Пусть $pH = pK_{a,1}$, тогда $K_{a,1}K_{a,2} \ll [H^+]^2$ и $K_{a,1}K_{a,2} \ll K_{a,1}[H^+]$, поэтому $F = 2[H^+]^2$ и

$$\begin{aligned} [H_2A] &= \frac{c_{H_2A}[H^+]^2}{2[H^+]^2} = \frac{c_{H_2A}}{2} \\ [HA^-] &= \frac{c_{H_2A} K_{a,1}[H^+]}{2[H^+]^2} = \frac{c_{H_2A}}{2} \\ [A^{2-}] &= \frac{c_{H_2A} K_{a,1} K_{a,2}}{2[H^+]^2} = 0 \\ \lg [H_2A] &= \lg [HA^-] = \lg c_{H_2A} - \lg 2 = \lg c_{H_2A} - 0,3 \end{aligned} \quad (3.7)$$

2. Пусть $pH = pK_{a,2}$, тогда $[H^+]^2 \ll K_{a,1}[H^+]$ и $[H^+]^2 \ll K_{a,1}K_{a,2}$. Отсюда $F = 2K_{a,1}K_{a,2}$ и

$$\begin{aligned} [H_2A] &= \frac{c_{H_2A}[H^+]^2}{2K_{a,1}K_{a,2}} = 0 \\ [HA^-] &= \frac{c_{H_2A} K_{a,1}[H^+]}{2K_{a,1}K_{a,2}} = \frac{c_{H_2A}}{2} \\ [A^{2-}] &= \frac{c_{H_2A} K_{a,1} K_{a,2}}{2K_{a,1}K_{a,2}} = \frac{c_{H_2A}}{2} \\ \lg [HA^-] &= \lg [A^{2-}] = \lg c_{H_2A} - 0,3 \end{aligned} \quad (3.8)$$

3. Пусть $[H^+] \gg K_{a,1} \gg K_{a,2}$, тогда $[H^+]^2 \gg K_{a,1}[H^+] \gg K_{a,1}K_{a,2}$ и $F = [H^+]^2$,

$$\begin{aligned} [H_2A] &= \frac{c_{H_2A}[H^+]^2}{[H^+]^2} = c_{H_2A} \\ [HA^-] &= \frac{c_{H_2A} K_{a,1}[H^+]}{[H^+]^2} = \frac{c_{H_2A} K_{a,1}}{[H^+]} \\ [A^{2-}] &= \frac{c_{H_2A} K_{a,1} K_{a,2}}{[H^+]^2} \\ \lg [H_2A] &= \lg c_{H_2A} \quad (\text{прямая с наклоном } 0) \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \lg [HA^-] &= \lg c_{H_2A} + \lg K_{a,1} - \lg [H^+] = \lg c_{H_2A} - pK_{a,1} + pH \\ &(\text{прямая с наклоном } +1) \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned}\lg[A^{2-}] &= \lg c_{H_2A} + \lg K_{a,1} + \lg K_{a,2} - 2\lg[H^+] = \\ &= \lg c_{H_2A} - pK_{a,1} - pK_{a,2} + 2pH \text{ (прямая с наклоном +2)}\end{aligned}\quad (3.11)$$

4. Пусть $K_{a,1} > [H^+] > K_{a,2}$, тогда $K_{a,1}[H^+] \gg [H^+]^2$, $K_{a,1}[H^+] \gg K_{a,1}K_{a,2}$ и $F = K_{a,1}[H^+]$,

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A}[H^+]^2}{K_{a,1}[H^+]} = \frac{c_{H_2A}[H^+]}{K_{a,1}}$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A}K_{a,1}[H^+]}{K_{a,1}[H^+]} = c_{H_2A}$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A}K_{a,1}K_{a,2}}{K_{a,1}[H^+]} = \frac{c_{H_2A}K_{a,2}}{[H^+]}$$

$$\begin{aligned}\lg[H_2A] &= \lg c_{H_2A} + \lg[H^+] - \lg K_{a,1} = \lg c_{H_2A} + pK_{a,1} - pH \\ &\text{(прямая с наклоном -1)}\end{aligned}\quad (3.12)$$

$$\lg[HA^-] = \lg c_{H_2A} \text{ (прямая с наклоном 0)} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned}\lg[A^{2-}] &= \lg c_{H_2A} + \lg K_{a,2} - \lg[H^+] = \lg c_{H_2A} - pK_{a,2} + pH \\ &\text{(прямая с наклоном +1)}\end{aligned}\quad (3.14)$$

5. Пусть $[H^+] \ll K_{a,2} \ll K_{a,1}$, тогда $K_{a,1}K_{a,2} \gg [H^+]^2$, $K_{a,1}K_{a,2} \gg K_{a,1}[H^+]$. Поэтому $F = K_{a,1}K_{a,2}$ и

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A}[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A}K_{a,1}[H^+]}{K_{a,1}K_{a,2}} = \frac{c_{H_2A}[H^+]}{K_{a,2}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A}K_{a,1}K_{a,2}}{K_{a,1}K_{a,2}} = c_{H_2A}$$

$$\begin{aligned}\lg[H_2A] &= \lg c_{H_2A} + 2\lg[H^+] - \lg K_{a,1} - \lg K_{a,2} = \\ &= \lg c_{H_2A} + pK_{a,1} + pK_{a,2} - 2pH \text{ (прямая с наклоном -2)}\end{aligned}\quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}\lg[HA^-] &= \lg c_{H_2A} + \lg[H^+] - \lg K_{a,2} = \lg c_{H_2A} + pK_{a,2} - pH \\ &\text{(прямая с наклоном -1)}\end{aligned}\quad (3.16)$$

$$\lg[A^{2-}] = \lg c_{H_2A} \text{ (прямая с наклоном 0)} \quad (3.17)$$

Таким образом, для построения концентрационно-логарифмической диаграммы одноосновной кислоты достаточно нанести на график точку с координатами $pH = pK_a$, $\lg c = \lg c_A - 0,3$ (эта точка называется харак-

теристической), провести через нее прямые с наклонами $+1$ и -1 , затем горизонтальные прямые на расстоянии $\lg c_A$ и соединить все отрезки плавными линиями так, чтобы они пересекались в характеристической точке A (рис. 3.6, *а*).

Аналогично можно построить концентрационно-логарифмические диаграммы и для многоосновных кислот (рис. 3.6, *б*). Такие диаграммы содержат несколько прямолинейных участков с наклонами $0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

Для построения концентрационно-логарифмической диаграммы $0,1$ М сероводородной кислоты наносим на график характеристические точки с координатами:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a, \text{H}_2\text{S}} = 7,00 \quad \lg [\text{H}_2\text{S}] = \lg c_{\text{H}_2\text{S}} - 0,3 = -1,0 - 0,3 = -1,3$$

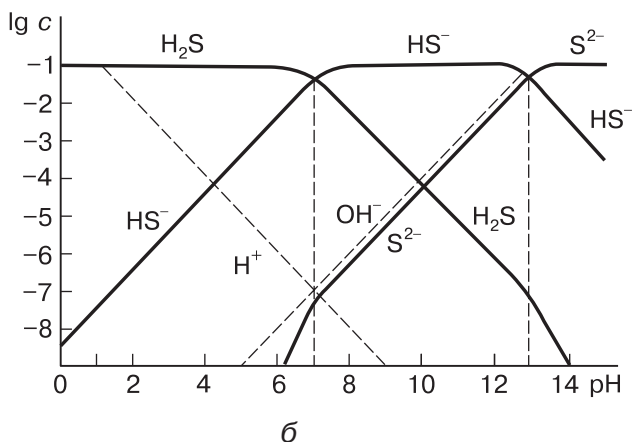
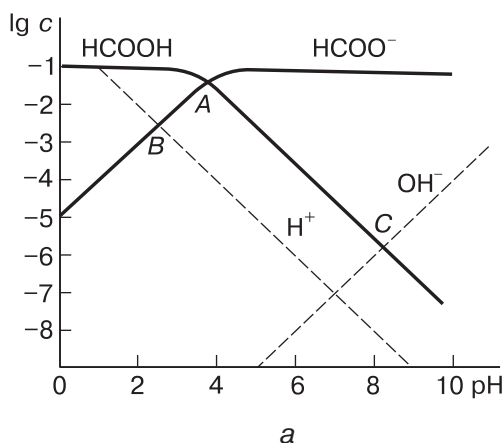


Рис. 3.6. Концентрационно-логарифмические диаграммы $0,1$ М муравьиной (*а*) и $0,1$ М сероводородной (*б*) кислот

и

$$\text{pH} = \text{p}K_{a, \text{HS}^-} = 12,60 \quad \lg[\text{HS}^-] = \lg c_{\text{H}_2\text{S}} - 0,3 = -1,0 - 0,3 = -1,3$$

Затем опускаем перпендикуляры на ось абсцисс из характеристических точек.

Через первую характеристическую точку проводим прямую с наклоном +1 [формула (3.10)] и прямую с наклоном –1 [формула (3.12)] до пересечения со вторым перпендикуляром, а от точки пересечения — прямую с наклоном –2 [формула (3.15)].

Через вторую характеристическую точку проводим прямую с наклоном –1 [формула (3.16)] и прямую с наклоном +1 [формула (3.14)] до пересечения с первым перпендикуляром, а от точки пересечения — прямую с наклоном +2 [формула (3.11)]. Проводим прямые с наклоном 0 [формулы (3.9), (3.13), (3.17)] через точку с ординатой $\lg c_{\text{H}_2\text{S}} = -1,0$. Соединяем отрезки прямых так, чтобы они пересекались в характеристических точках.

Как и распределительные, концентрационно-логарифмические диаграммы позволяют найти равновесные концентрации всех форм при заданном pH. В отличие от распределительных, концентрационно-логарифмические диаграммы позволяют оценить даже очень малые концентрации недоминирующих форм. В то же время концентрации доминирующих форм оценить по ним практически невозможно. Таким образом, оба вида диаграмм дополняют друг друга.

Если на концентрационно-логарифмическую диаграмму нанести дополнительные прямые, а именно $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ (прямая с наклоном –1) и $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = -\lg[\text{OH}^-]$ (прямая с наклоном +1), то из диаграммы можно извлечь дополнительную полезную информацию. В точке пересечения *B* (рис. 3.6, *a*) $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, следовательно, абсцисса этой точки отвечает значению pH раствора кислоты соответствующей концентрации. Аналогично в точке *C* $[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$, следовательно, ее абсцисса — это pH раствора сопряженного основания (например, в форме NaA). Действительно, записав для раствора NaA уравнение материального баланса:

$$c_{\text{A}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

и уравнение электронейтральности:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

и учитывая, что $[\text{Na}^+] = c_{\text{A}}$, а $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$, получаем соотношение $[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$.

Отметим, однако, что для кислот с числом ступеней диссоциации $n > 2$ и комплексных форм концентрационно-логарифмические диаграммы строят редко, поскольку они становятся слишком громоздкими и теряют наглядность.

3.2. Диаграммы для растворов комплексных соединений

Расчеты диаграмм для растворов комплексных соединений напоминают расчеты при построении диаграмм для многоосновных кислот.

Для всех форм комплекса мольная доля (α -коэффициент) имеет вид:

$$\alpha_{ML_i} = \frac{\beta_i [L]^i}{\sum_0^N \beta_n [L]^n} \quad (3.18)$$

На рисунке 3.7 показана зависимость α_{ML_i} в растворе цианидных комплексов кадмия(II) от $\lg [CN^-]$. Абсциссы точек пересечения зависимостей мольных долей, то есть точек, в которых концентрации двух последовательных комплексов одинаковы, равны отрицательным логарифмам ступенчатых констант устойчивости.

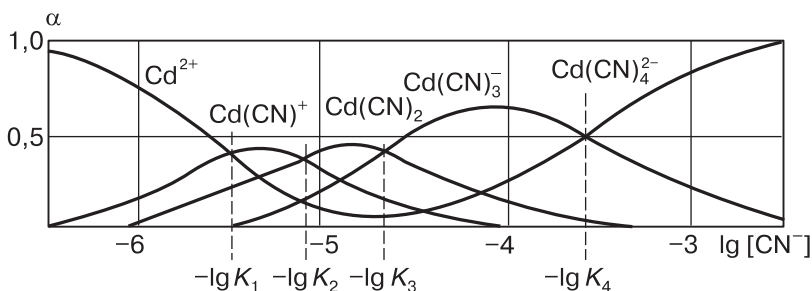


Рис. 3.7. Зависимость мольных долей цианидных комплексов кадмия от логарифма концентрации лиганда (распределительная диаграмма)

Если по оси ординат откладывать сумму отдельных форм комплексов (рис. 3.8), то относительные количества этих форм задаются вертикальными отрезками между кривыми, а область их существования можно оценить на основе относительного положения и площади полей между кривыми.

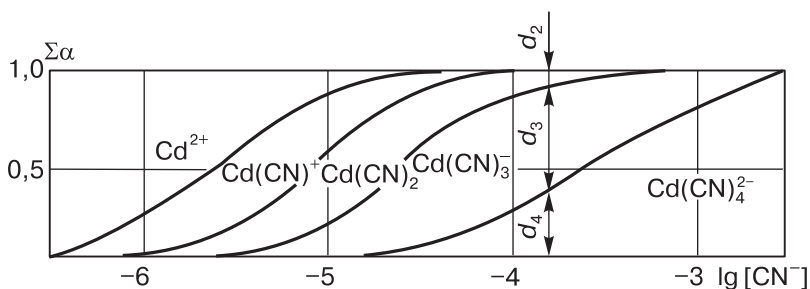


Рис. 3.8. Соотношение мольных долей цианидных комплексов кадмия в зависимости от логарифма концентрации лиганда

Кривая образования описывает зависимость среднего числа (n) лигандов, связанных с ионом металла, от концентрации свободного лиганда. Величина \tilde{n} (функция образования) в случае многоступенчатого образования комплексов выражается уравнением:

$$\tilde{n}_{(L)} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{c_M} = \frac{\sum_0^N n\beta_n[L]^n}{\sum_0^N \beta_n[L]^n}$$

Очевидно, что

$$\tilde{n}_{(L)} = \alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2} + \dots + N\alpha_{ML_N} \quad (3.19)$$

$$N - \tilde{n} = N\alpha_M + (N-1)\alpha_{ML} + (N-2)\alpha_{ML_2} + \dots + \alpha_{ML_{N-1}} \quad (3.20)$$

Форма кривой образования зависит от соотношения последовательных констант устойчивости. Если каждая из последовательных констант устойчивости намного больше последующей, кривая, например для системы комплексов ML ($K_1 = 1,0 \cdot 10^{10}$), ML_2 ($K_2 = 1,0 \cdot 10^7$), ML_3 ($K_3 = 1,0 \cdot 10^4$) и ML_4 ($K_4 = 10$), должна иметь форму, показанную на рисунке 3.9. На ней наблюдается четыре плато при $\tilde{n} = 1, 2, 3, 4$. Величины K найти несложно, опустив перпендикуляры на ось абсцисс из точек с $\tilde{n} = 0,5; 1,5; 2,5$ и $3,5$, и ступенчатые константы равны обратной величине концентрации свободных лигандов:

$$K_1 = \frac{1}{[L]_{\tilde{n}=0,5}} \quad K_2 = \frac{1}{[L]_{\tilde{n}=1,5}} \quad K_3 = \frac{1}{[L]_{\tilde{n}=2,5}} \quad K_4 = \frac{1}{[L]_{\tilde{n}=3,5}}$$

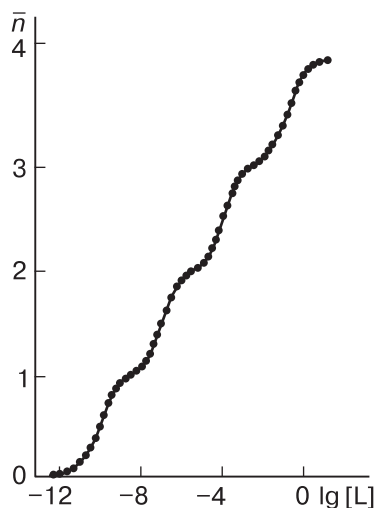


Рис. 3.9. Кривая образования, описывающая зависимость \tilde{n} от концентрации свободного лиганда для гипотетической системы, в которой образуются четыре комплекса (размерность K — моль $^{-1}$ · дм 3)

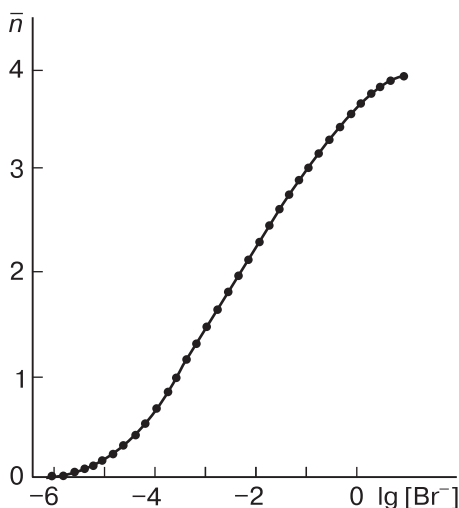


Рис. 3.10. Кривая образования, описывающая зависимость \bar{n} от концентрации свободного бромид-иона в системе серебро(I)—бромид, в которой образуются четыре комплекса: AgBr (водн.) ($K_1 = 1,6 \cdot 10^4$); AgBr_2^- ($K_2 = 1,0 \cdot 10^3$); AgBr_3^{2-} ($K_3 = 6 \cdot 10^1$); AgBr_4^{3-} ($K_4 = 2$) (размерность K — моль $^{-1}$ · дм 3)

Однако для комплексов, например $\text{Ag(I)}-\text{Br}^-$, для которых K_1/K_2 и K_2/K_3 равны всего 16, а K_3/K_4 — 31, кривая образования не дает отчетливых указаний на образование каких-либо промежуточных комплексов (рис. 3.10).

3.3. Диаграммы рМ—рН в комплексонометрии

Для построения диаграммы рМ—рН в комплексонометрии следует рассчитывать три кривые, учитывающие основные равновесия в растворе, а именно участие иона металла в конкурирующих реакциях (с растворителем и лигандами, присутствующими в растворе), взаимодействие иона металла как с индикатором, так и с ЭДТА.

Кривая 1. Зависимость рМ от рН в отсутствие индикатора и ЭДТА. Эту кривую рассчитывают, исходя из начальной концентрации иона металла и величины α_M — коэффициента, характеризующего глубину протекания конкурирующей реакции, в которой участвует ион металла:

$$[M] = \alpha_M c_M \quad p[M] = -\lg c_M - \lg \alpha_M$$

Например, если ионы металла образуют гидроксокомплексы, то

$$1/\alpha_M = 1 + \beta_1(K_W/[H^+]) + \beta_2(K_W/[H^+])^2 + \dots \quad (3.21)$$

При протекании конкурирующей реакции с участием аниона слабой кислоты HA α_{M} -коэффициент можно рассчитать по формуле:

$$1/\alpha_{\text{M}} = 1 + \beta_1(K_a c_{\text{HA}}/[\text{H}^+]) + \beta_2(K_a c_{\text{HA}}/[\text{H}^+])^2 + \dots \quad (3.22)$$

Оптимальным следует считать pH, при котором α_{M} -коэффициент близок к единице, и зависимость pM от pH в этом случае выражается прямой, параллельной оси абсцисс:

$$\text{pM} = -\lg c_{\text{M}}$$

Кривая 2. Зависимость pM от pH в присутствии индикатора, но в отсутствие ЭДТА и конкурирующих реакций. Металлохромные индикаторы, как правило, являются слабыми многоосновными кислотами (H_nInd), поэтому равновесие комплексообразования описывается условной константой устойчивости:

$$\beta'_{\text{MInd}} = \beta_{\text{MInd}}\alpha_{\text{Ind}} = [\text{MInd}]/[\text{M}]c_{\text{Ind}}$$

Для формы Ind α_{Ind} -коэффициент имеет вид:

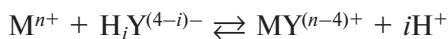
$$\alpha_{\text{Ind}} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,n}}{[\text{H}^+]^n + K_{a,1}[\text{H}^+]^{n-1} + K_{a,1}K_{a,2}[\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,n}} \quad (3.23)$$

Если принять, что $[\text{MInd}] = c_{\text{Ind}}$ (т. е. 50% индикатора находятся в свободной форме, а 50% — в виде комплекса с металлом), то

$$[\text{M}] = 1/\beta_{\text{MInd}}\alpha_{\text{Ind}}$$

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{MInd}} + \lg \alpha_{\text{Ind}} \quad (3.24)$$

Кривая 3. Зависимость pM от pH в присутствии ЭДТА. Для расчета кривой следует рассмотреть равновесие:



и описать его условной константой устойчивости комплекса:

$$\beta'_{\text{MY}} = \beta_{\text{MY}}\alpha_{\text{Y}} = [\text{MY}]/([\text{M}]c_{\text{Y}})$$

Для формы Y^{4-} α_{Y} -коэффициент можно рассчитать по формуле (3.23). Если добавлен 100% избыток титранта, то $[\text{MY}] = c_{\text{Y}}$ и выражение для условной константы устойчивости упрощается:

$$\beta'_{\text{MY}} = 1/[\text{M}]$$

отсюда

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{MY}} + \lg \alpha_{\text{Y}} \quad (3.25)$$

Отчетливость перехода окраски индикатора в конечной точке титрования означает, что изменение окраски должно быть заметным при добавлении очень небольшого объема титранта. Для характеристики отчетливости перехода окраски можно использовать индексы Δ_1 и Δ_2 :

Δ_1 характеризует устойчивость комплекса металла с индикатором, а Δ_2 — степень вытеснения индикатора из комплекса $MInd$ титрантом. На диаграмме Δ_1 означает разность pM между кривыми 2 и 1, а Δ_2 — разность pM между кривыми 3 и 2. Очевидно, что в точке эквивалентности $\Delta_1 = \Delta_2$ при любом pH . Если $\Delta_1 < \Delta_2$ — точка эквивалентности не достигнута, раствор недотитрован, и, наоборот, если $\Delta_1 > \Delta_2$ — раствор перетитрован. Отсюда ясно, что для уменьшения индикаторной погрешности желательно минимальное различие между индексами Δ_1 и Δ_2 .

Для того чтобы переход окраски был резким, отчетливым, необходимо, чтобы величины Δ_1 и Δ_2 были возможно большими. Оптимальной считается величина $\Delta_1 = \Delta_2 = 4$ единицы pM (индикаторная погрешность при этом не превышает 0,1%). Увеличение Δ_1 или Δ_2 не дает заметного выигрыша. Уменьшение индексов до двух единиц pM приводит к значительной погрешности. Однако, если индекс Δ_2 достаточно велик, можно использовать индикатор с низким индексом Δ_1 .

Пример 2. Постройте диаграмму pM — pH и выберите оптимальное значение pH для титрования 0,1000 М раствора хлорида магния 0,1000 М раствором ЭДТА с эриохромовым черным Т. $K_{S,Mg(OH)_2}^0 = 1,1 \cdot 10^{-11}$.

Решение. Расчет кривых целесообразно провести для значений $pH > 6$. Это обусловлено кислотно-основными свойствами эриохромового черного Т ($pK_{a,2} = 6,3$ и $pK_{a,3} = 11,6$).

Рассчитываем кривую 1. Как известно, ион магния при определенном pH образует малорастворимый гидроксид $Mg(OH)_2$. Найдем pH начала образования гидроксида магния в 0,1000 М растворе хлорида магния:

$$[OH] = \sqrt{\frac{K_{S,Mg(OH)_2}^0}{c_{Mg}}}$$

или

$$[H]^+ = \frac{K_W}{\sqrt{\frac{K_{S,Mg(OH)_2}^0}{c_{Mg}}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-11}}{0,10}}} = 9,5 \cdot 10^{-10} \text{ М}; \quad pH = 9,0$$

Таким образом, до pH 9,0 *кривая 1* параллельна оси абсцисс и

$$pM = -\lg c_{Mg} = -\lg 0,10 = 1,0$$

Для расчета pM при $pH > 9,0$ воспользуемся уравнением:

$$pM = pK_{S,Mg(OH)_2}^0 + 2pH - 14 \cdot 2 = -\lg 1,1 \cdot 10^{-11} + 2pH - 28 = -17,0 + 2pH$$

По полученному уравнению вычисляем pM в зависимости от pH :

pH	9,5	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
pM	2,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0

Строим кривую 1 (рис. 3.11).

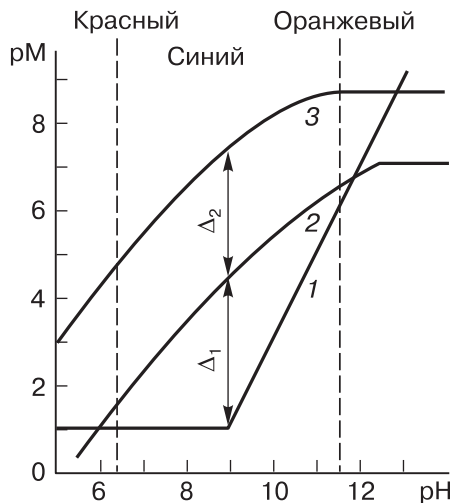


Рис. 3.11. Диаграмма рМ—рН. Титрование 0,1000 М раствора хлорида магния 0,1000 М раствором ЭДТА в присутствии эриохромового черного Т

Рассчитываем кривую 2. Эриохромовый черный Т диссоциирует по уравнению:



Запишем выражение для α_{Ind} :

$$\alpha_{\text{Ind}} = \frac{10^{-11,6-6,3}}{[\text{H}^+]^2 + 10^{-6,3}[\text{H}^+] + 10^{-11,6-6,3}}$$

Для расчета рМ применим формулу (3.24):

$$pM = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{\text{Ind}} = \lg 1 \cdot 10^7 + \lg \alpha_{\text{Ind}} = 7,0 + \lg \alpha_{\text{Ind}}$$

По полученному уравнению вычисляем рМ в зависимости от рН:

рН	α	$\lg \alpha$	рМ
6,0	$8,0 \cdot 10^{-7}$	-6,1	0,9
7,0	$2,1 \cdot 10^{-5}$	-4,7	2,3
8,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-3,6	3,4
9,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-2,6	4,4
9,5	$7,8 \cdot 10^{-3}$	-2,1	4,9
10,0	$2,4 \cdot 10^{-2}$	-2,1	5,4
11,0	$2,0 \cdot 10^{-1}$	-0,7	6,3
12,0	0,7	-0,1	6,9
13,0	1	0	7,0
14,0	1	0	7,0

Строим *кривую 2* (см. рис. 3.11 на с. 91). При $\text{pH} > 12$ pM не зависит от pH ; доминирует одна форма индикатора (Ind^{3-}). При $\text{pH} < 7$ комплекс MInd не образуется, поэтому точка с координатами pH 6,0 и pM 0,9 на диаграмме не нанесена.

Рассчитываем кривую 3. Для расчета pM используем уравнение (3.25):

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \lg 4,9 \cdot 10^8 + \lg \alpha_{\text{Y}^{4-}}$$

Значения $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ при различных pH приведены в таблице XII (см. Приложение).

По приведенному выше уравнению вычисляем pM в зависимости от pH :

pH	α	$\lg \alpha$	pM
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	-4,6	4,1
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	-3,3	5,4
8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$	-2,3	6,4
9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$	-1,3	7,4
9,5	$1,6 \cdot 10^{-1}$	-0,8	7,9
10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$	-0,5	8,2
11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$	-0,1	8,6
12,0	1	0	8,7
13,0	1	0	8,7
14,0	1	0	8,7

Строим *кривую 3* (см. рис. 3.11 на с. 91). При $\text{pH} > 9$ доминирует одна форма ЭДТА и pM не зависит от pH . Наносим на диаграмму области существования разных форм индикатора. Выбираем оптимальное значение pH .

Первое условие (отсутствие конкурирующих реакций) выполняется при $\text{pH} < 9,0$, пока не начал выпадать осадок гидроксида магния.

Второе условие (контрастность перехода окраски индикатора) выполняется в интервале pH 6,5–12,0; в этом интервале pH окраска переходит из красной в синюю. При $\text{pH} < 6,5$ изменения окраски не наблюдается, так как и свободный индикатор, и комплекс окрашены в красный цвет. При $\text{pH} > 12$ переход окраски неконтрастен (красный \rightarrow оранжевый).

Третье условие (отчетливость перехода окраски) выполняется при максимальных величинах Δ_1 и Δ_2 и минимальной разности $\Delta_2 - \Delta_1$.

Составим таблицу значений Δ_1 и Δ_2 по данным таблиц расчета кривых 1, 2 и 3:

pH	Δ_1	Δ_2	$\Delta_2 - \Delta_1$
7,0	1,3	3,1	1,8
8,0	2,4	3,0	0,6
9,0	3,4	3,0	0,4
9,5	2,9	3,0	0,1

Как видно, оптимальным следует признать значение рН 9,0; Δ_1 и Δ_2 максимальны, а разность $\Delta_2 - \Delta_1$ минимальна. При рН < 9,0 разность увеличивается, то есть индикаторная погрешность (отрицательная, поскольку раствор будет недотитрован) возрастает.

Таким образом, на основании анализа диаграммы оптимальным значением рН титрования хлорида магния раствором ЭДТА следует считать 9,0. Близкое к оптимальному значению рН обеспечивает буферный раствор с эквимольными концентрациями аммиака и хлорида аммония.

3.4. Распределительная и концентрационнологарифмическая диаграммы для окислительно-восстановительных систем

Распределительные диаграммы в этом случае представляют собой зависимость мольных долей окисленной и восстановленной форм от потенциала. Для построения диаграмм используют уравнение Нернста и условие постоянства суммарной концентрации окисленной и восстановленной форм (условие материального баланса). Пренебрегая ионной силой, имеем:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] = c$$

Из уравнения Нернста следует:

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 10^{\frac{(E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{Ox/Red}}^0)n}{0,058}}$$

Обозначим правую часть равенства q . Очевидно:

$$\frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} = q \quad \frac{c - [\text{Red}]}{[\text{Red}]} = q$$

Преобразуем равенства:

$$[\text{Ox}] + q[\text{Ox}] = cq, \quad [\text{Red}]q + [\text{Red}] = c$$

$$[\text{Ox}](1 + q) = cq, \quad [\text{Red}](1 + q) = c$$

Обозначив мольные доли окисленной и восстановленной форм соответственно через α_{Ox} и α_{Red} , получим:

$$\alpha_{\text{Ox}} = \frac{[\text{Ox}]}{c} = \frac{q}{1 + q}$$

$$\alpha_{\text{Red}} = \frac{[\text{Red}]}{c} = \frac{1}{1 + q}$$

Если в растворе протекают конкурирующие реакции с одной или обеими формами, следует использовать величину реального потенциала вместо стандартного.

Пример 3. Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего железо(III) и железо(II), в интервале 0,50–1,00 В.

Решение. Запишем условие материального баланса:

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c$$

Из таблицы XIII (см. Приложение) находим $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771$ В. Вы-

числяем $q = 10^{\frac{E - 0,771}{0,058}}$ и мольные доли железа(III) и железа(II). Результаты вычисления сведены в таблицу. По результатам построена диаграмма (рис. 3.12). Как видно, кривые пересекаются при $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 0,50$. Эта точка соответствует стандартному потенциалу системы (0,771 В). При $E > E^0$ в системе преобладает окисленная форма, а при $E < E^0$ — восстановленная.

$E, \text{ В}$	q	$\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$	$\alpha_{\text{Fe}^{2+}}$
0,50	$10^{-4,7}$	0	100
0,55	$10^{-3,8}$	0	100
0,60	$10^{-2,9}$	0	100
0,65	$10^{-2,1}$	1	99
0,70	$10^{-1,2}$	6	94
0,75	$10^{-0,3}$	32	68
0,80	$10^{0,5}$	76	24
0,85	$10^{1,4}$	96	4
0,90	$10^{2,2}$	99	1
0,95	$10^{3,1}$	100	0
1,00	$10^{4,0}$	100	0

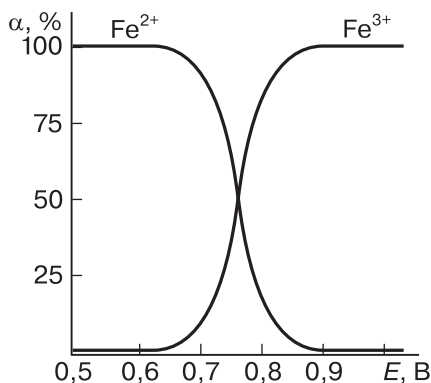


Рис. 3.12. Распределительная диаграмма для раствора, содержащего железо(III) и железо(II)

По диаграмме можно оценить состояние системы при этом потенциале, то есть найти графически мольные доли и равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм.

Пример 4. Вычислите равновесные концентрации железа(III) и железа(II) в 0,10 М сульфате железа(II) при потенциале 0,83 В.

Решение. По диаграмме (рис. 3.12) находим $\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 15\%$, $\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 85\%$, следовательно,

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,85 \cdot 0,10 = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,15 \cdot 0,10 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Концентрационно-логарифмическая диаграмма позволяет провести приближенную оценку состояния системы и представляет собой зависимость логарифма равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм от потенциала системы.

Для построения диаграмм используют уравнение Нернста. Уравнение материального баланса для окислительно-восстановительной системы можно записать следующим образом:

$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] = c$$

Поэтому

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} \quad (3.26)$$

или

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{c - [\text{Red}]} \quad (3.27)$$

1. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0$, тогда $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$. Следовательно,

$$[\text{Ox}] = [\text{Red}] = \frac{1}{2} c$$

$$\lg [\text{Ox}] = \lg [\text{Red}] = \lg c - 0,3$$

2. При $E_{\text{Ox/Red}} \gg E_{\text{Ox/Red}}^0$ доминирует окисленная форма, следовательно, можно принять, что $[\text{Ox}] = c$, и тогда зависимость $\lg [\text{Ox}]$ от E выражается уравнением:

$$\lg [\text{Ox}] = \lg c \text{ (прямая с наклоном 0)} \quad (3.28)$$

Для вывода уравнения зависимости $\lg [\text{Red}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (3.27):

$$\lg \frac{c - [\text{Red}]}{[\text{Red}]} = \frac{(E - E^0)n}{0,058}$$

Поскольку $c \gg [\text{Red}]$, то

$$\lg \frac{c}{[\text{Red}]} = \lg c - \lg[\text{Red}] = \frac{(E - E^0)n}{0,058}$$

отсюда

$$\lg[\text{Red}] = \lg c - \frac{(E - E^0)n}{0,058} \quad (3.29)$$

3. При $E_{\text{Ox/Red}} \ll E_{\text{Ox/Red}}^0$ доминирует восстановленная форма, следовательно,

$$[\text{Red}] = c$$

$$\lg[\text{Red}] = \lg c \text{ (прямая с наклоном 0)} \quad (3.30)$$

Для вывода уравнения зависимости $\lg[\text{Ox}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (3.26):

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} = \frac{(E - E^0)n}{0,058}$$

Поскольку $c \gg [\text{Ox}]$, то

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{c} = \lg[\text{Ox}] - \lg c = \frac{(E - E^0)n}{0,058}$$

$$\lg[\text{Ox}] = \lg c + \frac{(E - E^0)n}{0,058} \quad (3.31)$$

Таким образом, для построения диаграммы проводят прямую, параллельную оси потенциалов на расстоянии $\lg c$. Наносят на эту прямую точку с абсциссой $E_{\text{Ox/Red}}^0$ и смещают ее вниз на 0,3 единицы (характеристическая точка). Вычисляют $\lg[\text{Red}]$ для самого высокого значения потенциала заданного интервала и $\lg[\text{Ox}]$ — для самого низкого. Наносят полученные точки на диаграмму и соединяют их с характеристической точкой и далее плавными линиями — с прямой, параллельной оси абсцисс.

Пример 5. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,1 М раствора железа(III) в интервале 0,50–1,00 В.

Решение. Проводим прямую линию, параллельную оси абсцисс на расстоянии -1 по оси ординат. Наносим характеристическую точку с координатами: по оси абсцисс $+0,77$ и по оси ординат $-1,3$.

Вычисляем ординаты точек при самом высоком и самом низком значениях потенциала интервала по формулам (3.29) и (3.31):

$$\lg[\text{Red}] = -1,0 + \frac{0,77 - 1,00}{0,058} = -4,9$$

$$\lg[\text{Ox}] = -1,0 - \frac{0,77 - 0,50}{0,058} = -5,6$$

и наносим точки на диаграмму. Соединяем нанесенные точки с характеристической точкой и прямой, параллельной оси абсцисс (рис. 3.13).

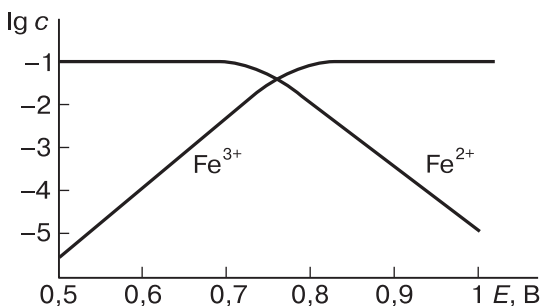


Рис. 3.13. Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0,10 М раствора железа(III)

Пример 6. Рассчитайте потенциал при содержании в растворе $8 \cdot 10^{-2}$ М сульфата железа(III) и $2 \cdot 10^{-2}$ М сульфата железа(II).

Решение. Суммарная концентрация железа в растворе равна 0,1 М. Рассчитываем $\lg 2 \cdot 10^{-2} = -1,7$. Следовательно, для этой величины по диаграмме (рис. 3.13) находим потенциал $E = 0,80$ В.

Пример 7. Рассчитайте равновесные концентрации железа(III) и железа(II) в 0,10 М растворе железа(II) при потенциале 0,91 В.

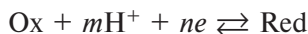
Решение. По диаграмме (рис. 3.13) находим:

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = -1,0, \text{ следовательно, } [\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$$

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = -3,4, \text{ следовательно, } [\text{Fe}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

3.5. Диаграммы E — pH

Потенциал окислительно-восстановительных реакций, в которых участвуют ионы водорода или гидроксид-ионы, зависит от pH . Для полуреакции



запишем уравнение Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} a_{\text{H}^+}^m = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} - \frac{RTm}{nF} pH$$

При равенстве активностей (или концентраций при $I \approx 0$) окисленной и восстановленной форм и при 28 °С:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg a_{\text{H}^+}^m = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{m}{n} 0,058 \text{ pH} \quad (3.32)$$

Зависимость потенциала от рН можно изобразить графически в виде диаграмм E —рН. Диаграмма представляет собой ряд областей, разделенных прямыми линиями с определенными углами наклона. Каждая линия отвечает одной полуреакции, а области — той или иной форме системы. В областях, где потенциал не зависит от рН, линии раздела прямые, параллельные оси абсцисс. В областях, где рН влияет на потенциал, линии раздела представляют собой прямые с углами наклона, равными $0,058 \frac{m}{n}$ В/рН. Вертикальные линии не связаны с окислительно-восстановительными процессами и разделяют области существования различно протонированных форм окислительно-восстановительной системы. Если в системе образуются малорастворимые продукты, вертикальные линии отвечают фазовым переходам и определяются растворимостью соединений.

Диаграммы позволяют установить области существования различных форм окислительно-восстановительной системы в определенной степени протонирования. Таким образом, диаграммы объединяют окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства системы.

Диаграммы E —рН строят при определенной концентрации компонентов. При изменении концентраций границы областей меняются.

Пример 8. Постройте диаграмму E —рН для окислительно-восстановительной системы мышьяк(V)—мышьяк(III) при концентрациях компонентов, равных 0,1 М, в интервале рН 0—12 (ионной силой пренебречь).

Решение. В растворе наряду с реакцией окисления-восстановления протекают реакции протонирования и депротонирования, характеризующиеся константами диссоциации мышьяковой кислоты:

$$K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-3} \quad (\text{p}K = 2,25)$$

$$K_{a,2} = 1,7 \cdot 10^{-7} \quad (\text{p}K = 6,77)$$

$$K_{a,3} = 2,95 \cdot 10^{-12} \quad (\text{p}K = 11,53)$$

а также мышьяковистой кислоты¹:

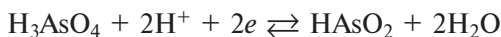
$$K_{\text{HAsO}_2} = 5,00 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K = 9,23)$$

Поэтому в зависимости от рН полуреакции окисления-восстановления следует изображать разными схемами.

Выведем уравнения прямых для полуреакций, протекающих в различных областях рН.

¹ Согласно равновесию: $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.

1. При $pH < 2,19$ доминируют H_3AsO_4 и $HAsO_2$. Полуреакцию можно записать следующим образом:

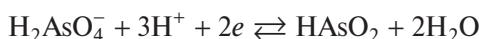


В таблицах находим $E^0_{H_3AsO_4/HAsO_2} = 0,56$ В. С помощью формулы (3.32) получаем искомое уравнение:

$$E = E^0_{H_3AsO_4/HAsO_2} - \frac{2}{2} \cdot 0,058 pH = 0,56 - 0,058 pH$$

Это уравнение прямой с углом наклона $0,058$ В/ pH , отсекающей на оси ординат отрезок, равный $0,56$ В.

2. В интервале pH $2,25$ — $6,77$ протекает реакция:

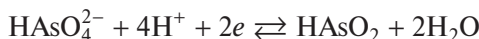


Подставив в формулу (3.32) $E^0_{H_2AsO_4^-/HAsO_2} = 0,67$ В, имеем:

$$E = E^0_{H_2AsO_4^-/HAsO_2} - \frac{3}{2} \cdot 0,058 pH = 0,67 - 0,087 pH$$

(уравнение прямой с углом наклона $0,087$ В/ pH)

3. В интервале pH $6,77$ — $9,23$ протекает реакция:



Подставляя $E^0_{HAsO_4^{2-}/HAsO_2} = 0,88$ В в формулу (3.32), находим:

$$E = E^0_{HAsO_4^{2-}/HAsO_2} - \frac{4}{2} \cdot 0,058 pH = 0,88 - 0,116 pH$$

(уравнение прямой с углом наклона $0,116$ В/ pH)

4. В интервале pH $9,23$ — $11,53$ протекает реакция:



Подставив в формулу (3.32) $E^0_{HAsO_4^{2-}/AsO_2^-} = 0,61$ В, получим:

$$E = E^0_{HAsO_4^{2-}/AsO_2^-} - \frac{3}{2} \cdot 0,058 pH = 0,61 - 0,087 pH$$

(уравнение прямой с углом наклона $0,087$ В/ pH)

По полученным уравнениям строим диаграмму (рис. 3.14). Проведя вертикальные линии через точки, ограничивающие начало и конец интервалов pH , получаем области существования той или иной формы окислительно-восстановительной системы. При низких значениях потенциалов в системе возможно образование твердой фазы (элементного мышьяка). Если бы имелись данные по растворимости мышьяка и As_2O_3 , можно было бы уточнить области существования $HAsO_2$ и AsO_2^- .

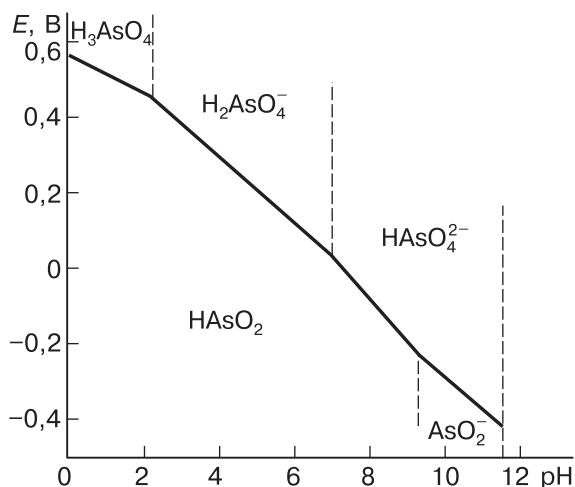
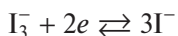


Рис. 3.14. Диаграмма E — pH для окислительно-восстановительной системы мышьяк(V)—мышьяк(III)

Пользуясь диаграммой, можно сделать заключение об оптимальных условиях использования арсенат-иона в качестве окислителя или арсенит-иона в качестве восстановителя.

Пример 9. При каких значениях pH арсенат-ион может окислять иодид-ион, а арсенит-ион восстанавливать иод?

Решение. Кислотность раствора не влияет на потенциал полуреакции



вплоть до pH 9, пока иод не начнет окисляться до гипоиодид-иона. Учитывая, что $E_{I_3^-/I^-}^0 = 0,535$ В, по диаграмме находим: мышьяк(V) способен окислять иодид-ион при $pH < 0,2$, а мышьяк(III) — восстанавливать иод при $pH > 0,2$.

Задачи

1. Постройте распределительные диаграммы для растворов: а) уксусной кислоты; б) щавелевой кислоты; в) угольной кислоты; г) сернистой кислоты; д) винной кислоты; е) фосфорной кислоты; ж) мышьяковой кислоты; з) мышьяковистой кислоты; и) этилендиаминтетрауксусной кислоты; к) аммиака; л) гидразина.

2. Постройте концентрационно-логарифмические диаграммы для 0,10 М растворов соединений, указанных в задаче 1.

3. Найдите величины констант диссоциации кислот и оснований, указанных в задаче 1, пользуясь распределительными диаграммами.

4. Пользуясь распределительными диаграммами, найдите: а) мольные доли всех форм ЭДТА при pH 6,3; 8,2; 10,6; б) равновесные концентрации карбоната и гидрокарбоната при pH 9,2 в 0,1 М растворе карбоната натрия; в) концентрацию недиссоциированной фосфорной кислоты в 0,01 М растворе фосфорной кислоты при pH 3,2.

5. По концентрационно-логарифмическим диаграммам найдите: а) pH 0,10 М раствора винной кислоты; б) pH 0,10 М раствора щавелевой кислоты; в) равновесные концентрации всех форм в растворах, указанных в пунктах а) и б); г) равновесную концентрацию сульфит-иона при pH 8,2.

6. Постройте распределительные диаграммы для растворов комплексов: а) цианида меди(І); б) комплексоната магния; в) фторида хрома(ІІІ); г) оксалата магния; д) цианида ртути(ІІ).

7. Постройте диаграммы областей доминирования для комплексов, указанных в задаче 6.

8. Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего сульфаты церия(ІІІ) и церия(ІV).

9. Постройте кривые образования и диссоциации всех соединений, указанных в задачах 1 и 6.

10. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,10 М раствора сульфата церия(ІV).

11. Постройте диаграмму pM — pH и выберите оптимальное значение pH для титрования 0,10 М раствора хлорида кальция 0,10 М раствором ЭДТА в присутствии мурексида.

Вопросы

1. Назовите координаты характеристических точек на: а) распределительной; б) концентрационно-логарифмической диаграммах HA , H_2A , H_3A .
2. Как влияет сила кислоты на вид распределительной и концентрационно-логарифмической диаграмм?
3. Как влияет концентрация кислоты на вид распределительной и концентрационно-логарифмической диаграмм?
4. Как изменится вид распределительной диаграммы слабой кислоты HA при замене данного растворителя на растворитель с более выраженными: а) кислотными свойствами; б) основными свойствами?
5. Назовите (можно показать графически) отличия распределительных диаграмм для H_2A с $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$: а) $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-8}$; б) $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-5}$.

6. Назовите координаты точек с буферной емкостью: а) максимальной; б) минимальной — на распределительной и концентрационно-логарифмической диаграммах.
7. Чем различаются распределительные диаграммы H_2CO_3 и Na_2CO_3 ? Поясните графически. Укажите точки с максимальной буферной емкостью.
8. Какие выводы о виде кривых титрования кислоты H_2A с $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$: а) $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-7}$; б) $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ соответственно — можно сделать на основании вида их распределительных диаграмм?
9. Назовите координаты характеристических точек на распределительной диаграмме комплексов ML , ML_2 , ..., ML_N .
10. Как изменится вид распределительной диаграммы с уменьшением или увеличением соотношения последовательных ступенчатых констант устойчивости?
11. Как общая концентрация комплексообразователя влияет на вид распределительной диаграммы?
12. Какую информацию можно получить из кривой образования, описывающей зависимость \bar{n} (функции образования) от концентрации свободного лиганда?
13. Можно ли с помощью кривой образования идентифицировать образующиеся комплексы и оценить константу устойчивости?
14. Как влияет на форму кривой образования комплексов изменение pH раствора?
15. Назовите координаты характеристической точки на распределительной и концентрационно-логарифмической диаграммах для окислительно-восстановительных систем.
16. Назовите координаты точек с максимальной и минимальной буферной емкостью на распределительной и концентрационно-логарифмической диаграммах для окислительно-восстановительных систем.
17. Как по диаграмме pM — pH в комплексонометрии можно выбрать оптимальную область pH перехода окраски металлохромного индикатора?
18. Можно ли, пользуясь диаграммой E — pH , установить области существования различных форм окислительно-восстановительной системы в определенной степени протонирования?

Равновесие в системе осадок—раствор. Гравиметрический метод анализа

4.1. Равновесие в системе осадок—раствор

Термодинамическая константа равновесия осадок—раствор называется термодинамическим произведением растворимости K_S^0 и выражается через активности ионов, например для соединения A_mB_n :

$$K_S^0 = a_A^m a_B^n \quad (4.1)$$

В реальных системах вместо активностей используют концентрации: равновесные $[A] = \frac{a_A}{\gamma_A}$ и общие аналитические $c_A = \frac{[A]}{\alpha_A}$. Равновесия в подобных системах описывают концентрационными произведениями растворимости:

$$\begin{aligned} &\text{реальным } K_S = [A]^m [B]^n \\ &(I \neq 0, \text{ конкурирующие реакции отсутствуют}) \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} &\text{и условным } K'_S = c_A^m c_B^n \\ &(\text{протекают конкурирующие реакции}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Связь между этими тремя величинами можно выразить формулами:

$$K_S = \frac{K_S^0}{\gamma_A^m \gamma_B^n} \quad (4.4)$$

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{K_S^0}{\alpha_A^m \alpha_B^n \gamma_A^m \gamma_B^n} \quad (4.5)$$

Растворимость осадка A_mB_n представляет собой общую концентрацию вещества в его насыщенном растворе, т. е. складывается из концентраций всех форм, в которых данное вещество присутствует в растворе (сольватированные ионы осадка, продукты их конкурирующих реакций, ассоциаты, нейтральные молекулы).

Если в 1 л раствора перешло s моль осадка A_mB_n , то общая концентрация ионов А и В равна $c_A = ms$ и $c_B = ns$. Тогда растворимость осадка рассчитывают по формуле:

$$s = m+n \sqrt[m+n]{\frac{K'_S}{m^m n^n}} \quad (4.6)$$

При увеличении концентрации одноименного иона растворимость осадка понижается (эффект одноименного иона). Так, при избытке одноименного иона А имеем:

$$s = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K'_S}{c_A^m}} \quad (4.7)$$

Аналогично для иона В:

$$s = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K'_S}{c_B^n}} \quad (4.8)$$

Однако очень большой избыток одноименного иона может вызвать повышение растворимости осадка, во-первых, вследствие солевого эффекта (увеличения ионной силы), во-вторых, из-за химических взаимодействий с образованием растворимых комплексных соединений.

Если $\alpha_A = \alpha_B = 1$, то вместо K'_S рассчитываем K_S по формуле (4.4), а вместо общих c_A и c_B используем равновесные концентрации ионов [А] и [В] [см. формулы (4.7) и (4.8)]. Если $I \rightarrow 0$, $\gamma_A = \gamma_B = 1$, то можно использовать табличное значение K_S^0 .

Составляющая растворимости (обусловленная наличием нейтральных молекул A_mB_n) — молекулярная растворимость — для данных температуры, давления и растворителя есть величина постоянная и не зависит (в отличие от ионной растворимости) от концентрации одноименного иона:



$$K_0 = [A_mB_n(\text{р-р})] = s_0 \quad (4.10)$$

Так, для малорастворимого комплекса состава АВ:

$$K_0 = s_0 = \beta K_S, \quad \text{где } \beta = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

$$K_S = [A][B]$$

Аналогично для малорастворимой кислоты НА:

$$K_0 = s_0 = \frac{K_S}{K_a}$$

Общая растворимость для не полностью диссоциирующего малорастворимого электролита АВ (в отсутствие конкурирующих реакций и избытка одноименных ионов) складывается из ионной и молекулярной растворимости и может быть представлена выражением:

$$s = \sqrt{K_S} + s_0$$

В присутствии одноименного иона, например В, общая растворимость осадка АВ равна:

$$s = s_0 + \frac{K_S}{[B]}$$

Если в растворе помимо комплекса АВ образуются заряженные комплексы, содержащие два и более лигандов АВ₂, АВ₃ и т. д. (для простоты опустим заряды), то общая растворимость равна:

$$s = \frac{K_S}{[B]} + s_0 + s_0 K_2[B] + s_0 K_2 K_3[B]^2 + s_0 K_2 K_3 K_4[B]^3 + \dots,$$

где K_n — ступенчатые константы устойчивости комплексов.

Пример 1. В 100 мл 0,01 М HNO₃ растворяется $4,0 \cdot 10^{-5}$ г Hg₂Cl₂. Рассчитайте концентрацию ртути (г/л) в насыщенном растворе Hg₂Cl₂ в присутствии 0,001 М HCl. Мол. масса: Hg₂Cl₂ — 472,09; Hg — 200,59.

Решение. В 1 л 0,01 М HNO₃ растворяется $\frac{4 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ г Hg₂Cl₂.

В насыщенном растворе Hg₂Cl₂ существует равновесие:



Рассчитаем растворимость:

$$s = [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{472,09} = 8,47 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

В соответствии с уравнением реакции:

$$s = [\text{Cl}^-] = 2[\text{Hg}_2^{2+}] = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

Величина ионной силы раствора в 0,01 М HNO₃ равна концентрации этого раствора: $I = 0,01$. В таблице V (см. Приложение) для указанной ионной силы находим коэффициенты активности: $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,899$; $\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = 0,660$.

Вычисляем:

$$\begin{aligned} K_S^0 &= [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = s(2s)^2 \gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = \\ &= 4 \cdot (8,47 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 0,660 \cdot (0,899)^2 = 1,3 \cdot 10^{-18} \end{aligned}$$

Ионная сила раствора в присутствии 0,001 М HCl будет равна $I = 0,001$. Этому значению ионной силы соответствуют коэффициенты активности: $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,964$; $\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = 0,867$. Вычисляем реальное произведение растворимости:

$$K_S = \frac{K_S^0}{\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-18}}{0,867 \cdot (0,964)^2} = 1,6 \cdot 10^{-18}$$

Равновесная концентрация Cl^- -ионов будет складываться из удвоенной растворимости и концентрации Cl^- -ионов из HCl : $[\text{Cl}^-] = 2s + 0,001$. Первым слагаемым можно пренебречь, тогда имеем:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-18}}{(10^{-3})^2} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

Рассчитаем концентрацию ртути (г/л):

$$c_{\text{Hg}} = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12} \cdot 200,59 = 6,42 \cdot 10^{-10} \text{ г/л}$$

Пример 2. Рассчитайте растворимость иодата свинца в 0,1 М растворе ацетата натрия. Влиянием ионной силы пренебречь.

Решение. Запишем выражение константы основности ацетат-иона:

$$K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{K_W}{K_{a, \text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

Равновесную концентрацию гидроксид-ионов в растворе находим по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b} = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 7,55 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

Рассчитаем мольную долю ионов свинца с учетом их участия в конкурирующих реакциях комплексообразования. Для этого запишем уравнение материального баланса:

$$c_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbAc}^+] + [\text{Pb}(\text{Ac})_2] + [\text{Pb}(\text{Ac})_3^-] + [\text{Pb}(\text{Ac})_4^{2-}] + \\ + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-]$$

или

$$c_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}](1 + \beta_1[\text{Ac}] + \beta_2[\text{Ac}]^2 + \beta_3[\text{Ac}]^3 + \beta_4[\text{Ac}]^4 + \\ + \beta_1[\text{OH}] + \beta_2[\text{OH}]^2 + \beta_3[\text{OH}]^3)$$

В таблице X (см. Приложение) находим для ацетатных комплексов свинца:

$$\beta_1 = 3,3 \cdot 10^2; \quad \beta_2 = 8,9 \cdot 10^3; \quad \beta_3 = 2,5 \cdot 10^6; \quad \beta_4 = 3,2 \cdot 10^8$$

для гидроксокомплексов свинца:

$$\beta_1 = 7,9 \cdot 10^6; \quad \beta_2 = 6,3 \cdot 10^{10}; \quad \beta_3 = 2,0 \cdot 10^{11}$$

Мольная доля ионов свинца составляет:

$$\alpha_{\text{Pb}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{c_{\text{Pb}}} = 1/(1 + 3,3 \cdot 10^2 \cdot 10^{-1} + 8,9 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2} + 2,5 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3} + \\ + 3,2 \cdot 10^8 \cdot 10^{-4} + 7,9 \cdot 10^6 \cdot 7,55 \cdot 10^{-6} + 6,3 \cdot 10^{10} \cdot (7,55 \cdot 10^{-6})^2 + \\ + 2,0 \cdot 10^{11} \cdot (7,55 \cdot 10^{-6})^3) = 2,9 \cdot 10^{-5}$$

Условное произведение растворимости иодата свинца равно (K_S^0 находим в таблице XIV (см. Приложение):

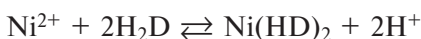
$$K'_{S, \text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = \frac{K_S^0}{\alpha_{\text{Pb}}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-13}}{2,9 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

Растворимость $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ можно рассчитать по формуле:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K'_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Пример 3. Какова общая и молекулярная растворимость диметилглиоксимата никеля при pH 5,00 в присутствии $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ избытка реагента. Ионную силу принять равной нулю.

Решение. Запишем уравнение реакции комплексообразования:



Молекулярная растворимость равна равновесной концентрации диметилглиоксимата никеля (значение K_S^0 и β этого соединения берем из таблиц X и XIV (см. Приложение):

$$s_0 = [\text{Ni}(\text{HD})_2] = K_S^0 \beta = 4,3 \cdot 10^{-24} \cdot 2,2 \cdot 10^{17} = 9,46 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

Выразим ионную растворимость (с учетом избытка реагента):

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{K_S^0}{\alpha_{\text{HD}^-}^2 \cdot c_{\text{H}_2\text{D}}^2}$$

Рассчитаем мольную долю иона HD^- (величину K_a для диметилглиоксима находим в таблице VII (см. Приложение):

$$\alpha_{\text{HD}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{2,6 \cdot 10^{-11}}{10^{-5} + 2,6 \cdot 10^{-11}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$$

Подставим это значение в выражение для ионной растворимости:

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{4,3 \cdot 10^{-24}}{(2,6 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (3 \cdot 10^{-3})^2} = 7,0 \cdot 10^{-8} \text{ М}$$

Общая растворимость диметилглиоксимата никеля складывается из молекулярной и ионной:

$$s = s_0 + [\text{Ni}^{2+}] = 9,46 \cdot 10^{-7} + 0,7 \cdot 10^{-7} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

Задачи

1. В 200 мл насыщенного раствора Hg_2SO_4 , подкисленного 0,001 М HNO_3 для предотвращения образования гидроксокомплексов ртути, со-

держится 0,0765 г ионов ртути. Вычислите растворимость Hg_2SO_4 в присутствии 0,0100 М $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и 0,02 М HNO_3 . Мол. масса Hg — 200,59. *Ответ:* $2,6 \cdot 10^{-4}$ М.

2. К насыщенному раствору BaF_2 прибавили равный объем раствора CaCl_2 , содержащего 0,0440 г соли в 1 литре. Выпадет ли осадок CaF_2 ? Ионной силой пренебречь. Мол. масса CaCl_2 — 110,98. *Ответ:* осадок выпадет.

3. Насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ разбавили в 5 раз и смешали с равным объемом раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащим 0,0670 г соли в 1 литре. Выпадет ли осадок BaC_2O_4 ? Ионной силой пренебречь. Мол. масса $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 134,0. *Ответ:* осадок не выпадет.

4. К раствору, содержащему 0,01753 г NaCl в 1 литре, прибавили равный объем раствора Ag_2SO_4 , полученного десятикратным разбавлением насыщенного раствора. Выпадет ли осадок? Ионной силой раствора пренебречь. Мол. масса NaCl — 58,45. *Ответ:* осадок выпадет.

5. Во сколько раз изменится растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,1 М NH_3 по сравнению с насыщенным водным раствором? Ионной силой пренебречь. *Ответ:* уменьшится в 16 раз.

6. Во сколько раз изменится растворимость BaSO_4 в: а) 0,1 М растворе BaCl_2 ; б) 0,1 М CuCl_2 — по сравнению с насыщенным водным раствором? *Ответ:* а) понизится в 386 раз; б) повысится \approx в 5 раз.

7. Во сколько раз изменится растворимость $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ в: а) 0,1 М растворе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; б) 0,1 М растворе NaIO_3 — по сравнению с насыщенным водным раствором? Ионной силой пренебречь. *Ответ:* а) понизится \approx в 5 раз; б) понизится в 130 раз.

8. Во сколько раз понизится растворимость $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ в: а) 0,1 М растворе $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; б) 0,1 М растворе NaIO_3 — по сравнению с насыщенным водным раствором? Ионной силой пренебречь. *Ответ:* а) в 5,2 раза; б) в 10^5 раз.

9. Рассчитайте pH начала осаждения и pH полного осаждения гидроксида магния из 0,1000 М раствора хлорида магния. Ионной силой пренебречь. *Ответ:* а) pH 9,1; б) pH 11,6.

10. Рассчитайте pH начала осаждения и pH полного осаждения гидроксида алюминия из 0,0100 М раствора хлорида алюминия. Ионной силой пренебречь. *Ответ:* а) pH 3,7; б) pH 5,0.

11. Сколько граммов NaBr необходимо добавить к 50,0 мл 0,0100 М AgNO_3 в 0,5 М растворе аммиака, чтобы выпал осадок AgBr ? Мол. масса NaBr — 95,95. *Ответ:* $1,0 \cdot 10^{-3}$ г.

12. Какова должна быть равновесная концентрация NH_3 , чтобы растворить 0,0035 моль твердого AgCl в 200 мл водного раствора аммиака? *Ответ:* 0,32 М.

13. Рассчитайте растворимость PbI_2 в растворе, содержащем 0,10 М HI . Влиянием ионной силы раствора пренебречь. *Ответ:* $2,0 \cdot 10^{-5}$ М.

14. Рассчитайте растворимость $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ в буферном растворе, содержащем 0,10 М NH_3 и 0,18 М NH_4Cl . Влиянием ионной силы пренебречь. *Ответ:* $1,4 \cdot 10^{-5}$ М.

15. Рассчитайте растворимость HgS в растворе, содержащем 0,10 М KI и 0,10 М HI . Влиянием ионной силы пренебречь. *Ответ:* $4,5 \cdot 10^{-4}$ М.

16. Рассчитайте растворимость Ag_2S в буферном растворе, содержащем 0,100 М KCN и 0,154 М HCN . Влиянием ионной силы пренебречь. *Ответ:* $3,8 \cdot 10^{-4}$ М.

17. Рассчитайте растворимость $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ в буферном растворе, содержащем 0,001 М NH_3 и 0,180 М NH_4Cl . Влиянием ионной силы пренебречь. *Ответ:* $2,8 \cdot 10^{-5}$ М.

18. Рассчитайте общую и молекулярную растворимость CuC_2O_4 в воде и в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Изобразите графически зависимость растворимости от концентрации $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов в координатах p_s — $p_{\text{C}_2\text{O}_4}$. Ионной силой, образованием гидроксокомплексов и других комплексных форм пренебречь. *Ответ:* а) 0,115 М; б) 0,115 М.

19. Рассчитайте общую и молекулярную растворимость AgCl в воде и в 0,0100 М AgNO_3 . Графически изобразите зависимость растворимости AgCl от концентрации AgNO_3 в координатах p_s — p_{AgNO_3} в интервале p_{AgNO_3} 5—1. *Ответ:* а) $1,3 \cdot 10^{-5}$ М; б) $2,2 \cdot 10^{-7}$ М.

20. Растворимость KCl в ледяной CH_3COOH при 30 °С составляет 0,0310 М, а константа его диссоциации $K_{\text{дис}} = 1,3 \cdot 10^{-7}$. Рассчитайте молекулярную растворимость и K_S^0 в этих условиях. *Ответ:* $s_0 = 0,031$ М; $K_S^0 = 4,0 \cdot 10^{-9}$.

21. Можно ли пренебречь молекулярной растворимостью хлорида серебра в: а) насыщенном водном растворе; б) присутствии 0,0100 М избытка Ag^+ ? *Ответ:* а) можно пренебречь; б) нельзя пренебречь.

22. Можно ли пренебречь молекулярной растворимостью соединения АВ в воде, если $K_S^0 = 1,0 \cdot 10^{-10}$, а константа диссоциации $K_{\text{дис}}$ равна: а) $1,0 \cdot 10^{-4}$; б) $1,0 \cdot 10^{-8}$? Оцените вклад молекулярной растворимости в общую растворимость. *Ответ:* а) нельзя пренебречь, вклад $\approx 9\%$; б) нельзя, вклад $\approx 100\%$.

23. Растворимость бензойной кислоты в насыщенном растворе при 25 °С равна 0,0240 М и $K_S = 1,4 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте константу диссоциации бензойной кислоты. *Ответ:* $K_a = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

24. Какова общая и молекулярная растворимость гидроксидиолина железа при pH 4,00 в присутствии 0,0100 М избытка 8-гидроксидиолина? Примите $\gamma = 1$. *Ответ:* а) $2,5 \cdot 10^{-10}$ М; б) $2,5 \cdot 10^{-10}$ М.

25. Раствор содержит 0,010 М Br^- и 0,003 М I^- . Показать расчетом: а) возможно ли количественное разделение обоих ионов осаждением их AgNO_3 ; б) какой ион начнет осаждаться первым? *Ответ:* а) да; б) иодид-ион.

26. Рассчитайте интервал концентрации ионов водорода, в котором можно разделить ионы Fe(II) и Cd(II) в насыщенном растворе H_2S ($c = 0,1$ М), если исходная концентрация каждого иона 0,010 М и понижение концентрации до $1,0 \cdot 10^{-6}$ М соответствуют количественному удалению иона. *Ответ:* $2,24 \cdot 10^{-3}$ – $3,54$ М.

Вопросы

1. Как связаны термодинамическое (K_S^0), реальное (K_S) и условное (K'_S) произведения растворимости?
2. Какие факторы влияют на растворимость осадков? Ответ мотивируйте формулами.
3. Укажите последовательность выпадения иодидов при добавлении KI к эквимольной смеси нитратов свинца и висмута, содержащей по 0,1 М солей. $K_{S, \text{PbI}_2}^0 = 1,1 \cdot 10^{-9}$; $K_{S, \text{BiI}_3}^0 = 6,2 \cdot 10^{-12}$.
4. Изобразите на одном рисунке влияние концентрации ионов Ag^+ и Cl^- на растворимость AgCl . Ответ мотивируйте формулами.
5. Какой осадок более растворим: AgIO_3 или $\text{La(IO}_3)_3$? $K_{S, \text{AgIO}_3}^0 = 3,0 \cdot 10^{-8}$; $K_{S, \text{La(IO}_3)_3}^0 = 6,2 \cdot 10^{-12}$.
6. Сформулируйте условия образования и растворения осадков. Ответ мотивируйте формулами.
7. Что такое ионная (s) и молекулярная (s_0) растворимости? Какие факторы влияют на величину s и s_0 ?
8. Как влияет присутствие одноименного иона на ионную и молекулярную растворимости? Ответ мотивируйте формулами.
9. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя? Ответ мотивируйте формулами.

10. Как связаны растворимость и произведение растворимости? Приведите вывод соответствующих формул.
11. Повысится или понизится растворимость AgI в присутствии: а) $0,1 \text{ M NaI}$; б) $0,1 \text{ M NaNO}_3$? Ответ мотивируйте формулами.
12. Растворимость каких соединений зависит от кислотности раствора и почему: Mg(OH)_2 , CaCO_3 , ZnS , BaSO_4 , AgCl ? Ответ мотивируйте формулами.
13. Как влияет на растворимость малорастворимых электролитов введение в их раствор посторонних сильных электролитов? Ответ мотивируйте формулами.
14. Сформулируйте правило произведения растворимости.
15. От каких факторов зависит растворимость малорастворимых солей слабых кислот? Сформулируйте условия растворения таких осадков.
16. Как меняется растворимость малорастворимых электролитов при введении в их раствор сильных электролитов с одноименным ионом? Ответ мотивируйте формулами.
17. Выведите формулу для расчета растворимости соединения A_mB_n .
18. Каковы причины растворимости малорастворимых соединений в кислотах и щелочах? Ответ мотивируйте формулами.
19. Соединения Mn(OH)_2 и CoCO_3 имеют близкие значения произведений растворимости. Одинакова ли их растворимость?
20. При какой величине pH раствора (3,0; 5,0; 7,0; 9,0) растворимость ZnS будет максимальна (минимальна)?
21. В каком растворе осаждение ионов бария дихроматом будет наиболее полным: а) $0,2 \text{ M CH}_3\text{COOH}$; б) $0,2 \text{ M HCl}$; в) $0,2 \text{ M CH}_3\text{COONa}$?
22. Какое значение pH раствора (7,0 или 10,0) обеспечивает лучшую растворимость Mg(OH)_2 ?
23. Произведение растворимости BaCrO_4 на четыре порядка выше соответствующей константы для PbCrO_4 . Почему хромат бария в отличие от хромата свинца не растворяется в гидроксиде натрия?
24. В каком растворе растворимость Mg(OH)_2 наибольшая (наименьшая): а) H_2O ; б) $0,1 \text{ M NH}_3$; в) $0,1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$; г) $0,1 \text{ M HCl}$?
25. Величины произведений растворимости соединений CaC_2O_4 и CaCO_3 близки между собой. Почему первое соединение в отличие от второго не растворяется в разбавленной уксусной кислоте?

4.2. Гравиметрические методы

Гравиметрическое определение методом осаждения состоит из нескольких этапов:

- 1) осаждение соединения в виде осаждаемой формы;
- 2) фильтрование полученной смеси для отделения осадка;
- 3) промывание осадка для удаления адсорбированных примесей;
- 4) высушивание или прокаливание для превращения осадка в гравиметрическую форму;
- 5) взвешивание полученного соединения;
- 6) вычисление результатов определения.

Реже в ходе гравиметрического анализа определяемое вещество отгоняют в виде летучего соединения (метод отгонки).

На некоторых этапах определения необходимо проведение расчетов с достаточно высокой точностью, на других стадиях вычисления могут иметь приближенный характер, например расчет величины навески, количества осадителя, объема промывной жидкости.

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называют *гравиметрическим фактором*:

$$F = \frac{a \cdot \text{мол. масса определяемого компонента}}{b \cdot \text{мол. масса гравиметрической формы}},$$

где a и b — коэффициенты, обеспечивающие равенство числа молей определяемого компонента в числителе и знаменателе.

Желательно, чтобы значение F было мало (для снижения относительной погрешности результата определения нужного компонента).

Гравиметрический фактор можно рассчитать и в тех случаях, когда определяемый компонент не входит в состав гравиметрической формы, если известны стехиометрические соотношения между соединениями.

Масса гравиметрической формы зависит от погрешности весов, а также от массы осаждаемой формы. Погрешность аналитических весов составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г. Вместе с тем относительная погрешность гравиметрического определения должна быть не более 0,1%, поэтому величина погрешности весов не должна превышать 0,1% от минимальной массы гравиметрической формы m (г). Тогда имеем:

$$m \geq \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 \text{ или } m \geq 0,1$$

В свою очередь, масса осаждаемой формы определяется структурой осадка, размерами воронки для фильтрования и тигля для прокаливании осадка. Выбор оптимальной массы осаждаемой формы и оценку массы гравиметрической формы можно провести на основании следующих сведений:

Тип осадка	Масса осаждаемой формы, г
Аморфный ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и т. п.), мелкодисперсный	0,07–0,1
Кристаллический, легкий (CaCO_3 и т. п.)	0,1–0,15
Кристаллический, тяжелый (BaSO_4 и т. п.)	0,2–0,4
Кристаллический, очень тяжелый (PbSO_4 , AgCl и т. п.)	$\leq 0,5$

Величина навески анализируемой пробы зависит от массы гравиметрической формы, массовой доли определяемого компонента, содержания его в гравиметрической форме и точности взвешивания. Расчет величины навески (для проведения единичного определения) можно провести по формуле:

$$p = \frac{mF}{\omega} \cdot 100,$$

где p — масса навески, г; m — масса гравиметрической формы, г; F — гравиметрический фактор; ω — массовая доля выделяемого компонента, %.

Искомую массу определяемого компонента $m_{\text{опр}}$ (г) можно рассчитать по формуле:

$$m_{\text{опр}} = mF$$

Если необходимо найти массовую долю (%) определяемого компонента, массу его делят на массу навески p , взятой для данного определения, и умножают на 100:

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{опр}}}{F} \cdot 100 = \frac{mF}{p} \cdot 100$$

На основании данных гравиметрического элементного анализа может быть также установлена формула анализируемого соединения.

Осаждение считают количественным, если концентрация определяемого компонента в растворе не превышает 10^{-6} М и остаточное количество осаждаемого вещества не выходит за пределы точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г). Для более полного выделения осаждаемого компонента вводят избыток осадителя по сравнению с величиной, рассчитанной согласно стехиометрии реакции.

Количество осадителя определяется растворимостью осаждаемой формы и летучестью осадителя: если он летучий, рекомендуется использовать двухкратный избыток осадителя, для нелетучего осадителя рекомендуется 10–30% избыток.

Для удаления адсорбированных примесей осадки промывают. Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки с низкой растворимостью промывают водой, кристаллические осадки с высокой растворимостью — раствором такого электролита, который имеет

одноименный ион. Аморфные и мелкодисперсные кристаллические легко пептизирующиеся осадки промывают раствором электролита, например нитрата или хлорида аммония, который при прокаливании осадка улетучивается.

При этом во всех случаях более эффективно многократное промывание небольшими порциями, чем при меньшем числе раз большими порциями при одном и том же объеме промывной жидкости.

Концентрацию c_n отмываемого вещества в объеме V_0 промывной жидкости, остающейся в осадке и не стекающей через фильтр, после n -го промывания можно рассчитать по формуле:

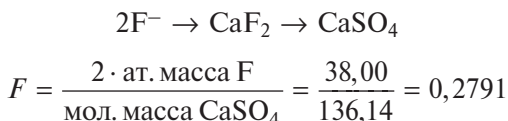
$$c_n = c_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n, \quad (4.11)$$

где c_0 — начальная концентрация отмываемого вещества, г/мл; V — объем каждой очередной порции промывной жидкости, мл; V_0 — объем жидкости, удерживаемой осадком.

Формула (4.11) позволяет также оценить *общий объем промывной жидкости*. Эту зависимость можно использовать только для ориентировочного расчета, поскольку на самом деле осадок следует отмывать не только от посторонних веществ, находящихся в смачивающей жидкости, но и от адсорбированных веществ. Зная состав промывной жидкости и произведение растворимости осадка, можно оценить потери при промывании осадка из-за растворимости.

Пример 1. Вычислите гравиметрический фактор при определении фторид-иона по схеме: $F^- \rightarrow CaF_2 \rightarrow CaSO_4$. Ат. масса F — 19,0; мол. масса: CaF_2 — 78,08; $CaSO_4$ — 136,14.

Решение. Находим стехиометрические соотношения между соединениями в схеме:



Пример 2. Рассчитайте навеску типографского сплава для определения свинца в виде $PbSO_4$, если его содержание составляет 70,0%. Гравиметрический фактор $F_{Pb} = 0,6832$.

Решение. Сульфат свинца — кристаллический, очень тяжелый осадок, поэтому проводим расчет, принимая массу осаждаемой формы равной 0,5 г. Гравиметрическая и осаждаемая формы в данном случае совпадают, поэтому полагаем $m = 0,5$ г. Рассчитываем величину навески (г):

$$p = \frac{0,5 \cdot 0,6834}{0,7} = 0,4881 \approx 0,49 \text{ г}$$

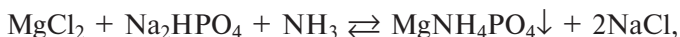
Пример 3. Какую навеску зерна следует взять для определения влажности, если допустимое содержание влаги в зерне не должно превышать 5%?

Решение. Минимальная потеря массы при высушивании не должна быть меньше 0,1 г, что соответствует 5% от навески, значит:

$$p = \frac{0,1}{5} \cdot 100 \geq 2 \text{ г}$$

Пример 4. Сколько мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 нужно для осаждения магния в виде MgNH_4PO_4 из 150 мл 0,0500 М раствора MgCl_2 ?

Решение. Записываем уравнение реакции осаждения:



из которого видно, что на 1 моль MgCl_2 расходуется 1 моль Na_2HPO_4 . Рассчитываем количество хлорида магния в растворе:

$$n_{\text{MgCl}_2} = \frac{0,5 \cdot 150}{1000} = 0,0075 \text{ моль}$$

Вычисляем объем раствора гидрофосфата натрия, в котором содержится 0,0075 моль этого осадителя: $V = 0,0075/0,1 = 0,075$ л или 75 мл. Учитывая необходимый избыток осадителя (30%), находим:

$$V = \frac{75 \cdot 130}{100} = 97,5 \text{ мл}$$

Пример 5. Если общий объем промывной жидкости 100 мл и $V_0 = 1$ мл, рассчитайте соотношение c_n/c_0 при промывании осадка: а) 25 мл; б) 10 мл.

Решение.

$$\text{а) } \frac{c_n}{c_0} = \left(\frac{1}{1 + 25} \right)^4 = 2,1 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{б) } \frac{c_n}{c_0} = \left(\frac{1}{1 + 10} \right)^{10} = 3,9 \cdot 10^{-11}.$$

Пример 6. Оцените концентрацию посторонних примесей, оставшихся в осадке сульфата бария после его промывания 150 мл воды порциями по 15 мл и по 30 мл. Исходная концентрация примесей равна $5 \cdot 10^{-3}$ М, объем воды, удерживаемый осадком, составляет 1 мл.

Решение. Рассчитываем концентрацию примесей в осадке после промывания его десятью порциями воды по 15 мл:

$$c = \left(\frac{1}{1 + 15} \right)^{10} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 9,1 \cdot 10^{-13} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 4,6 \cdot 10^{-15} \text{ М}$$

и после промывания осадка пятью порциями воды по 30 мл:

$$c = \left(\frac{1}{1 + 30} \right)^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 3,4 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

Очевидно, что 10-кратное промывание порциями меньшего объема эффективнее, чем 5-кратное промывание порциями, большими по объему.

Пример 7. Рассчитайте массовую долю (%) потерь, если при промывании осадка BaSO_4 массой 0,4500 г использовали 220 мл воды. $K_{S, \text{BaSO}_4}^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Мол. масса BaSO_4 — 233,39.

Решение. Вычисляем растворимость осадка, предположив, что при его промывании образуется насыщенный раствор, и считая, что $\gamma = 1$:

$$s = \sqrt{K_S^0} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Масса осадка в промывной воде (потеря осадка) составляет:

$$m = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,39 \cdot 0,22 = 5,39 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

Массовая доля (%) потерь осадка сульфата бария равна:

$$\omega, \% = \frac{5,39 \cdot 10^{-4}}{0,4500} \cdot 100 = 0,12$$

Отметим, что на практике указанные потери могут быть существенно меньше, поскольку насыщения промывных вод обычно не происходит.

Пример 8. Навеску каолина массой 0,2480 г растворили, после отделения кремниевой кислоты раствор разбавили до 250,0 мл в мерной колбе. Из 20,00 мл полученного раствора алюминий осадили 8-гидроксихинолином. После высушивания получили осадок массой 0,1038 г. Какова массовая доля (%) оксида алюминия в каолине? Мол. масса: $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ — 459,44; Al_2O_3 — 101,96.

Решение. Вычисляем массу осадка гидроксихинолината алюминия, $\text{Al}(\text{Ox})_3$, получающегося из 250 мл раствора:

$$m = \frac{250,0 \cdot 0,1038}{20,00} = 1,2975 \text{ г}$$

Гравиметрический фактор равен:

$$F = \frac{\text{мол. масса } \text{Al}_2\text{O}_3}{2 \cdot \text{мол. масса } \text{Al}(\text{Ox})_3} = \frac{101,96}{2 \cdot 459,44} = 0,1110$$

Умножив массу осадка на гравиметрический фактор, находим массу оксида алюминия, Al_2O_3 :

$$m = 1,2975 \cdot 0,1110 = 0,1440 \text{ г}$$

Массовая доля (%) Al_2O_3 равна:

$$\omega, \% = \frac{0,1440 \cdot 100}{0,2480} = 58,07$$

Пример 9. Определите формулу минерала, если массовые доли (%) компонентов: Mn — 39,56; Si — 20,22; O — 34,56; прочие элементы — 5,662. Мол. масса: Mn — 54,94; Si — 28,09; O — 16,00.

Решение. Для установления формулы любого химического соединения по данным определения элементов, входящих в его состав, следует найти соотношение числа атомов. Расчет соотношения атомов в химическом соединении, например $\text{A}_x\text{E}_y\text{C}_z$, можно провести по формуле:

$$\frac{\omega_{\text{A}}, \%}{M(\text{A})} : \frac{\omega_{\text{B}}, \%}{M(\text{B})} : \frac{\omega_{\text{C}}, \%}{M(\text{C})} = x : y : z$$

Находим соотношение числа атомов в минерале $\text{Mn}_x\text{Si}_y\text{O}_z$:

$$x : y : z = \frac{39,56}{54,94} : \frac{20,22}{28,09} : \frac{34,56}{16} = 0,72 : 0,72 : 2,16$$

Разделив числа на меньшее из них, получаем: $x : y : z = 1 : 1 : 3$. Следовательно, формула минерала $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$.

Задачи

1. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении магния в виде магнийаммонийфосфата, если гравиметрической формой служило соединение $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Ответ:* 0,2184.

2. Найдите гравиметрический фактор при определении оксида алюминия, если гравиметрической формой служило соединение $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$. *Ответ:* 0,1110.

3. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении NiO , если гравиметрической формой служило соединение $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$. *Ответ:* 0,2585.

4. Найдите гравиметрический фактор при определении B_2O_3 , если гравиметрической формой служило соединение KBF_4 . *Ответ:* 0,2747.

5. Рассчитайте гравиметрические факторы при определении Na, Zn и UO_2 , если во всех случаях гравиметрической формой служило соединение $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Ответ:* а) 0,0150; б) 0,0423; в) 0,1757.

6. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении трихлорэтилена по схеме $\text{C}_2\text{HCl}_3 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$. *Ответ:* 0,3056.

7. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении CaC_2 по схеме $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{AgCl}$. *Ответ:* 0,2236.

8. Рассчитайте гравиметрические факторы при определении Са, СаО, Р₂О₅, если гравиметрической формой служил Са₃(РО₄)₂. *Ответ:* а) 0,3876; б) 0,5423; в) 0,4576.

9. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении серы по схеме: S → Н₂S → CdS → CuS → CuO. *Ответ:* 0,4031.

10. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении К₂О, если гравиметрической формой служило соединение К₂РtСl₆. *Ответ:* 0,1938.

11. Выразите гравиметрический фактор при определении фосфора по схеме: Р → Р₂О₅ → РО₄³⁻ → (NH₄)[РМо₁₂О₄₀] → РМоО₄. *Ответ:*

$$F = \frac{2 \cdot \text{ат. масса Р}}{24 \cdot \text{мол. масса РМоО}_4}.$$

12. Какую навеску бронзы, содержащей около 75% меди, следует взять для определения меди электрогравиметрическим методом? Масса гравиметрической формы $m = 0,1$ г. *Ответ:* 0,13 г.

13. Рассчитайте навеску стали, содержащей около 12% никеля, для определения его в виде диметилглиоксимата. *Ответ:* 0,17 г.

14. Какую навеску медного купороса следует взять для определения кристаллизационной воды? *Ответ:* 0,28 г.

15. Можно ли применить гравиметрический метод для определения содержания кремния в стали, если оно не превышает 0,1%? *Ответ:* нельзя.

16. Рассчитайте навеску руды для определения железа в виде оксида железа, если его содержание составляет 20%. *Ответ:* 0,35 г.

17. Сколько граммов листьев нужно взять для определения зольности, если остаток после сжигания не превышает 0,1%? *Ответ:* 100 г.

18. Какую навеску латуни, содержащей 5% олова, нужно взять для определения его в виде диоксида? *Ответ:* 1,6 г.

19. Для выполнения трех параллельных гравиметрических определений кристаллизационной воды в эпсомите MgSO₄ · 7Н₂О взяли навеску массой 4 г. Достаточно ли масса навески, если содержание примесей обычно не превышает 8%? *Ответ:* достаточна. На одно определение требуется 0,2 г.

20. Рассчитайте массу навески известняка для определения кальция в виде его оксалата, если гравиметрической формой служили: а) оксид кальция; б) сульфат кальция, а масса гравиметрической формы $m = 0,1$ г. *Ответ:* а) 0,18 г; б) 0,08 г.

21. Какую навеску почвы следует взять для определения влажности, если обычно влажность не превышает 8%? *Ответ:* 1,25 г.

22. Какой объем минеральной воды, содержащей 0,35 г/л сульфата натрия, необходим для проведения трех параллельных гравиметрических определений сульфат-иона в виде сульфата бария? *Ответ:* 1,1 л.

23. Какие навески суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ надо взять для определения: а) кальция в виде CaSO_4 ; б) фосфора в виде магнийаммоний-фосфата с прокаливанием его до пирофосфата магния? *Ответ:* а) 0,17 г; б) 0,11 г.

24. Пробу массой 0,3965 г, содержащую мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), количественно обезводили в токе сухого воздуха нагреванием. При пропускании воздуха через трубку, заполненную осушителем, масса трубки увеличилась на 0,1041 г. Рассчитайте массовую долю (%) мирабилита в пробе, полагая, что единственным источником воды в ней был минерал. Мол. масса $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 322,195. *Ответ:* 53,74%.

25. Масса серы в пробе составляла 0,1000 г. Для определения серы ее окислили до SO_4^{2-} и осадили в виде BaSO_4 , используя в качестве осадителя BaCl_2 . Концентрация BaCl_2 , оставшегося после осаждения, равна 0,01 М; конечный объем 100 мл. Рассчитайте: а) потерю серы в граммах за счет растворимости осадка; б) массу серы, потерянной при промывании осадка четырьмя порциями воды по 20 мл; в) относительную погрешность анализа, обусловленную растворимостью осадка. *Ответ:* а) $4,2 \cdot 10^{-8}$ г; б) $2,9 \cdot 10^{-5}$ г; в) 0,029%.

26. Навеску фосфорного удобрения массой 0,1573 г разложили концентрированной азотной кислотой. После разбавления осадили PO_4^{3-} в виде соединения $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Масса высушенного осадка оказалась равной 0,4958 г. Гравиметрическая и осаждаемая формы в данном случае совпадают. Рассчитайте массовую долю (%) P_2O_5 в пробе. *Ответ:* 10,7%.

27. Пробу глазной мази массой 1,5318 г, содержащей хлоромидин ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$), нагрели в запаянной ампуле с металлическим натрием. После соответствующей подготовки пробы осадили хлорид-ионы в виде AgCl . Масса гравиметрической формы равна 0,01918 г. Рассчитайте массовую долю (%) хлоромидина в пробе. *Ответ:* 1,11%.

28. Пробу массой 0,5625 г, содержащую $\approx 10\%$ BaO , растворили в кислоте. Сколько граммов диэтилсульфата $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, учитывая 30% избыток, нужно взять для гомогенного осаждения бария в виде BaSO_4 ? *Ответ:* 0,075 г.

29. Для стандартизации раствора сульфата натрия его осадили в виде BaSO_4 . Какова концентрация раствора сульфата натрия, если из 20,00 мл выделено 0,1115 г BaSO_4 ? Мол. масса BaSO_4 — 233,39. *Ответ:* 0,02389 М.

30. Из одинаковых аликвот раствора MgCl_2 выделили 0,2872 г $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ и 0,2633 г AgCl . Содержит ли анализируемый препарат MgCl_2 примеси других солей магния или хлорида? Мол. масса: $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ — 312,61; AgCl — 143,32. *Ответ:* не содержит, $n_{\text{Cl}}/n_{\text{Mg}} = 1,9997$.

31. При стандартизации раствора хлорида магния из 20,00 мл осадили магний в виде $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и после прокаливании получили 0,1050 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (гравиметрическая форма). Какова концентрация раствора MgCl_2 ? Мол. масса $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — 222,55. *Ответ:* 0,04718 М.

32. Сколько миллилитров 5% раствора BaCl_2 нужно для осаждения сульфат-иона из 10 мл 5,5% раствора H_2SO_4 с учетом 30% избытка ($\rho = 1,035 \text{ г/см}^3$)? *Ответ:* 37 мл.

33. Из одинаковых аликвот раствора K_2SO_4 выделили 0,4241 г KClO_4 и 0,3537 г BaSO_4 . Является ли анализируемая соль единственным источником ионов калия и сульфат-ионов в растворе? Мол. масса: KClO_4 — 138,55; BaSO_4 — 233,39. *Ответ:* является единственным источником.

34. Сколько миллилитров 0,1 М раствора HCl с учетом 30% избытка необходимо для количественного осаждения серебра в форме AgCl из 200 мл раствора, содержащего AgNO_3 массой 100 мг? *Ответ:* 7,6 мл.

35. Рассчитайте pH количественного осаждения оксалата кальция 0,1 М раствором оксалата аммония. *Ответ:* pH 2,66.

36. Какой объем 5% раствора нитрата серебра (мл) следует взять для количественного осаждения хлорида в форме AgCl из 200 мл 0,01 М раствора соляной кислоты? *Ответ:* 7 мл.

37. Рассчитайте потери свинца за счет растворимости PbSO_4 при осаждении из 200 мл $5,00 \cdot 10^{-3}$ М раствора нитрата свинца: а) эквивалентным; б) полуторакратным избытком серной кислоты. *Ответ:* а) $5,2 \cdot 10^{-3}$ г; б) $2,65 \cdot 10^{-4}$ г.

38. Сколько граммов осадка будет потеряно при промывании $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: а) 100 мл воды; б) равным объемом 0,05% раствора оксалата аммония? *Ответ:* а) $7,1 \cdot 10^{-4}$ г; б) $8,3 \cdot 10^{-6}$ г.

39. Найдите потери железа (г) при промывании осадка $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 200 мл аммиачного буферного раствора состава: NH_3 (0,128 М), NH_4Cl (1,25 М). *Ответ:* $8 \cdot 10^{-20}$ г.

40. Какой максимальный объем воды можно использовать для промывания осадка BaSO_4 , чтобы потери не превысили 0,0002 г. *Ответ:* не более 75 мл.

41. Осадок ZnS массой 0,1949 г промыли 800 мл 0,001 М HCl , насыщенной H_2S ($c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1 \text{ М}$). Рассчитайте потери цинка (%) при промыва-

нии. Ионной силой пренебречь. Мол. масса: Zn — 65,37; ZnS — 97,43.
Ответ: $4 \cdot 10^{-3}\%$.

42. Рассчитайте потери кальция при промывании осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 250 мл воды. При какой общей концентрации оксалата в промывной жидкости с pH 4,00 потери при промывании 0,1 г осадка 250 мл этой жидкости не превысят 0,1% по массе? Ионную силу не учитывать. Мол. масса: Ca — 40,08; $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 146,11. *Ответ:* потери Ca $4,8 \cdot 10^{-4}$ г; $c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 6,6 \cdot 10^{-4}$ М.

43. Найдите потери Cl (г) при промывании осадка AgCl 100 мл воды. Допустимы ли эти потери при гравиметрическом определении хлорида? $K_S^0 = 1,80 \cdot 10^{-10}$; $\beta_{\text{AgCl}} = 5,0 \cdot 10^2$. Мол. масса: Cl — 35,45; AgCl — 143,32. *Ответ:* $m_{\text{Cl}} = 4,86 \cdot 10^{-5}$ г, потери допустимы.

44. Рассчитайте относительную погрешность определения серы в виде BaSO_4 за счет промывания осадка массой 0,4000 г водой объемом 300 мл. Мол. масса BaSO_4 — 233,39. *Ответ:* относительная погрешность составляет 0,18%.

45. Из навески стали массой 1,0000 г получили осадок SiO_2 и WO_3 общей массой 0,1327 г. После обработки осадка H_2SO_4 и HF и прокаливания его масса уменьшилась на 0,0631 г. Каковы массовые доли (%) Si и W в стали? *Ответ:* $\omega_{\text{Si}}, \% = 2,95$; $\omega_{\text{W}}, \% = 5,52$.

46. Для анализа технического NaCl взяли две навески. Из одной навески 0,1350 г получили 0,2826 г AgCl . В другой нашли содержание влаги — 4,05%. Найдите массовую долю NaCl в сухом продукте (%). Мол. масса: NaCl — 58,44; AgCl — 143,22. *Ответ:* $\omega_{\text{NaCl}}, \% = 89,84$.

47. Из навески смеси CaCO_3 и SrCO_3 массой 0,3500 г после прокаливания получили 0,2231 г оксидов. Каковы массовые доли (%) CaCO_3 и SrCO_3 в смеси? *Ответ:* $\omega_{\text{CaCO}_3}, \% = 35,46$; $\omega_{\text{SrCO}_3}, \% = 64,54$.

48. Из навески образца массой 0,6667 г получили 0,1010 г $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ и 0,2472 г PbMoO_4 . Каковы массовые доли (%) Ni и Pb в стали? *Ответ:* $\omega_{\text{Ni}}, \% = 3,08$; $\omega_{\text{Pb}}, \% = 20,93$.

49. При прокаливании смеси KHCO_3 и K_2CO_3 массой 0,4280 г масса уменьшилась на 0,0663 г. Каковы массовые доли (%) компонентов смеси? Мол. масса: KHCO_3 — 100,11; K_2CO_3 — 138,20. *Ответ:* $\omega_{\text{KHCO}_3}, \% = 50$; $\omega_{\text{K}_2\text{CO}_3}, \% = 50$.

50. Из навески смеси NaCl и KCl массой 0,3575 г выделили 0,1162 г KClO_4 . Рассчитайте массовые доли (%) солей в пробе. Мол. масса: KClO_4 — 138,55; KCl — 74,55. *Ответ:* $\omega_{\text{NaCl}}, \% = 82,52$; $\omega_{\text{KCl}}, \% = 17,48$.

51. Из навески иодата бария массой 0,5101 г получили осадок BaSO_4 массой 0,2357 г. Определите число молекул воды в соединении. Мол.

масса: BaSO_4 — 233,39; H_2O — 18,01; $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ — 487,13. *Ответ:* одна молекула H_2O .

52. Найдите формулу органического соединения, если результаты элементного анализа (массовые доли): C — 75,93%; H — 6,37%; N — 17,70%. Мол. масса: C — 12,01; H — 1,007; N — 14,007. *Ответ:* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

53. Установите формулу соединения, если получены следующие результаты элементного анализа: Fe — 63,64%; S — 36,36%. Мол. масса: Fe — 55,85; S — 32,06. *Ответ:* FeS .

54. Рассчитайте pH начала осаждения и pH полного осаждения гидроксида никеля из 0,2 М раствора хлорида никеля. Ионной силой пренебречь. $K_S^0 = 2 \cdot 10^{-15}$. *Ответ:* а) pH 7,00; б) pH 9,65.

55. Рассчитайте pH начала осаждения и pH полного осаждения гидроксида алюминия из 0,01 М раствора хлорида алюминия. Ионной силой пренебречь. $K_S^0 = 3,2 \cdot 10^{-34}$. *Ответ:* а) pH 3,17; б) pH 4,84.

56. Рассчитайте pH начала осаждения и pH полного осаждения гидроксида лантана из 0,1 М раствора нитрата лантана. Ионной силой пренебречь. $K_S^0 = 6,5 \cdot 10^{-29}$. *Ответ:* а) pH 4,94; б) pH 6,60.

57. Рассчитайте относительную погрешность определения серы в виде сульфата бария за счет промывания 0,1500 г осадка BaSO_4 200 мл дистиллированной воды, содержащей 2 мл 5 М HCl . Мол. масса S — 32,06; BaSO_4 — 233,39. $K_S^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $K_{a,\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-2}$. *Ответ:* относительная погрешность составляет 0,73%.

58. Рассчитайте относительную погрешность определения кальция в виде фторида кальция за счет промывания 0,2000 г осадка 250 мл раствора фторида натрия, содержащего 2 мл 5 М HCl . $K_S^0 = 4,0 \cdot 10^{-11}$; $K_{a,\text{HF}} = 6,2 \cdot 10^{-1}$. Мол. масса Ca — 40,08; CaF_2 — 78,08. *Ответ:* относительная погрешность составляет $4,4 \cdot 10^{-5}\%$.

59. Будет ли осаждение оксалата серебра полным, если его проводить 0,1 М раствором оксалата аммония при pH 5? *Ответ:* не будет полным.

Вопросы

1. Когда осаждение считают практически полным? Как добиться полноты осаждения? Какие потери осадка допустимы в гравиметрии?
2. Назовите и обоснуйте требования к осаждаемой и гравиметрической формам.
3. Как влияет на растворимость осадка избыток осадителя? Всегда ли при осаждении применяют полуторакратный избыток осадителя? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами, графиками.

4. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?
5. От каких факторов зависит рН полного осаждения малорастворимых соединений слабых кислот? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами.
6. Чем объясняется влияние рН на полноту осаждения малорастворимого соединения? В каких случаях это влияние существенно, а в каких практически не сказывается? Ответ мотивируйте.
7. Как зависит рН полного осаждения гидроксида металла от его произведения растворимости?
8. Изобразите графически зависимость растворимости гидроксида алюминия от рН (в координатах s —рН). Что такое изоэлектрическая точка?
9. Что такое пересыщение, относительное пересыщение? Как влияет относительное пересыщение на форму осадка? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами и рисунками.
10. Напишите выражение для пересыщения и относительного пересыщения. Как можно понизить концентрацию осадителя при проведении осаждения? Каким образом повышают растворимость осадка для уменьшения пересыщения?
11. Всегда ли величину относительного пересыщения удастся понизить до значений, обеспечивающих уменьшение числа центров кристаллизации в растворе?
12. Объясните, от каких факторов зависит, будет ли осадок кристаллическим или аморфным. Приведите примеры.
13. Сформулируйте и объясните условия выпадения кристаллических осадков. Ответ обоснуйте.
14. Сформулируйте и объясните условия выделения легко фильтруемых чистых аморфных осадков. Ответ обоснуйте.
15. Какие процессы происходят во время старения осадка? Почему старение кристаллических осадков выгодно для анализа? Ответ мотивируйте.
16. Какой процесс называют остальдовским созреванием?
17. В чем сущность метода гомогенного осаждения? В чем его преимущества перед классическим методом осаждения? Приведите примеры осаждения из гомогенного раствора: а) регулированием рН среды; б) регулированием концентрации иона-осадителя; в) синтезом осадителя в растворе в процессе осаждения.

18. Охарактеризуйте виды загрязнения осадка.
19. Чем отличается соосаждение от совместного осаждения? Почему в гравиметрии приходится предупреждать совместное осаждение? Как это можно сделать? Приведите примеры.
20. Сформулируйте условия изоморфного осаждения.
21. Сформулируйте правила адсорбции.
22. Сформулируйте правило Панета—Фаянса—Хана.
23. Какие осадки — кристаллические или аморфные — адсорбируют растворенные вещества в большей степени? Почему? Как влияет на адсорбцию: а) температура; б) величина поверхности осадка; в) концентрация адсорбирующегося вещества? Ответ мотивируйте.
24. Приведите уравнение изотермы адсорбции и ее графическое изображение. Назовите факторы, влияющие на количество адсорбированных осадком примесей.
25. Как зависит полнота осаждения BaSO_4 от количества осадителя, температуры, величины pH и присутствия в растворе посторонних электролитов?
26. Почему MgNH_4PO_4 осаждают при охлаждении, а BaSO_4 — при нагревании? $K_S^0 = 1,0 \cdot 10^{-12}$ и $1,1 \cdot 10^{-10}$ соответственно.
27. Какому осадителю (аммиак, мочевина) следует отдать предпочтение при осаждении гидроксида железа(III)? Почему?
28. Какой из осадителей (раствор NaOH или NH_3) и почему имеет преимущества при осаждении $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$?
29. Каким осадителем (серная кислота, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$) предпочтительнее осаждают BaSO_4 и почему?
30. В каком случае условия гравиметрического определения никеля в виде диметилглиоксимата будут оптимальные: к раствору, содержащему ионы M(II) , в качестве осадителя добавляют: а) раствор диметилглиоксима; б) диацетил и гидроксиламин?
31. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка AgI в начале осаждения: а) к раствору AgNO_3 добавляют NaI ; б) к раствору NaI добавляют AgNO_3 ?
32. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка AgI после осаждения при условии избытка осадителя: а) к раствору AgNO_3 добавляют NaI ; б) к раствору NaI добавляют AgNO_3 ?
33. Почему для получения чистого осадка BaSO_4 в качестве осадителя целесообразно использовать именно BaCl_2 , а не BaBr_2 , $\text{Ba(NO}_3)_2$ или BaClO_4 ?

34. Чем загрязнен (внутри и снаружи) осадок BaSO_4 при добавлении раствора BaCl_2 к раствору H_2SO_4 и наоборот?
35. Какие примеси с наибольшей вероятностью будет окклюлировать и адсорбировать осадок $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ при добавлении избытка BaCl_2 к KIO_3 и наоборот? Ответ поясните.
36. Какое из соединений, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, рекомендуется использовать в качестве осадителя при гравиметрическом определении кальция?
37. Назовите два основных фактора, определяющих устойчивость коллоидной системы. Изобразите схематически строение коллоидной частицы.
38. Изобразите схематически строение мицелл хлорида серебра, образующихся в растворе: а) хлорид-ионов; б) ионов серебра. Как их можно скоагулировать?
39. Что такое лиофильные и лиофобные коллоидные системы? Каковы различия в их свойствах?
40. Что такое коагуляция? Что такое порог коагуляции? Что такое пептизация? Приведите примеры.
41. Назовите и обоснуйте причины потерь определяемого компонента при длительном промывании водой кристаллических и аморфных осадков.
42. Какие промывные жидкости применяют в гравиметрии? Обоснуйте выбор промывной жидкости, приведите примеры.
43. Предложите состав промывной жидкости для BaSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ответ мотивируйте.
44. Применение какой промывной жидкости обеспечит минимальные потери при промывании осадков $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: а) вода; б) NH_4NO_3 ; в) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$?
45. В каком случае потери осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ будут наименьшими при промывании его: а) водой; б) раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$?
46. Чем определяется величина навески пробы в гравиметрии? Ответ обоснуйте, приведя соответствующие формулы.
47. Что такое гравиметрический фактор F ? Почему удобны гравиметрические формы с малым F ? Ответ обоснуйте, приведя соответствующие формулы.
48. Приведите примеры расчета гравиметрического фактора в случае, когда определяемый компонент не входит в состав гравиметрической формы.

49. Оцените допустимые значения K_S соединений АВ и АВ₂, позволяющие использовать их в качестве осаждаемых форм в гравиметрии. Концентрацию осадителя после осаждения принять равной $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.
50. При использовании какой гравиметрической формы погрешность определения магния минимальна: MgO, Mg₂P₂O₇ или Mg(Ox)₂? Ответ поясните.
51. Назовите оптимальную гравиметрическую форму для определения кальция: CaO, CaSO₄ или CaC₂O₄. Ответ поясните. Как получить каждую из этих форм?
52. Пригодны ли в качестве гравиметрических форм Al₂O₃ · xH₂O, Fe(OH)CO₃ и т. п.? Зачем их прокаливают в ходе анализа? Почему CaCO₃ и CaSO₄ более удобные гравиметрические формы, чем CaO?
53. Приведите примеры важнейших неорганических и органических осадителей.
54. Каковы преимущества органических осадителей по сравнению с неорганическими?
55. Чем обусловлена избирательность органических реагентов? Назовите способы повышения избирательности.
56. Что такое функционально-аналитические группы (ФАГ)?
57. Сформулируйте основные положения теории аналогий взаимодействия неорганических и органических реагентов с ионами металлов.

Титриметрические методы

5.1. Основные положения

Титрование — процесс прибавления небольшими порциями стандартного раствора реагента, называемого титрантом, к анализируемому раствору до того момента, когда определяемое вещество и титрант взаимодействуют в эквивалентных количествах.

Для проведения расчетов в титриметрии вводят понятия эквивалента и фактора эквивалентности. *Эквивалент кислоты* или *основания* — такая условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с ним или каким-либо образом эквивалентна ему. *Эквивалент окисляющегося* или *восстанавливающегося вещества* — такая условная частица вещества, которая в данной конкретной химической реакции может присоединять или отдавать один электрон или быть каким-либо образом эквивалентной электрону.

Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв}}$) — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества, эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

В реакциях комплексообразования или осаждения обычно избегают применения понятия «молярная масса эквивалента» и пользуются исключительно молярными массами.

Пример 1. Рассчитайте фактор эквивалентности тетрабората натрия в реакции:



Решение. Одна молекула тетрабората натрия взаимодействует с двумя ионами водорода, следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$.

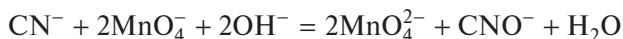
Пример 2. Рассчитайте фактор эквивалентности H_2SO_3 в реакциях:

- $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

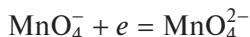
Решение. В первой реакции только один ион водорода H_2SO_3 взаимодействует с NaOH , следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1$.

Во второй реакции H_2SO_3 отдает два протона, отсюда $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1/2$.

Пример 3. Рассчитайте факторы эквивалентности ионов CN^- и MnO_4^- в реакции:



Решение. Напишем полуреакции окисления CN^- и восстановления MnO_4^- :



Следовательно, факторы эквивалентности равны: $f_{\text{ЭКВ}}(\text{CN}^-) = 1/2$, $f_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 1$.

Поскольку вещества между собой взаимодействуют в эквивалентных количествах, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

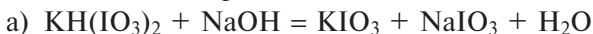
$$c_1 V_1 = c_2 V_2, \quad (5.1)$$

где c — молярная концентрация эквивалента, М; V — объем раствора, мл.

Молярная концентрация эквивалента — отношение числа молей эквивалентов растворенного вещества к объему раствора. Например, $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_3} = 0,1000 \text{ М}$, или $0,1000 \text{ М } (1/2\text{H}_2\text{SO}_3)$; $c_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,0500 \text{ М}$, или $0,0500 \text{ М } (1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$.

Пример 4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, если для приготовления 200,0 мл стандартного раствора взяли 3,9050 г вещества (мол. масса — 389,8) и оно вступает в: а) кислотно-основную реакцию; б) окислительно-восстановительную реакцию, протекающую с образованием I^- ; в) окислительно-восстановительную реакцию в концентрированной HCl , протекающую с образованием ICl .

Решение. Напишем реакции:



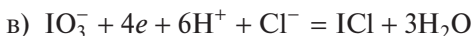
По этой реакции

$$c_{\text{KH}(\text{IO}_3)_2} = \frac{3,9050 \cdot 1000}{389,8 \cdot 200} = 0,05009 \text{ М}$$



Поскольку молекула $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ содержит две частицы IO_3^- , то $f_{\text{ЭКВ}}(\text{KH}(\text{IO}_3)_2) = 1/12$. Следовательно,

$$c_{1/12\text{KH}(\text{IO}_3)_2} = \frac{3,9050 \cdot 1000}{200 \cdot 389,8/12} = 0,6011 \text{ М}$$



В этой реакции $f_{\text{экв}}(\text{KH}(\text{IO}_3)_2) = 1/8$, тогда

$$c_{1/8 \text{KH}(\text{IO}_3)_2} = \frac{3,9050 \cdot 1000}{200 \cdot 389,8/8} = 0,4007 \text{ М}$$

Расчет результатов титрования. *Прямое титрование*, при котором определяемый компонент непосредственно титруют подходящим титрантом, применимо при выполнении следующих требований: реакция титрования стехиометрична, протекает количественно и быстро, существует способ фиксирования точки эквивалентности. Прямое титрование осуществляют двумя способами: методом пипетирования и методом отдельных навесок.

Массу определяемого вещества m_A и его массовую долю (%) вычисляют по формулам:

в методе пипетирования:

$$m_A = \frac{c_T \cdot \bar{V}_T \cdot V_0 \cdot M_A}{V_x} \cdot 10^{-3} \quad (5.2)$$

$$\omega_A, \% = \frac{m_A}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

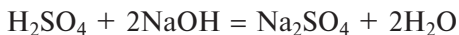
в методе отдельных навесок:

$$\omega_A, \% = \frac{1}{n} \left(\frac{c_T V_{T_1}}{m_1} + \frac{c_T V_{T_2}}{m_2} + \dots \right) M_A \cdot 10^{-3} \cdot 100, \quad (5.4)$$

где c_T — молярная концентрация титранта, М; V_T — объем титранта, мл; \bar{V}_T — среднее арифметическое из результатов параллельных титрований, мл; V_0 — исходный объем пробы, мл; V_x — объем аликвоты, мл; M_A — молярная масса эквивалента определяемого вещества, г; m_1, m_2, \dots — навески, г; n — число навесок.

Пример 5. Навеску серосодержащего органического вещества массой 0,1512 г сожгли в токе O_2 , выделившийся SO_2 поглотили раствором H_2O_2 . На титрование образовавшейся H_2SO_4 израсходовали 21,25 мл 0,1000 М раствора NaOH . Рассчитайте массовую долю (%) серы (32,06) в исходном веществе.

Решение. Напишем уравнение реакции:



Следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{S}) = 1/2$ и молярная масса эквивалента серы (M_S) равна $32,06 : 2 = 16,03$ г. По формуле (5.4) рассчитаем массовую долю (%) серы в образце:

$$\omega_S, \% = \frac{c_T V_T \cdot M_S \cdot 10^{-3} \cdot 100}{m_{\text{пробы}}} = \frac{0,1000 \cdot 21,25 \cdot 16,03}{10 \cdot 0,1512} = 22,53$$

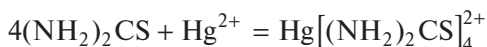
Пример 6. Навеску железной руды массой 0,2486 г растворили в кислоте, железо восстановили до Fe(II) и затем оттитровали 0,0520 М ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) раствором дихромата калия, израсходовав 20,25 мл. Рассчитайте массовую долю (%) железа (мол. масса — 55,85) в руде.

Решение. Рассчитываем массовую долю (%) железа по формуле (5.4), имея в виду, что $f_{\text{экв}}(\text{Fe}) = 1$:

$$\omega_{\text{Fe}}, \% = \frac{0,0520 \cdot 20,25 \cdot 55,85 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2486} = 23,66$$

Пример 7. Из навески образца массой 1,2548 г проэкстрагировали тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ серной кислотой и оттитровали 0,0186 М раствором нитрата ртути(II), израсходовав 35,25 мл. Рассчитайте массовую долю (%) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (мол. масса — 76,06) в образце.

Решение. Напишем реакцию образования комплекса:



Рассчитаем число молей тиомочевины:

$$n = 4 \cdot 0,0186 \cdot 35,25 \cdot 10^{-3} = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Отсюда

$$\omega, \% = \frac{2,62 \cdot 10^{-3} \cdot 76,06}{1,2548} \cdot 100 = 15,89$$

Пример 8. Рассчитайте содержание NaCl (мг/мл) в рассоле, если на титрование 30,00 мл рассола потребовалось 15,60 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 . Мол. масса NaCl — 58,44.

Решение. Находим содержание NaCl (мг/мл) по формуле:

$$m = \frac{c_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}} \cdot M_{\text{A}}}{V_{\text{x}}} \cdot 10^{-3} = \frac{0,1000 \cdot 15,60 \cdot 58,44}{30,00} = 3,04 \text{ мг/мл}$$

В методах *обратного титрования* массу и массовую долю (%) определяемого вещества рассчитывают по формулам:

$$\text{в методе пипетирования: } m_{\text{A}} = \frac{1}{V_{\text{x}}} (c_{\text{T}_1} V_{\text{T}_1} - c_{\text{T}_2} \bar{V}_{\text{T}_2}) \cdot V_0 \cdot M_{\text{A}} \cdot 10^{-3} \quad (5.5)$$

$$\omega_{\text{A}}, \% = \frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100$$

$$\text{в методе отдельных навесок: } \omega_{\text{A}}, \% = \frac{(c_{\text{T}_1} V_{\text{T}_1} - c_{\text{T}_2} V_{\text{T}_2}) M_{\text{A}} \cdot 10^{-3}}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100 \quad (5.6)$$

Пример 9. Навеску стали массой 1,0000 г растворили в кислотах, содержащийся в стали хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и к полученному раствору

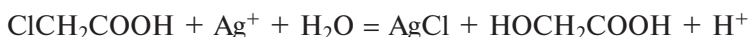
добавили 15,00 мл 0,2500 М раствора соли Мора. Избыток соли Мора оттитровали 0,1000 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствором перманганата калия, израсходовав 25,50 мл. Рассчитайте массовую долю (%) хрома (мол. масса — 52,0) в стали.

Решение. Рассчитываем массовую долю (%) хрома по формуле (5.5), имея в виду, что $f_{\text{экв}}(\text{Cr}) = 1/3$:

$$\omega_{\text{Cr}, \%} = \frac{(0,2500 \cdot 15,00 - 0,1000 \cdot 25,50) \cdot 17,33 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{1,0000} = 2,08$$

Пример 10. После подкисления серной кислотой монохлоруксусную кислоту ClCH_2COOH из 150,0 мл фруктового сока проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Кислоту затем реэкстрагировали раствором NaOH . После подкисления к полученному раствору добавили 40,00 мл 0,0489 М раствора AgNO_3 . Избыток AgNO_3 оттитровали 0,0515 М раствором NH_4SCN , израсходовав 18,70 мл. Рассчитайте содержание в мг ClCH_2COOH (мол. масса — 94,45) в 500 мл фруктового сока.

Решение. Монохлоруксусная кислота количественно реагирует с AgNO_3 в водном растворе:



Находим содержание кислоты в 150 мл фруктового сока:

$$m = (0,0489 \cdot 40,00 - 0,0515 \cdot 18,70) \cdot 10^{-3} \cdot 94,45 = 93,78 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 93,78 \text{ мг}$$

В 500 мл фруктового сока содержится 312,6 мг ClCH_2COOH .

Титрование по *методу замещения* применяют тогда, когда определяемое вещество с титрантом не взаимодействует или их взаимодействие протекает нестехиометрично. Если замещение происходит в одну стадию, то массу определяемого вещества можно рассчитать по формулам (5.2) и (5.4).

Пример 11. Навеску органического образца, содержащего $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$, массой 0,2475 г разлагают кислотами и после обработки KOH при нагревании выделившийся NH_3 отгоняют в 50,00 мл 0,1000 М раствора HCl . Избыток HCl оттитровывают 0,0500 М раствором NaOH , израсходовав 20,50 мл. Рассчитайте массовую долю (%) азота (14,0) и $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ (мол. масса — 159,0) в образце.

Решение. Из каждой молекулы анализируемого вещества образуются три молекулы аммиака, следовательно, молярная масса эквивалента $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ равна одной трети его молярной массы. Массовую долю (%) $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ находим по формуле (5.6):

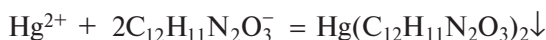
$$\omega, \% = \frac{(0,1000 \cdot 50,00 - 0,0500 \cdot 20,50) \cdot 159,0 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2475 \cdot 3} = 85,12$$

Рассуждая аналогично, видим, что каждый атом азота превращается в одну молекулу аммиака. Таким образом, молярная масса эквивалента азота равна его атомной массе. Отсюда:

$$\omega_{\text{N}}, \% = \frac{(0,1000 \cdot 50,00 - 0,0500 \cdot 20,50) \cdot 14,0 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2475} = 22,49$$

Пример 12. Навеску образца, содержащего фенобарбиталат натрия ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$), массой 0,2438 г растворили при нагревании в растворе NaOH . После подкисления уксусной кислотой для количественного осаждения фенобарбиталата ввели 25,00 мл 0,0203 М раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. Осадок отфильтровали, фильтрат разбавили до 250,0 мл. К 50,00 мл фильтрата добавили избыток раствора MgY^{2-} . Выделившиеся по реакции $\text{Hg}^{2+} + \text{MgY}^{2-} = \text{Mg}^{2+} + \text{HgY}^{2-}$ ионы магния оттитровали 0,0121 М раствором ЭДТА при pH 10,0, израсходовав 5,89 мл. Рассчитайте массовую долю (%) азота (14,0) и $\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$ (мол. масса — 253,99) в образце.

Решение. Напишем реакцию осаждения фенобарбиталата:



Рассчитаем число молей $\text{Hg}(\text{II})$, израсходованное на осаждение фенобарбиталата:

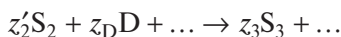
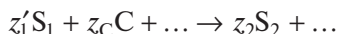
$$(0,0203 \cdot 25,00 - 0,0121 \cdot 5,89 \cdot 250/50) \cdot 10^{-3} = 0,1512 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,1512 \text{ ммоль}$$

Находим массовые доли (%) фенобарбиталата и азота по формуле (5.5):

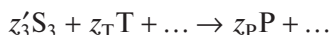
$$\omega, \% = \frac{2 \cdot 0,1512 \cdot 253,99 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2438} = 31,4 \text{ (фенобарбиталат)}$$

$$\omega, \% = \frac{4 \cdot 0,1512 \cdot 14 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2438} = 3,47 \text{ (азот)}$$

Иногда в ходе анализа целесообразно осуществить двойное и даже тройное замещение. Например, в случае тройного замещения можно схематично написать реакции в следующем виде:



Третий заместитель S_3 титруют титрантом T :



Массу и массовую долю (%) анализируемого вещества в таком случае вычисляют по формулам:

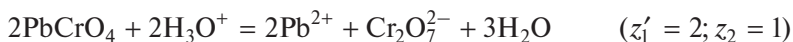
$$m_A = c_T \cdot \bar{V}_T \cdot 10^{-3} \cdot \frac{z'_3}{z_T} \cdot \frac{z'_2}{z_3} \cdot \frac{z'_1}{z_2} \cdot \frac{z'_A}{z_1} \cdot M_A \quad (5.7)$$

$$\omega_A, \% = \frac{m_A}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100 = \frac{c_T \cdot \bar{V}_T \cdot 10^{-3}}{m_{\text{пробы}}} \cdot \frac{z'_3}{z_T} \cdot \frac{z'_2}{z_3} \cdot \frac{z'_1}{z_2} \cdot \frac{z'_A}{z_1} \cdot M_A \cdot 100, \quad (5.8)$$

где M_A — молярная масса вещества.

Пример 13. Навеску сплава, содержащего свинец, массой 0,3526 г растворяют в азотной кислоте. Свинец осаждают в виде хромата, осадок отфильтровывают, отмывают от избытка хромата и растворяют в соляной кислоте. В растворе хромат-ионы определяют иодометрически. На титрование выделившегося иода израсходовано 25,85 мл 0,0500 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте массовую долю (%) свинца (мол. масса — 207,19) в сплаве.

Решение. Уравнения реакций можно представить в следующем виде:



Массовую долю (%) свинца вычисляют по формуле (5.8)

$$\omega_{\text{Pb}}, \% = \frac{0,0500 \cdot 25,85 \cdot 10^{-3}}{0,3526} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{1}{1} \cdot 207,19 \cdot 100 = 25,32$$

Вопросы

1. Какие признаки положены в основу классификации титриметрических методов?
2. Что такое кривая титрования? В каких координатах строятся логарифмические и линейные кривые титрования?
3. Какова роль кривых титрования?
4. Что такое титрование, скачок титрования, точка эквивалентности, конечная точка титрования?
5. Изложите сущность прямого, обратного титрования и титрования заместителя.
6. Обязательно ли совпадение точки эквивалентности и конечной точки титрования?

7. Назовите факторы, влияющие на вид кривой титрования.
8. Что такое метод стандартных веществ, фиксаналов и отдельных навесок?
9. Что такое титрант, титр по определяемому веществу?
10. Укажите способы выражения концентрации стандартных растворов.
11. Дайте определения химического эквивалента и фактора эквивалентности вещества.
12. Дайте определение молярной массы вещества и молярной массы эквивалента вещества.
13. Что такое первичные и вторичные стандартные растворы? Перечислите требования, предъявляемые к стандартным веществам.

5.2. Кислотно-основное титрование

В основе метода лежит протолитическая реакция:



в частности, в водных растворах:



В процессе кислотно-основного титрования изменяется рН раствора, поэтому *кривые титрования* строят в координатах рН— f (логарифмические кривые), где f — степень оттитрованности, т. е. отношение количества оттитрованного в данный момент вещества (n_{T}) к исходному количеству определяемого вещества (n_0):

$$f = \frac{n_{\text{T}}}{n_0} = \frac{c_{\text{T}}V_{\text{T}}}{c_0V_0} = \frac{c_{\text{T}}V_{\text{T}}}{c_{\text{T}}V_{\text{T(ТЭ)}}} = \frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{T(ТЭ)}}}, \quad (5.9)$$

а при $c_0 = c_{\text{T}}$

$$f = \frac{V_{\text{T}}}{V_0}, \quad (5.10)$$

где V_{T} — объем титранта, добавленный к данному моменту титрования; V_0 — исходный объем титруемого вещества; $V_{\text{T(ТЭ)}}$ — объем титранта, добавленный к моменту эквивалентности; c_0 и c_{T} — молярные концентрации эквивалентов титруемого вещества и титранта.

Кривые кислотно-основного титрования имеют S-образную форму, то есть на них имеются области плавного (до и после ТЭ) и резкого (вблизи ТЭ) изменения рН — *скачки титрования*.

До ТЭ при титровании *сильных одноосновных кислот* или *оснований* рН раствора рассчитывают по формулам:

для кислоты:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{HA}}(1 - f) \quad (5.11)$$

для основания:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} + \lg c_{\text{B}}(1 - f) \quad (5.12)$$

или с учетом изменения объема в процессе титрования по формулам:

для кислоты:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{HA}}(1 - f) \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{T}}} \quad (5.13)$$

для основания:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} + \lg c_{\text{B}}(1 - f) \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{T}}} \quad (5.14)$$

Для расчета pH, меняющегося при титровании *слабой одноосновной кислоты* или *основания* (при условии, что величина K_{a} или соответственно $K_{\text{b}} > 5 \cdot 10^{-8}$ и исходная концентрация раствора больше 10^{-2} М), пользуются константой соответствующей кислотно-основной реакции:

для кислоты:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{f}{1 - f} \quad (5.15)$$

для основания:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} - \text{p}K_{\text{b}} + \lg \frac{1 - f}{f} \quad (5.16)$$

В ТЭ при титровании *сильных кислот* или *оснований* величина pH раствора определяется только константой реакции титрования:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{W}} \quad (5.17)$$

Поскольку при титровании *слабой кислоты* сильным основанием в ТЭ образуется сопряженное слабое основание, а при титровании *слабого основания* сильной кислотой — сопряженная слабая кислота, то pH раствора можно рассчитать по формулам:

для кислоты:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} - \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{b}} + \text{p}c_{\text{B}}) \quad (5.18)$$

для основания:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{a}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HA}} \quad (5.19)$$

или с учетом изменения объема раствора при титровании:

для кислоты:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} - \frac{1}{2} \left(\text{p}K_{\text{b}} + \text{p}c_{\text{B}} \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{T}}} \right) \quad (5.20)$$

для основания:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HA}} \frac{V_0}{V_0 + V_T} \quad (5.21)$$

За ТЭ при титровании кислот и оснований для расчета pH используют формулы (5.11) или (5.13) и (5.12) или (5.13) соответственно.

На кривых титрования одноосновных кислот наблюдается один скачок. При титровании смесей кислот (оснований) или многоосновных кислот (оснований) с величинами последовательных констант кислотности (основности), различающимися более чем в 10^4 раз, на кривых титрования наблюдается несколько отчетливых скачков титрования. Например, кривая титрования фосфорной кислоты ($\text{p}K_{a,1} = 2,15$, $\text{p}K_{a,2} = 7,21$, $\text{p}K_{a,3} = 12,30$) имеет два отчетливых скачка. Для кислоты HPO_4^{2-} скачок титрования отсутствует, поскольку, как отмечено выше, в водных растворах можно оттитровать кислоты (основания) с $K > 5 \cdot 10^{-8}$ при $c \geq 10^{-2}$ М.

В ТЭ при титровании *многоосновных кислот (оснований)* образуются соответствующие амфолиты, и pH рассчитывают по формулам:

$$\text{первая ТЭ pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}) \quad (5.22)$$

$$\text{вторая ТЭ pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a,2} + \text{p}K_{a,3}) \quad (5.23)$$

и аналогично следующие ТЭ.

Границы скачка на кривой титрования определяются заданной точностью титрования: чем выше требования к точности определения, тем уже скачок титрования. Величину скачка при титровании кислот и оснований можно найти с помощью формул (5.11)–(5.16).

Без учета изменения объема при титровании получим:

$$\text{сильная кислота} \quad \Delta \text{pH} = \text{p}K_W + \lg c_T (f_2 - 1) + \lg c_{\text{HA}} (1 - f_1) \quad (5.24)$$

$$\text{слабая кислота} \quad \Delta \text{pH} = \text{p}K_W + \lg c_m (f_2 - 1) - \text{p}K_a - \lg \frac{f_1}{1 - f_1} \quad (5.25)$$

$$\text{сильное основание} \quad \Delta \text{pH} = \text{p}K_W + \lg c_B (1 - f_1) + \lg c_T (f_2 - 1) \quad (5.26)$$

$$\text{слабое основание} \quad \Delta \text{pH} = \text{p}K_a + \lg c_m (f_2 - 1) - \lg \frac{f_1}{1 - f_1} \quad (5.27)$$

Если погрешность титрования составляет $\pm 0,1\%$, то $f_1 = 0,999$ и $f_2 = 1,001$, следовательно:

$$\text{сильная кислота (основание)} \quad \Delta \text{pH} = \text{p}K_W + \lg c_m + \lg c_{\text{HA}} - 6,00 \quad (5.28)$$

$$\text{слабая кислота} \quad \Delta \text{pH} = \text{p}K_W - \text{p}K_a + \lg c_m - 6,00 \quad (5.29)$$

$$\text{слабое основание} \quad \Delta \text{pH} = \text{p}K_a + \lg c_m - 6,00 \quad (5.30)$$

По формулам (5.22)—(5.30) можно проводить расчеты и с учетом изменения объема раствора в процессе титрования (соответствующего изменению концентраций c_T или c_{HA}).

Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. При визуальном обнаружении ТЭ в кислотно-основном титровании пользуются кислотно-основными индикаторами. Правильно подобрать индикатор и оценить погрешность титрования помогают кривые титрования. Индикатор выбирают так, чтобы его окраска изменялась в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в ТЭ). При этом КТТ (момент изменения окраски индикатора) не совпадает с ТЭ, что вызывает погрешность титрования (положительную, если титрование заканчивается после достижения ТЭ, и отрицательную, если раньше).

Таким образом, при титровании возможны случайные и систематические погрешности (ПТ). Случайные погрешности связаны с измерением объема и массы навески, систематические — с несовпадением КТТ и ТЭ. Для оценки систематической погрешности можно пользоваться графическим и расчетным способами. При *графическом* (ориентировочном) способе опускают перпендикуляр из точки с ординатой pT на ось абсцисс; отрезок между полученным значением f и f в ТЭ представляет собой погрешность титрования: $ПТ, \% = (f - 1) \cdot 100$.

Расчетный способ является более точным; погрешность вычисляют, используя формулы (5.11)—(5.16), связывающие pH и f .

При недотитровании сильных кислот ($pT < pH_{ТЭ}$):

$$ПТ, \% = -\frac{[H^+]}{c_0} \cdot 100 = -\frac{10^{-pT}}{c_0} \cdot 100, \quad (5.31)$$

а с учетом изменения объема:

$$ПТ, \% = -\frac{10^{-pT}(V_0 + V_T)}{c_0 V_0} \cdot 100 \quad (5.32)$$

При недотитровании сильных оснований ($pT > pH_{ТЭ}$):

$$ПТ, \% = -\frac{10^{-(14-pT)}}{c_0} \cdot 100, \quad (5.33)$$

а с учетом изменения объема:

$$ПТ, \% = -\frac{10^{-(14-pT)}(V_0 + V_T)}{c_0 V_0} \cdot 100 \quad (5.34)$$

При перетитровании сильных кислот ($pT > pH_{ТЭ}$):

$$ПТ, \% = \frac{10^{-(14-pT)}}{c_0} \cdot 100, \quad (5.35)$$

а с учетом изменения объема:

$$\text{ПТ, \%} = \frac{10^{-(14-pT)}(V_0 + V_T)}{c_0 V_0} \cdot 100 \quad (5.36)$$

При перетитровании сильных оснований ($pT < pN_{TЭ}$):

$$\text{ПТ, \%} = \frac{10^{-pT}}{c_0} \cdot 100, \quad (5.37)$$

а с учетом изменения объема:

$$\text{ПТ, \%} = \frac{10^{-pT}(V_0 + V_T)}{c_0 V_0} \cdot 100 \quad (5.38)$$

При титровании слабых кислот (НА), если $pT < pN_{TЭ}$:

$$\text{ПТ, \%} = f - 1 = -\frac{[\text{НА}]}{[\text{НА}] + [\text{A}^-]} \cdot 100 = -\frac{10^{-pT}}{10^{-pK_a} + 10^{-pT}} \cdot 100 \quad (5.39)$$

Если $pT > pN_{TЭ}$, для расчета pH используют формулу (5.34).

При титровании слабых оснований (В), если $pT > pN_{TЭ}$:

$$\text{ПТ, \%} = f - 1 = -\frac{[\text{В}]}{[\text{В}] + [\text{ВН}^+]} \cdot 100 = -\frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK_b} + 10^{-(14-pT)}} \cdot 100 \quad (5.40)$$

Если $pT < pN_{TЭ}$, для расчета pH используют формулу (5.32).

Пример 1. При титровании 0,0100 М раствора HCl 0,0100 М NaOH использовали индикаторы фенолфталеин (pT 9,0) и метиловый оранжевый (pT 4,0). Покажите расчетами, какой из индикаторов использовать целесообразнее.

Решение. Величина pH в ТЭ при титровании сильной кислоты сильным основанием определяется константой реакции титрования:

$$pN_{TЭ} = \frac{1}{2} pK_w = 7,0$$

При использовании фенолфталеина (pT 9,0) погрешность титрования положительная (раствор перетитрован). По формуле (5.36):

$$\text{ПТ, \%} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot 2}{c_0} \cdot 100 = \frac{10^{-5} \cdot 2}{10^{-2}} \cdot 100 = 0,2$$

При использовании метилового оранжевого (pT 4,0) погрешность отрицательная (раствор недотитрован). По формуле (5.32):

$$\text{ПТ, \%} = -\frac{10^{-pT} \cdot 2}{c_0} \cdot 100 = -\frac{10^{-4} \cdot 2}{10^{-2}} \cdot 100 = -2 \quad (\text{индикатор непригоден}).$$

Пример 2. Какой индикатор даст возможность оттитровать 0,1000 М раствор NH_3 0,1000 М раствором HCl с меньшей погрешностью: метиловый

оранжевый (pT 4,0) или метиловый красный (pT 5,0)? Покажите расчетами индикаторных погрешностей. Для NH_3 $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Решение. При титровании слабого основания сильной кислотой в ТЭ образуется сопряженная слабая кислота NH_4^+ с величиной K_a , равной:

$$K_a = \frac{K_W}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Концентрация кислоты NH_4^+ в ТЭ составляет $\frac{1}{2}c_0 = 0,0500$ М.

Рассчитаем величину pH в точке эквивалентности:

$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}c_{\text{НА}}) = \frac{1}{2}(9,25 + 1,30) = 5,28$$

При использовании обоих индикаторов погрешности титрования положительные (раствор перетитрован). По формуле (5.36):

$$\text{метиловый оранжевый (pT 4,0) ПТ, \%} = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot 2}{c_0} \cdot 100 = \frac{10^{-4} \cdot 2}{10^{-1}} \cdot 100 = 0,2$$

$$\text{метиловый красный (pT 5,0) ПТ, \%} = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot 2}{c_0} \cdot 100 = \frac{10^{-5} \cdot 2}{10^{-1}} \cdot 100 = 0,02$$

Погрешность титрования меньше при использовании индикатора метилового красного.

Пример 3. Рассчитайте величину скачка на кривой титрования 0,0200 М раствора HCl 0,0200 М раствором KOH , если относительная погрешность измерения объема $\pm 0,1\%$. Выберите подходящий индикатор, если для метилового оранжевого интервал pH перехода окраски составляет 3,0–4,4; для бромтимолового синего — 6,0–7,6; для фенолфталеина — 8,2–10,0.

Решение. Рассчитаем pH раствора при погрешности титрования $-0,1\%$, то есть при $f = 0,999$ (раствор недотитрован):

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{НА}} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T} \cdot (1 - f) = -\lg\left(\frac{0,0200}{2}\right) \cdot 0,001 = 5,00$$

и при погрешности титрования $+0,1\%$, то есть при $f = 1,001$ (раствор перетитрован):

$$\text{pH} = \text{p}K_W + \lg c_B \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T} \cdot (f - 1) = 14,00 + \lg\left(\frac{0,0200}{2}\right) \cdot 0,001 = 9,00$$

Величина скачка составляет: $\Delta\text{pH} = 9,00 - 5,00 = 4,00$.

Такой же ответ можно получить, используя формулу (5.28):

$$\begin{aligned} \Delta\text{pH} &= \text{p}K_W + \lg c_T + \lg c_{\text{НА}} - 6,00 = 14,00 + \lg c_{\text{KOH}} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T} + \\ &+ \lg c_{\text{HCl}} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T} - 6,00 = 14,00 - 2,00 - 2,00 - 6,00 = 4,00 \end{aligned}$$

Для титрования можно использовать индикатор бромтимоловый синий с интервалом рН перехода окраски 6,0–7,6.

Пример 4. Титруют 0,1000 М раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,2000 М раствором HCl . Рассчитайте: а) величину скачка титрования, если относительная погрешность измерения объема составляет $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность титрования с бромтимоловым синим (рТ 7,3). Для H_3BO_3 $K_a = 7,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Водный раствор тетрабората натрия представляет собой буферный раствор с одинаковыми концентрациями кислоты $\text{B}(\text{OH})_3$ и основания $\text{B}(\text{OH})_4^-$, равными 0,2000 М:



а) Рассчитаем рН раствора при погрешности титрования $-0,1\%$ (раствор недотитрован):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}} = 9,15 + \lg \frac{0,001}{1,999} = 9,15 - 3,30 = 5,85$$

и при погрешности титрования $+0,1\%$ (раствор перетитрован):

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{HA}} \cdot (f - 1) \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T} = -\lg \frac{0,2 \cdot 0,001}{2} = 4,00$$

Величина скачка составляет: $\Delta \text{pH} = 5,85 - 4,00 = 1,85$.

б) Рассчитаем величину рН в точке эквивалентности по формуле (5.19):

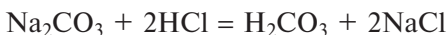
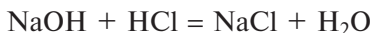
$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg c_{\text{HA}}) = \frac{1}{2} \left(9,15 - \lg \frac{0,4}{2} \right) = \frac{1}{2} (9,15 + 0,70) = 4,92$$

При использовании бромтимолового синего (рТ 7,3) погрешность отрицательная (раствор недотитрован). По формуле (5.40):

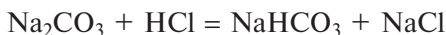
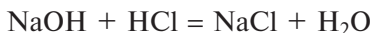
$$\begin{aligned} \text{ПТ, \%} &= -\frac{[\text{B}]}{[\text{B}] + [\text{BH}^+]} \cdot 100 = -\frac{10^{-(14-\text{pT})}}{10^{-\text{p}K_b} + 10^{-(14-\text{pT})}} \cdot 100 = \\ &= -\frac{10^{-6,70}}{10^{-4,85} + 10^{-6,70}} \cdot 100 = -1,39 \end{aligned}$$

Пример 5. Из навески массой 3,1496 г технического гидроксида натрия, содержащего в качестве основной примеси карбонат натрия, приготовили 1,00 л раствора. На титрование 10,00 мл полученного раствора в присутствии фенолфталеина (рТ 9,0) израсходовали 7,36 мл 0,1000 М раствора HCl , а на титрование такого же объема раствора в присутствии метилового оранжевого (рТ 4,0) — 7,52 мл раствора HCl . Найдите массовые доли (%) NaOH и Na_2CO_3 в образце. Мол. масса: Na_2CO_3 — 105,99; NaOH — 40,0.

Решение. В процессе титрования с метиловым оранжевым (pT 4,0) протекают реакции:



При титровании с фенолфталеином (pT 9,0) протекают реакции:



Следовательно, при использовании метилового оранжевого для Na_2CO_3 фактор эквивалентности $f_{\text{экв}} = 1/2$, при использовании фенолфталеина — $f_{\text{экв}} = 1$.

Поэтому можно записать:

$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{OH}^-} \cdot V + c_{1/2\text{CO}_3^{2-}} \cdot V \text{ (с метиловым оранжевым)}$$

$$c_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}} = c_{\text{OH}^-} \cdot V + c_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot V \text{ (с фенолфталеином)}$$

Обозначим $c_{\text{OH}^-} \cdot V$ через x ммоль, а $c_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot V$ — через y ммоль, тогда

$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = x + 2y$$

$$c_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}} = x + y$$

Отсюда $y = (7,52 - 7,36) \cdot 0,1000 = 0,016$ ммоль

$$x = 7,36 \cdot 0,1000 - 0,016 = 0,720 \text{ ммоль}$$

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,016 \cdot 10^{-3} / 10^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$c_{\text{OH}^-} = 0,720 \cdot 10^{-3} / 10^{-2} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Рассчитываем массовые доли (%) NaOH и Na_2CO_3 в образце:

$$\omega_{\text{NaOH}, \%} = \frac{7,2 \cdot 10^{-2} \cdot 40,0}{3,1496} \cdot 100 = 91,44$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3, \%} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 106,0}{3,1496} \cdot 100 = 5,38$$

Пример 6. Навеску 0,1040 г Na_2CO_3 растворили в воде, добавили 25,00 мл 0,0950 М раствора HCl . На титрование избытка кислоты израсходовали 12,42 мл 0,0500 М раствора NaOH . Найдите массовую долю (%) примесей в соде. Мол. масса Na_2CO_3 — 105,99.

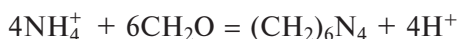
Решение. Массовую долю (%) Na_2CO_3 рассчитываем по формуле (5.5), имея в виду, что $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3, \%} = \frac{(0,0950 \cdot 25,00 - 0,0500 \cdot 12,42) \cdot 53,0 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,1040} = 89,39$$

$$\omega_{\text{примесей}, \%} = 100,00 - 89,39 = 10,61$$

Пример 7. Для определения аммонийного азота из навески удобрения массой 1,2900 г приготовили 250,0 мл раствора. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид и выделившуюся кислоту оттитровали 24,22 мл 0,1011 М раствора NaOH. На титрование формальдегида в контрольном опыте израсходовали 0,50 мл NaOH. Определите массовую долю (%) азота (мол. масса — 14,0) в удобрении.

Решение. Напишем уравнение реакции:



Рассчитаем число молей NaOH, израсходованное на титрование выделившейся сильной кислоты:

$$0,1011 \cdot (24,22 - 0,50) \cdot 10^{-3} = 2,3981 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Находим массовую долю (%) азота по формуле (5.2):

$$\omega_{\text{N}}, \% = \frac{2,3981 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 14,0}{1,2900} \cdot 100 = 26,03$$

Задачи

1. Какой объем 0,1063 М раствора HClO_4 потребуется для титрования 0,3636 г глицина ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) в ледяной уксусной кислоте? *Ответ:* 45,62 мл.

2. Какую навеску фенола, содержащего около 3% индифферентных примесей, нужно взять для анализа, чтобы на титрование его в среде метилэтилкетона израсходовать 5,0 мл 0,1000 М бензольнометанольного раствора гидроксида тетраэтиламмония? *Ответ:* 0,0485 г.

3. Навеску лигнина массой 0,0500 г растворили в диметилформамиде и оттитровали 5,70 мл 0,0300 М бензольного раствора метилата калия. Рассчитайте массовую долю (%) фенольных OH-групп в образце. *Ответ:* 5,81%.

4. Из навески $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,5500 г приготовили 100,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,00 мл этого раствора с фенолфталеином (рТ 9,0) израсходовали 9,17 мл раствора NaOH. Найдите концентрацию раствора NaOH. *Ответ:* 0,0952 М.

5. Навеску образца, содержащего CaO, массой 1,3000 г растворили в 50,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Избыток непрореагировавшей кислоты оттитровали раствором NaOH, израсходовав 3,50 мл. Вычислите массовую долю (%) CaO в образце, если 1,00 мл раствора HCl соответствует 1,25 мл раствора NaOH. *Ответ:* 10,18%.

6. Навеску смеси Na_2SO_4 и Na_2CO_3 массой 0,1032 г обработали 50,00 мл 0,09496 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 24,90 мл

0,1298 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) Na_2CO_3 в смеси. *Ответ: 77,86%.*

7. Навеску мрамора массой 0,2834 г растворили в 30,00 мл 0,3933 М раствора HCl. На титрование избытка кислоты пошло 14,10 мл 0,4400 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) примесей в образце. *Ответ: 1,19%.*

8. Навеску соли аммония массой 0,7200 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 25,00 мл 0,2040 М раствора HCl и избыток кислоты оттитровали 12,70 мл 0,1030 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) NH_3 в образце. *Ответ: 89,53%.*

9. Навеску смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 массой 0,9560 г обработали 50,00 мл 0,2255 М раствора NaOH и при кипячении удалили аммиак. На титрование избытка NaOH пошло 12,60 мл 0,2153 М раствора HCl. Найдите массовую долю (%) K_2SO_4 в смеси. *Ответ: 40,85%.*

10. К навеске известняка массой 0,1500 г прибавили 20,00 мл 0,2150 М раствора HCl, затем избыток кислоты оттитровали 7,60 мл раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) CO_2 в известняке, если $c_{\text{HCl}} : c_{\text{NaOH}} = 0,983$. *Ответ: 38,71%.*

11. К навеске химически чистого CaCO_3 массой 0,1011 г добавили 25,00 мл раствора H_2SO_4 . На титрование избытка кислоты пошло 9,25 мл раствора NaOH. Найдите концентрации растворов H_2SO_4 и NaOH, если отношение эквивалентных объемов $V_{\text{NaOH}} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,995$. *Ответ: $c_{\text{NaOH}} = 0,1280$ М, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,06368$ М.*

12. При анализе смеси HCl и H_3PO_4 пробу объемом 10,00 мл разбавили до 200,0 мл. На титрование 15,00 мл этого раствора с метиловым оранжевым (pT 4,0) израсходовали 13,90 мл 0,1015 М раствора NaOH. На титрование такого же объема раствора с фенолфталеином (pT 9,0) израсходовали 26,20 мл раствора NaOH. Какая масса (г) HCl и H_3PO_4 содержится в 50,00 мл смеси? *Ответ: 0,3952 г HCl; 8,1600 г H_3PO_4 .*

13. На титрование раствора NaOH, содержащего 4% Na_2CO_3 , в присутствии метилового оранжевого (pT 4,0) израсходовали 25,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Какой объем титранта пойдет на титрование этого же раствора NaOH в присутствии фенолфталеина (pT 9,0)? *Ответ: 24,60 мл.*

14. Из навески технического гидроксида натрия массой 4,1200 г приготовили 1,0 л раствора. На титрование 25,00 мл этого раствора с метиловым оранжевым (pT 4,0) израсходовали 22,65 мл 0,1030 М раствора HCl. В другой аликвоте осадили карбонат-ион в виде BaCO_3 и на титрование с фенолфталеином (pT 9,0) израсходовали 21,95 мл раствора HCl.

Найдите массовые доли (%) NaOH и Na_2CO_3 в образце. *Ответ:* 87,79% NaOH, 3,71% Na_2CO_3 .

15. Раствор NaOH загрязнен примесью Na_2CO_3 . При титровании 50,00 мл 0,5010 М раствора HCl с фенолфталеином (рТ 9,0) израсходовали 30,50 мл этой щелочи. Для титрования того же количества кислоты в присутствии метилового оранжевого (рТ 4,0) потребовалось 30,00 мл щелочи. Рассчитайте количество молей NaOH и Na_2CO_3 в 1,0 л раствора. *Ответ:* $c_{\text{NaOH}} = 0,8076 \text{ М}$, $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,0137 \text{ М}$.

16. Вычислите погрешность титрования (в %) 0,0200 М раствора муравьиной кислоты 0,0100 М раствором NaOH с индикатором нейтральным красным (рТ 7,4). *Ответ:* $-0,02\%$.

17. Найдите погрешность титрования (в %) 0,0200 М раствора уксусной кислоты 0,0200 М раствором NaOH с индикатором бромтимоловым синим (рТ 7,3). *Ответ:* $-0,29\%$.

18. Вычислите погрешность титрования (в %) 0,1000 М раствора бензойной кислоты 0,1000 М раствором NaOH с индикатором фенолфталеином (рТ 9,0). *Ответ:* $0,02\%$.

19. Вычислите погрешность титрования (в %) 0,0100 М раствора этиламина 0,0100 М раствором HCl с индикатором бромтимоловым синим (рТ 7,3). *Ответ:* $-0,03\%$.

20. Можно ли использовать 2-нитрофенол (рТ 4,0) при титровании 0,0200 М NH_3 0,0200 М раствором HCl? Ответ мотивируйте расчетом. *Ответ:* ПТ 1%, индикатор использовать нельзя.

21. Какой индикатор: фенолфталеин (рТ 9,0) или метиловый оранжевый (рТ 4,0) можно использовать при титровании 0,0010 М раствора NaOH 0,0010 М раствором HCl? Покажите расчетами индикаторных погрешностей. *Ответ:* ПТ -2% (фенолфталеин), 20% (метиловый оранжевый), ни один из индикаторов использовать нельзя.

22. Титруют 0,1000 М раствор метабората натрия 0,0500 М раствором HCl. Какой индикатор следует использовать: ализариновый красный (рТ 4,5) или фенолфталеин (рТ 9,0)? Ответ мотивируйте расчетами. *Ответ:* ПТ 0,09% (ализариновый красный), индикатор пригоден; ПТ $-41,5\%$ (фенолфталеин), индикатор непригоден.

23. Титруют 0,1500 М раствор кислоты HN_3 0,1500 М раствором NaOH. Какой индикатор следует использовать: метиловый красный (рТ 5,0) или *о*-крезолфталеин (рТ 9,0)? Ответ мотивируйте расчетами. *Ответ:* ПТ $-33,3\%$ (метиловый красный), индикатор непригоден; ПТ 0,013% (*о*-крезолфталеин), индикатор пригоден.

24. Титруют 0,0100 М раствор гидразина 0,0200 М раствором HCl. Какой индикатор следует выбрать: нейтральный красный (рТ 7,4) или ди-

нитрофенол (рТ 4,7)? Ответ мотивируйте расчетами. *Ответ:* ПТ $-21,2\%$ (нейтральный красный), индикатор непригоден; ПТ $0,30\%$ (динитрофенол), индикатор можно использовать.

25. Титруют $0,0500\text{ М}$ раствор фенолята натрия $0,1000\text{ М}$ раствором HCl . Какой индикатор можно использовать: тетраиодфлуоресцеин (рТ 5,5) или 2-нитрофенол (рТ 6,0)? Ответ мотивируйте расчетами. *Ответ:* ПТ $9,5 \cdot 10^{-3}\%$ (тетраиодфлуоресцеин); ПТ $-0,01\%$ (2-нитрофенол); оба индикатора пригодны.

26. Титруют $0,1000\text{ М}$ раствор метиламина $0,1000\text{ М}$ раствором HCl . Рассчитайте: а) величину скачка титрования при относительной погрешности измерения объема $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность с метиловым красным (рТ 5,0). *Ответ:* а) $\Delta\text{pH} = 3,40$; б) $0,02\%$.

27. Титруют $0,1000\text{ М}$ раствор метиламина $0,2000\text{ М}$ раствором HCl . Рассчитайте: а) величину скачка титрования при относительной погрешности измерения объема $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность с фенолфталеином (рТ 9,0). *Ответ:* а) $\Delta\text{pH} = 3,53$; б) $-2,14\%$.

28. Титруют $0,1000\text{ М}$ раствор муравьиной кислоты $0,1000\text{ М}$ раствором NaOH . Рассчитайте: а) величину скачка титрования при относительной погрешности измерения объема $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность с фенолфталеином (рТ 9,0). *Ответ:* а) $\Delta\text{pH} = 2,96$; б) $0,02\%$.

29. Титруют $0,1000\text{ М}$ раствор молочной кислоты $0,1000\text{ М}$ раствором NaOH . Найдите: а) величину скачка титрования при относительной погрешности измерения объема $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность с бромфеноловым красным (рТ 5,9). *Ответ:* а) $\Delta\text{pH} = 2,88$; б) $-0,84\%$.

Вопросы

1. Какова сущность метода кислотно-основного титрования? Как обнаружить конечную точку титрования в кислотно-основном титровании?
2. Дайте определение химического эквивалента, фактора эквивалентности, молярной массы эквивалента в кислотно-основном титровании.
3. Приведите примеры первичных и вторичных стандартных растворов, используемых в кислотно-основном титровании. Напишите уравнения реакций, укажите факторы эквивалентности.
4. Почему тетраборат натрия считают универсальным стандартным веществом для кислотно-основного титрования? Напишите уравнения реакций и укажите факторы эквивалентности в каждом случае.
5. Почему раствор NaOH не должен содержать карбонат-ион? Перечислите способы приготовления раствора NaOH , не содержащего карбонат-иона.

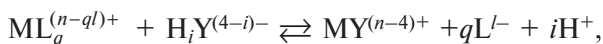
6. Какие свойства растворителей следует учитывать при выборе растворителя для титрования кислот и их смесей (оснований и их смесей)?
7. Как используют дифференцирующий эффект растворителя при титровании смеси кислот или оснований?
8. В каких координатах строят кривые титрования в методе кислотно-основного титрования?
9. Какие факторы и каким образом влияют на величину скачка и положение точки эквивалентности на кривых титрования сильных кислот сильными основаниями?
10. Какие факторы и каким образом влияют на величину скачка и положение точки эквивалентности на кривых титрования слабых кислот сильными основаниями?
11. Как меняется вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении: а) концентрации растворов; б) величин констант кислотности или основности; в) температуры?
12. Каковы предельные значения констант кислотности или основности, а также концентраций кислот или оснований, при которых наблюдается скачок титрования?
13. При каком условии возможно раздельное титрование смеси кислот (или многоосновных кислот) по ступеням? Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую, серную, винную, угольную, сернистую, этилендиаминтетрауксусную кислоты?
14. Приведите примеры использования разных способов титрования (прямого, обратного, косвенного) в кислотно-основном титровании.
15. Можно ли и каким способом оттитровать борную кислоту раствором сильного основания в водной среде?
16. Можно ли и каким способом оттитровать борную кислоту раствором сильного основания в этиленгликоле?
17. Можно ли и каким способом оттитровать ион аммония раствором сильного основания в водной среде?
18. Можно ли и каким способом оттитровать ион аммония раствором сильного основания в этаноле?
19. Можно ли и каким способом оттитровать глицин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) и другие аминокислоты раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте?
20. Можно ли определить содержание HCl и H_3BO_3 в смеси титрованием раствором сильного основания в водной среде? Что произойдет, если к раствору, содержащему H_3BO_3 , добавить глицерин или маннит?

21. Можно ли определить содержание HCl и CH_3COOH в смеси титрованием раствором сильного основания в водной среде? Что произойдет, если к раствору, содержащему HCl и CH_3COOH , добавить ацетон?

5.3. Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрическое титрование основано на взаимодействии ионов металлов с полиаминокарбоновыми кислотами (комплексонами). Наиболее часто в качестве титранта используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Реакцию между ионом металла и ЭДТА в самом общем виде можно выразить уравнением:



где $\text{H}_i\text{Y}^{(4-i)-}$ — анион ЭДТА.

Равновесие этой реакции характеризуется условной константой устойчивости образуемого комплекса (комплексоната):

$$\beta'_{\text{MY}} = [\text{MY}]c_{\text{M}}c_{\text{Y}} = \beta_{\text{MY}}\alpha_{\text{M}}\alpha_{\text{Y}}, \quad (5.41)$$

где β_{MY} — реальная константа устойчивости комплексоната; α — коэффициенты, учитывающие участие иона металла и аниона ЭДТА в конкурирующих реакциях:

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{1}{\sum_0^q \beta_q [\text{L}]^q} \quad (5.42)$$

$$\alpha_{\text{Y}} = \frac{\prod_1^6 K_{a,i}}{\prod_1^6 K_{a,i} + [\text{H}^+] \prod_1^5 K_{a,i} + \dots + [\text{H}^+]^5 K_{a,i} + [\text{H}^+]^6} \quad (5.43)$$

В таблице XII (см. Приложение) представлены рассчитанные по формуле (5.43) величины α_{Y} для некоторых значений pH.

Кривая комплексонометрического титрования представляет собой зависимость $p\text{M}$ ($-\lg [\text{M}]$) от степени оттитрованности f или от объема титранта. Равновесные концентрации ионов металла в любой момент титрования рассчитывают с помощью коэффициентов α_{M} , α_{Y} и соответствующей условной константы устойчивости (см. разд. 2.3).

До начала титрования равновесная концентрация иона металла в отсутствие конкурирующих реакций с его участием равна его исходной концентрации, то есть $p\text{M} = -\lg c_{0,\text{M}}$. При протекании конкурирующей реакции $p\text{M} = -\lg (c_{0,\text{M}}\alpha_{\text{M}})$.

До точки эквивалентности при протекании конкурирующих реакций с участием иона металла pM можно рассчитать по формуле:

$$pM = -\lg c_{0,M} - \lg \alpha_M - \lg(1-f) \cdot \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y} - \lg \frac{c_{0,Y} V_{0,Y}}{c_{0,M} V_{0,M}}, \quad (5.44)$$

где $c_{0,M}$, $V_{0,M}$, $V_{0,Y}$ — начальная концентрация и объемы титруемого раствора и ЭДТА соответственно; $f = \frac{c_{0,Y} V_{0,Y}}{c_{0,M} V_{0,M}}$ — степень оттитрования.

В точке эквивалентности практически все ионы металла связаны в комплекс MY и его концентрация с учетом разбавления равна:

$$[MY] = \frac{c_{0,M} V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y} \quad (5.45)$$

Формула расчета pM имеет вид:

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta'_{MY} - \frac{1}{2} \lg c_{0,M} - \lg \alpha_M - \frac{1}{2} \lg \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y} \quad (5.46)$$

После точки эквивалентности концентрацию комплекса MY по-прежнему рассчитывают по формуле (5.45), а концентрацию избытка ЭДТА (c_Y) — по формуле:

$$c'_Y = c_{0,Y}(f-1) \frac{V_{Y(TЭ)}}{V_{0,M} + V_Y}$$

Подставляя в выражение условной константы устойчивости значений $[MY]$ из формулы (5.45) и c'_Y , вычисляют pM после точки эквивалентности по формуле:

$$pM = \lg \beta'_{MY} - \lg c_{0,M} + \lg c_{0,Y} + \lg(f-1) - \lg \alpha_M - \lg \frac{V_{0,M}}{V_{Y(TЭ)}} \quad (5.47)$$

Если $c_{0,M} = c_{0,Y}$, то формула (5.47) может быть записана в виде:

$$pM = \lg \beta'_{MY} + \lg(f-1) - \lg \alpha_M$$

Величину скачка на кривых титрования можно рассчитать по формулам (5.44) и (5.45). Для упрощения расчетов пренебрегают протеканием конкурирующих реакций с участием ионов металла, а также изменением объема и допускают, что $c_{0,M} = c_{0,Y}$. При погрешности титрования $\pm 0,1\%$ скачок ограничивается $f = 0,999$ и $f = 1,001$. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta pM &= \lg \beta'_{MY} + \lg(1,001-1) + \lg c_{0,M} + \lg(1-0,999) = \\ &= \lg \beta'_{MY} + \lg c_{0,M} - 6 \end{aligned} \quad (5.48)$$

Следовательно, проведение комплексонометрического титрования при относительной погрешности определения $\pm 0,1\%$ возможно в тех случаях, когда:

$$c_{0,M} = 0,01 \text{ М} \quad \lg \beta'_{MY} > 8$$

$$c_{0,M} = 0,001 \text{ М} \quad \lg \beta'_{MY} > 9$$

Интервал ΔpM , при котором изменяется окраска металлоиндикаторов, используемых при визуальном фиксировании конечной точки комплексонометрического титрования, рассчитывают по формуле:

$$\Delta pM = \lg \beta'_{MInd} \pm 1 \quad (5.49)$$

Пример 1. Рассчитайте интервал перехода (ΔpM) окраски металлоиндикатора при комплексонометрическом титровании никеля(II) при pH 5,0. Можно ли применить этот индикатор для титрования 0,0100 М раствора никеля 0,0100 М раствором ЭДТА? Ответ обоснуйте. $\beta'_{NiY} = 1,5 \cdot 10^{12}$; $\beta'_{NiInd} = 1,0 \cdot 10^8$.

Решение. По условию задачи условная константа устойчивости комплекса никеля с металлоиндикатором:

$$\beta'_{NiInd} = [NiInd]/[Ni^{2+}]c_{Ind} = 1,0 \cdot 10^8$$

Как известно, ΔpM перехода окраски индикатора ограничивается отношением концентраций:

$$1/10 < c_{Ind}/[NiInd] < 10/1$$

Следовательно, при соотношении

$$c_{Ind}/[NiInd] = 1/10 \quad [Ni^{2+}] = 10/\beta'_{NiInd} = 1,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{и} \quad pNi = 7,00$$

При соотношении $c_{Ind}/[NiInd] = 10/1$, $[Ni^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-9}$ М, $pNi = 9,00$. Таким образом, окраска металлоиндикатора изменяется в интервале pNi 7,00–9,00. В точке эквивалентности $[Ni^{2+}] = \sqrt{NiY/\beta'_{NiY}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-2}/(2 \cdot 1,5 \cdot 10^{12})} = 5,7 \cdot 10^{-8}$ и $pNi = 7,25$.

Для обоснования ответа рассчитаем величину скачка на кривой титрования никеля с относительной погрешностью $\pm 0,1\%$:

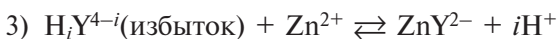
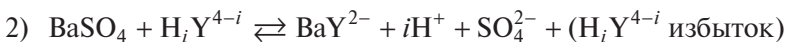
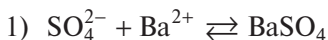
$$\begin{aligned} \Delta pM &= \lg 1,5 \cdot 10^{12} + \lg(1,001 - 1) + \lg(1 - 0,999) + \lg 0,005 = \\ &= 12,3 - 6 - 2,3 = 3,87 \end{aligned}$$

Т. е. скачок лежит в интервале pNi 5,3–9,2. Таким образом, данный индикатор можно применять для титрования никеля в указанных условиях.

Пример 2. Для определения сульфат-иона навеску образца массой 1,5000 г растворили в 200,0 мл воды. Действием хлорида бария на 20,00 мл этого раствора получили осадок сульфата бария, который затем обрабо-

тали 50,00 мл 0,0100 М раствора ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА в аммиачном буферном растворе израсходовали 25,00 мл 0,0100 М раствора сульфата цинка. Рассчитайте массовую долю (%) сульфат-иона в анализируемом образце. Мол. масса SO_4^{2-} — 96,06.

Решение. Напишем уравнения всех реакций, протекавших последовательно в системе:



На титрование избытка ЭДТА (реакция 3) израсходовано:

$$0,0100 \cdot 25,00/1000 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль } \text{ZnSO}_4$$

Цинк провзаимодействовал с ЭДТА в соотношении 1 : 1; всего в 50,00 мл добавленного 0,0100 М раствора ЭДТА содержалось $0,0100 \cdot 50,00/1000 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль комплексона, следовательно, на связывание бария в комплексонат (реакция 2) потребовалось:

$$(5,0 - 2,5) \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль ЭДТА}$$

Такое же количество моль бария, содержавшегося в 20,00 мл раствора, прореагировало с ЭДТА, а до этого пошло на образование BaSO_4 (реакция 1). Таким образом, в 20,00 мл анализируемого раствора находилось $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль сульфат-иона, а в 200,0 мл — $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль соответственно. Массовая доля сульфат-иона в образце составляет:

$$\omega, \% = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 96,1 \cdot 100/1,5000 = 16,0$$

Задачи

1. Постройте кривую титрования 50,00 мл 0,0150 М раствора Fe(III) 0,0300 М раствором ЭДТА при pH 2,00. Рассчитайте pFe до и после добавления 10,00; 20,00; 25,00; 26,00; 30,00 мл титранта.

2. Постройте кривую титрования 25,00 мл 0,0400 М раствора Co(II) 0,0500 М раствором ЭДТА при pH 9,00, создаваемом аммиачным буферным раствором. Считая, что концентрация аммиака постоянна и равна 0,0400 М, рассчитайте pCo до и после добавления 5,00; 10,00; 20,00; 25,00; 35,00 мл титранта.

3. Рассчитайте условные константы устойчивости комплексов меди(II) и алюминия(III) с ЭДТА при pH 8,00 в присутствии лиганда — ацетил-ацетона. Концентрации меди и алюминия равны. Можно ли в этих условиях титровать медь(II) раствором ЭДТА в присутствии алюминия(III)? Изобразите кривые титрования на одном рисунке, если $\alpha_{\text{Al}^{3+}} = 3 \cdot 10^{-13}$; $\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = 3 \cdot 10^{-9}$. *Ответ:* $\lg \beta'_{\text{AlY}} = 1,3$; $\lg \beta'_{\text{CuY}} = 8,0$.

4. Возможно ли (и, если возможно, то в какой области pH) комплексонометрическое титрование алюминия по методу замещения с использованием комплексоната магния и индикатора эриохрома черного?

5. Возможно ли определение никеля в присутствии кальция (и наоборот) титрованием ЭДТА при pH 5,00? Нарисуйте кривые титрования.

6. Можно ли титровать Cd(II) раствором ЭДТА при pH 6,00 в растворе, содержащем 0,0100 М CdI_4^{2-} и 0,1000 М свободного I^- ? *Ответ:* $\beta'_{\text{CdY}} = 8,2 \cdot 10^9$.

7. Титруют 0,0100 М раствор цинка 0,0100 М раствором ЭДТА при pH 6,00. Рассчитайте β'_{ZnInd} при pH 6,00, если в точке эквивалентности $[\text{ZnInd}] = [\text{Ind}]$. *Ответ:* $1,2 \cdot 10^7$.

8. Титруют 0,1000 М раствор $\text{Cd(NO}_3)_2$ в 1,00 М NH_3 0,1000 М раствором ЭДТА. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса с подходящим индикатором, если известно, что изменение окраски раствора становится заметным при соотношении концентраций комплекса металл—индикатор и несвязанного индикатора 10 : 1. *Ответ:* $1,5 \cdot 10^7$.

9. Титруют 0,0100 М раствор кальция(II) 0,0100 М раствором ЭДТА при pH 10,00 ($\beta'_{\text{CaY}} = 3,70 \cdot 10^{10}$). Рассчитайте: β'_{CaInd} при pH 10,00, если в точке эквивалентности CaInd и Ind присутствуют в равных концентрациях. *Ответ:* $2,7 \cdot 10^6$.

10. Рассчитайте соотношение $[\text{MgInd}]/[\text{Ind}]$ в точке эквивалентности при титровании 0,0100 М раствора магния 0,0100 М раствором ЭДТА при pH 9,00 ($\lg \beta_{\text{MgInd}} = 4,70$). *Ответ:* 0,43.

11. Титруют 0,0200 М раствор металла (M) 0,0200 М раствором ЭДТА при pH 5,00 в присутствии лиганда (L), образующего комплекс (ML). Рассчитайте pM в точке эквивалентности ($\beta'_{\text{MY}} = 2,86 \cdot 10^{20}$, $\beta'_{\text{ML}} = 1,00 \cdot 10^5$, $c_L = 0,1000$ М). *Ответ:* pM = 10,00.

12. На титрование 50,00 мл жесткой воды в аммиачном буферном растворе в присутствии индикатора арсеназо I израсходовано 15,00 мл 0,0100 М ЭДТА. На титрование такой же аликвоты после добавления избытка NaOH в присутствии индикатора кальцеина израсходовано 10,00 мл 0,0100 М раствора ЭДТА. Определите: а) молярные концентрации кальция и магния в этой воде; б) общую жесткость воды, выразив в мг/л CaCO_3 . Мол. масса CaCO_3 — 100,19. *Ответ:* а) $c_{\text{Ca}} = 2,00 \cdot 10^{-3}$ М; $c_{\text{Mg}} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ М; б) 300,6 мг/л.

13. К подкисленному раствору, полученному растворением навески образца массой 0,5051 г, содержащего основной карбонат висмута, добавили избыток 0,0500 М раствора ЭДТА, равный 20,00 мл. После доведения pH до 9,30 избыток ЭДТА оттитровали 0,0500 М сульфатом цинка

в присутствии эриохрома черного Т. Рассчитайте массовую долю висмута (%), если на титрование ЭДТА израсходовано 9,20 мл сульфата цинка. Мол. масса Bi — 208,98. *Ответ:* 22,34%.

14. Ионы серебра, содержащиеся в 25,00 мл пробы, связали в цианидный комплекс, добавив избыток раствора $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,70 мл 0,0240 М раствора ЭДТА. Напишите уравнения реакций и рассчитайте концентрацию (г/л) серебра в растворе пробы. Мол. масса Ag — 107,86. *Ответ:* 9,05 г/л.

15. К раствору, полученному после растворения навески анализируемой пробы массой 0,1500 г, содержащей галлий(III), добавили буферный раствор с pH 10,00 и избыток MgY^{2-} . На титрование выделившегося $\text{Mg}(\text{II})$ с эриохромом черным Т израсходовали 5,91 мл 0,0701 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (%) галлия в навеске. Назовите способ титрования и напишите уравнение реакции. Мол. масса Ga — 69,72. *Ответ:* 19,26%.

16. При определении железа в пробе сточной воды объемом 200,0 мл его окислили до $\text{Fe}(\text{III})$, осадили аммиаком, отделили осадок от раствора и после растворения осадка в соляной кислоте оттитровали железо, израсходовав 5,14 мл 0,0050 М раствора ЭДТА. Рассчитайте общую концентрацию железа в воде. Мол. масса Fe — 55,84. *Ответ:* 7,18 мг/л.

17. Сульфат, содержащийся в 1,515 г пробы, осадили методом гомогенного осаждения, добавив избыток раствора BaЭДТА и медленно подкислив для осаждения ионов бария. По окончании осаждения к раствору добавили буферный раствор с pH 10,00 и разбавили его до 250,0 мл. На титрование 25,00 мл прозрачного раствора потребовалось 28,70 мл стандартного 0,0154 М раствора $\text{Mg}(\text{II})$. Рассчитайте массовую долю (%) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в пробе. Мол. масса: Na — 22,99; S — 32,06; O — 15,99; H — 1,01. *Ответ:* 93,97%.

18. К 10,00 мл раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовой раствор CdCl_2 . Выпавший осадок $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ отфильтровали, растворили и оттитровали 15,25 мл 0,0100 М раствора ЭДТА с эриохромом черным Т в аммиачном буферном растворе. Рассчитайте концентрацию (г/л) пиридина в исходном растворе. Мол. масса пиридина — 79,00. *Ответ:* 2,41 г/л.

19. При анализе пробы производственной сточной воды объемом 100,0 мл на содержание сульфат-ионов их осадили раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,0250 М раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали, израсходовав 15,00 мл 0,0250 М раствора хлорида магния. Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов (мг/л) в образце. Мол. масса SO_4^{2-} — 96,06. *Ответ:* 360,2 мг/л.

20. Мочу пациента, собранную в течение суток, разбавили до 2,00 л. После доведения pH полученного раствора до 10,00 оттитровали его аликвоту объемом 10,00 мл 26,80 мл 0,0035 М раствора ЭДТА. Из второй аликвоты раствора объемом 10,00 мл выделили кальций в виде CaC_2O_4 , растворили осадок в кислоте и оттитровали, израсходовав 11,60 мл раствора ЭДТА. Определите, соответствует ли найденное количество магния и кальция (мг) нормальному содержанию этих элементов в моче здоровых людей (соответственно 15–300 и 50–400 мг). *Ответ:* 259 мг Mg; 325 мг Ca.

21. Раствор, полученный из навески феррита ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—BaO}$) массой 0,3822 г, пропустили через ионообменную колонку для отделения железа. Полученный раствор нейтрализовали до pH 10,00, добавили к нему 25,00 мл 0,0250 М раствора ЭДТА, избыток которого затем оттитровали 20,92 мл 0,0200 М раствора MgCl_2 с индикатором эриохромом черным Т. Рассчитайте массовые доли (%) оксидов в феррите. Мол. масса: Fe — 55,85; Ba — 137,34; O — 15,99. *Ответ:* BaO — 8,29%; Fe_2O_3 — 91,71%.

22. Пробу массой 3,65 г, содержащую бромат и бромид, растворили в 250,0 мл воды. К аликвоте полученного подкисленного раствора объемом 25,00 мл добавили нитрат серебра; осадок бромида серебра отфильтровали, промыли и растворили в аммиачном растворе $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. Выделившиеся при растворении ионы никеля оттитровали, затратив 26,70 мл 0,0208 М раствора ЭДТА. В другой аликвоте исходного раствора объемом 10,00 мл бромат восстановили до бромида мышьяком(III); добавили нитрат серебра и на титрование ионов никеля, выделившихся в результате реакции AgBr с $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, израсходовали 21,90 мл 0,0208 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовые доли (%) бромида и бромата натрия в анализируемой пробе. *Ответ:* NaBr — 31,31%; NaBrO_3 — 48,24%.

Вопросы

1. Каким критериям должны отвечать титранты в комплексонометрии?
2. Каковы преимущества полидентатных лигандов по сравнению с монодентатными?
3. В чем сущность метода комплексонометрии?
4. Объясните принцип действия и выбора металлоиндикаторов в комплексонометрическом титровании.
5. Какие процессы и почему следует учитывать при выборе pH в комплексонометрическом титровании?
6. Какие факторы влияют на величину скачка на кривой комплексонометрического титрования? Ответ поясните графически. Выведите формулу для расчета pM в точке эквивалентности.

7. Как зависят результаты комплексонометрического титрования от состава и pH буферного раствора?
8. Назовите два способа повышения селективности комплексонометрического титрования, приведите примеры.
9. Изобразите на одном рисунке кривые титрования 0,1000 М раствора железа(II) и 0,1000 М раствора ртути(II) 0,1000 М раствором ЭДТА при одинаковом значении pH, если $\beta'_{\text{FeY}^{2-}} = 2,00 \cdot 10^{14}$, а $\beta'_{\text{HgY}^{2-}} = 6,00 \cdot 10^{21}$. Ответ обоснуйте.
10. Изобразите на одном рисунке кривые титрования 0,1000 М раствора цинка 0,1000 М раствором ЭДТА в аммиачном буферном растворе при pH 8,00 и 10,00. Ответ обоснуйте.
11. Напишите выражения для условных констант устойчивости комплексонов цинка и кальция в 0,1000 М растворе аммиака.
12. В каких случаях используют обратное комплексонометрическое титрование? Приведите примеры.
13. В чем суть косвенного комплексонометрического титрования? Приведите пример.
14. Объясните сущность обратного и вытеснительного комплексонометрического титрования. В каких случаях используют эти методы?
15. Предложите способ и укажите условия комплексонометрического определения сульфат-иона. К какому виду комплексонометрического титрования он относится?
16. Как, используя условные константы устойчивости комплексонов металлов, определить оптимальные значения pH титрования 0,0100 М раствором ЭДТА 0,0100 М растворов хлоридов кальция, магния, бария?
17. Как, используя условные константы устойчивости комплексонов металлов, определить оптимальную концентрацию компонента буферного раствора (аммиака) при титровании 0,0100 М раствором ЭДТА 0,0100 М растворов хлорида цинка при pH 9,00, хлорида никеля при pH 11,00?
18. Как проводят комплексонометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии?
19. Объясните, почему эриохромовый черный Т не следует использовать в качестве индикатора при титровании кальция раствором ЭДТА в отсутствие магния.
20. В каких условиях (при каком значении pH и составе буферного раствора) возможно обратное комплексонометрическое титрование Mn(II) с использованием стандартного раствора Zn(II)?

21. Почему железо(III) следует титровать раствором ЭДТА в кислых растворах, а не в щелочных? Предложите подходящий индикатор для этого титрования.

5.4. Окислительно-восстановительное титрование

В основе метода лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования. При этом в растворе протекают полуреакции:



Каждый участник полуреакций может быть титрантом или определяемым веществом.

Кривые титрования строят в координатах $E_{\text{Ox/Red}}-f$ (степень оттитрованности). Если титруемое вещество является восстановителем Red_1 , величину потенциала до точки эквивалентности (ТЭ) рассчитывают по формуле:

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{1-f} \quad (5.50)$$

После точки эквивалентности:

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg (f-1) \quad (5.51)$$

Если титруемое вещество — окислитель Ox_1 , то расчет величины потенциала до точки эквивалентности проводят по формуле:

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{1-f}{f} \quad (5.52)$$

После точки эквивалентности:

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{f-1} \quad (5.53)$$

Потенциал в точке эквивалентности равен:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'}}{n_1 + n_2} \quad (5.54)$$

Величину скачка на кривой титрования определяет разность формальных потенциалов и вычислить ее можно, используя формулы (5.50)—(5.53). При титровании восстановителя Red_1 окислителем Ox_2 и погреш-

ности титрования $\pm 0,1\%$ скачок на кривой титрования начинается при значении потенциала:

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{0,999}{1 - 0,999} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,177}{n_1}$$

заканчивается при значении потенциала:

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg(1,001 - 1) = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} - \frac{0,177}{n_2}$$

Следовательно, величина скачка ΔE составляет:

$$\Delta E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} - \frac{0,177}{n_2} - \frac{0,177}{n_1} = \Delta E^{0'} - \frac{0,177}{n_2} - \frac{0,177}{n_1} \quad (5.55)$$

Аналогично можно оценить величину скачка на кривой титрования в случае, когда окислитель Ox_1 титруется восстановителем Red_2 :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{0,001}{0,999} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} - \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{0,001} = \\ &= \Delta E^{0'} - \frac{0,177}{n_1} - \frac{0,177}{n_2} \end{aligned} \quad (5.56)$$

Поскольку правая часть уравнений (5.55) и (5.56) имеет наибольшее значение при $n_1 = n_2 = 1$, получаем $\Delta E^{0'} \geq 0,35$ В. Следовательно, если разность формальных потенциалов больше 0,35 В, то при любых значениях n_1 и n_2 окислительно-восстановительное титрование можно выполнить, не превышая погрешность $\pm 0,1\%$.

Если для фиксирования точки эквивалентности применяют окислительно-восстановительный индикатор, то величина его реального потенциала $E_{\text{Ind}}^{0'}$ определяет потенциал в конечной точке титрования. Погрешность, обусловленную несовпадением потенциалов в точке эквивалентности и конечной точке титрования (ПТ, $\% = (f - 1) \cdot 100$), рассчитывают, используя формулы (5.50)—(5.53).

Допустим, восстановитель Red_1 титруют окислителем Ox_2 . Если $E_{\text{Ind}}^{0'} < E_{\text{TЭ}}$, то определяемый компонент Red_1 недотитрован и погрешность имеет отрицательный знак. Подставляем в формулу (5.50) величину $E_{\text{Ind}}^{0'}$ вместо равновесного потенциала:

$$E_{\text{Ind}}^{0'} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{1 - f}$$

и рассчитываем степень оттитрованности f и погрешность титрования.

Если $E_{\text{Ind}}^{0'} > E_{\text{TЭ}}$, то определяемый компонент перетитрован, погрешность имеет положительный знак и ее рассчитывают из уравнения (5.51):

$$E_{\text{Ind}}^{0'} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg(f - 1)$$

Аналогично рассчитывают погрешности при титровании окислителя Ox_1 восстановителем Red_2 , используя формулы (5.52) и (5.53).

Однако приведенные выше формулы (5.50)–(5.54) нельзя использовать для расчета потенциалов полуреакций, в которых меняется число частиц окисленной и восстановленной форм. К таким системам относятся, например, $Cr_2O_7^{2-}/Cr(III)$, $I_2/2I^-$, $Br_2/2Br^-$ и т. п.

Пример 1. Рассчитайте значения потенциалов при титровании раствора $Fe(II)$ раствором $Ce(IV)$ в сернокислой среде (1,0 М H_2SO_4) при добавлении $Ce(IV)$, %: а) 99,0; б) 99,9; в) 100,0; г) 100,1; д) 101,0, если $E_{Fe(III)/Fe(II)}^0 = 0,68$ В (1 М H_2SO_4).

Решение. Раствор восстановителя титруют раствором окислителя, поэтому для расчета значений потенциалов до ТЭ используют полуреакцию пары $Fe(III)/Fe(II)$ и формулу (5.50). Добавлено титранта:

а) 99,0%

$$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{0,99}{1 - 0,99} = 0,80 \text{ В};$$

б) 99,9%

$$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{0,999}{1 - 0,999} = 0,86 \text{ В};$$

в) 100,0%. Так как $n_1 = n_2 = 1$, потенциал в ТЭ находим как среднее арифметическое реальных потенциалов, используя формулу (5.54):

$$E_{ТЭ} = \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06 \text{ В}.$$

Для расчета значений потенциалов после ТЭ используем полуреакцию пары $Ce(IV)/Ce(III)$ и формулу (5.51). Добавлено титранта:

г) 100,1%

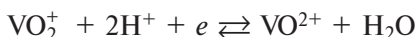
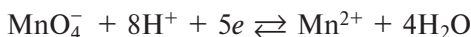
$$E = 1,44 + 0,059 \lg (1,001 - 1) = 1,26 \text{ В};$$

д) 101,0%

$$E = 1,44 + 0,059 \lg (1,010 - 1) = 1,32 \text{ В}.$$

Пример 2. Рассчитайте величину скачка титрования раствора MnO_4^- раствором VO^{2+} при рН 0, если погрешность составляет $\pm 0,1\%$. Укажите, какой из нижеперечисленных окислительно-восстановительных индикаторов можно использовать для определения конечной точки титрования: комплекс $Ru(III)$ с 2,2'-дипиридилем ($E_{Ind}^0 = 1,33$ В), фенилантраниловую кислоту ($E_{Ind}^0 = 1,08$ В), индигосульфоновую кислоту ($E_{Ind}^0 = 0,26$ В). $E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 = 1,00$ В; $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51$ В.

Решение. Скачок титрования соответствует разности потенциалов в точках, для которых $f = 1,000 \pm 0,001$. Поскольку титруют раствор окислителя, то потенциал в начале и конце скачка рассчитываем по формулам (5.52) и (5.53). При этом используем уравнения полуреакций до и после ТЭ:



и указанные значения степени оттитрованности соответственно:

$$E_1 = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 - 0,999}{0,999} = 1,47 \text{ В}$$

$$E_2 = 1,00 + 0,059 \lg \frac{1}{1,001 - 1} = 1,18 \text{ В}$$

Величина скачка составляет $\Delta E = 0,29 \text{ В}$.

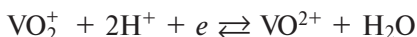
В качестве индикатора может быть рекомендован комплекс Ru(III) с 2,2'-дипиридилем, так как величина его формального потенциала 1,33 В попадает в скачок титрования.

Пример 3. Вычислите погрешность титрования раствора VO^{2+} раствором церия(IV) при pH 0 с фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора. Полученный результат сравните с погрешностью титрования, когда раствор VO^{2+} прибавляют к раствору церия(IV). $E_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0 = 1,00 \text{ В}$; $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,61 \text{ В}$; $E_{\text{Ind}}^0 = 1,08 \text{ В}$.

Решение. По формуле (5.54) рассчитываем потенциал в ТЭ:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{1,00 + 1,61}{2} = 1,31 \text{ В}$$

Раствор восстановителя титруем раствором окислителя, причем $E_{\text{Ind}}^0 < E_{\text{ТЭ}}$. Следовательно, раствор VO^{2+} недотитрован. Для расчета погрешности используем потенциал полуреакции:



Из уравнения (5.50) находим степень оттитрованности и погрешность титрования:

$$1,08 = 1,000 + 0,059 \lg \frac{f}{1 - f}$$

$$f = 0,958$$

$$\text{ПТ, \%} = (0,958 - 1) \cdot 100 = -4,2$$

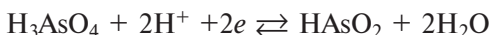
В случае, когда раствор восстановителя добавляют к раствору окислителя, в конечной точке титрования, $E_{\text{КТТ}} = 1,08 \text{ В}$, раствор будет пере-

титрован. Погрешность, обусловленная избытком VO^{2+} , меняет только знак: $\text{ПТ, \%} = +4,2$.

Пример 4. Раствор брома титруют раствором арсенита натрия при pH 2,0. Рассчитайте потенциал, при котором погрешность титрования $\geq 0,5\%$.

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087 \text{ В}; E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^0 = 0,559 \text{ В}.$$

Решение. Погрешность титрования имеет положительный знак, следовательно, обусловлена избытком титранта — арсенита натрия. Для ее расчета используем потенциал полуреакции:



Величину реального потенциала этой полуреакции при pH 2,0 рассчитываем по формуле (2.56):

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^0 = 0,559 - \frac{0,059 \cdot 2}{2} \text{pH} = 0,44 \text{ В}$$

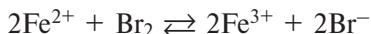
и подставляем в формулу (5.53) для расчета потенциала при заданной погрешности (при ПТ, $\% = +0,5$; $f = 1,005$):

$$E = 0,44 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1,005 - 1} = 0,51 \text{ В}$$

Следовательно, ПТ, $\% \geq +0,5$ при $E \leq 0,51 \text{ В}$.

Пример 5. Рассчитайте погрешность титрования 0,0100 М раствора железа(II) 0,0100 М раствором брома при pH 0, если потенциал в конечной точке титрования равен 1,05 В. $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$; $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087 \text{ В}$.

Решение. Запишем уравнение реакции:



В этом случае для расчета потенциала в ТЭ нельзя использовать формулу (5.54), поскольку одна из полуреакций $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$ протекает с изменением числа частиц. Для получения необходимой формулы проведем следующие преобразования:

$$E_{\text{ТЭ}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$2E_{\text{ТЭ}} = 2E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 + 2 \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

$$3E_{\text{ТЭ}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 2E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Br}_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Br}^-]^2}$$

Учитывая, что в точке эквивалентности

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Br}^-] \text{ и } [\text{Fe}^{2+}] = 2[\text{Br}_2],$$

и подставляя эти равенства в предыдущее уравнение, получим выражение для расчета потенциала в ТЭ:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 2E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0}{3} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1}{2[\text{Br}^-]}$$

Учитывая стехиометрию реакции и изменение объема титруемого раствора, находим концентрацию бромид-иона в ТЭ:

$$[\text{Br}^-] = 2 \frac{0,0100 \cdot V_{\text{ТЭ}}}{V_0 + V_{\text{ТЭ}}} = 2 \frac{0,0100 \cdot 0,5V_0}{V_0 + 0,5V_0} = \frac{0,0100}{1,5} = 0,0067 \text{ М},$$

где V_0 — начальный объем титруемого раствора; $V_{\text{ТЭ}}$ — объем титранта в ТЭ. Следовательно, потенциал в ТЭ равен:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{0,771 + 2 \cdot 1,087}{3} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1}{2 \cdot 0,0067} = 1,018 \text{ В}$$

Поскольку $E_{\text{КТТ}} > E_{\text{ТЭ}}$, то раствор перетитрован и погрешность следует рассчитывать, используя уравнение для потенциала пары $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$. Приведенную выше формулу (5.51) использовать нельзя. Погрешность титрования в этом случае можно рассчитать следующим образом.

Представим концентрации брома и бромид-иона после ТЭ через выражения:

$$[\text{Br}_2] = c_{\text{Br}_2} (f - 1) \frac{V_{\text{ТЭ}}}{V_0 + V_{\text{ТЭ}}}$$

$$[\text{Br}^-] = 2c_{\text{Br}_2} \frac{V_{\text{ТЭ}}}{V_0 + V_{\text{ТЭ}}}$$

($V_{\text{Т}}$ — добавленный объем титранта), которые подставим в уравнение Нернста для пары $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} = E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(f-1)(V_0 + V_{\text{Т}})}{4c_{\text{Br}_2} V_{\text{ТЭ}}}$$

Принимаем во внимание, что:

$$V_{\text{ТЭ}} = \frac{c_0 V_0}{2c_{\text{Br}_2}} \quad \text{и} \quad \frac{V_{\text{Т}}}{V_0} = \frac{c_0}{2c_{\text{Br}_2}},$$

где c_0 — исходная концентрация Fe(II) .

После соответствующих подстановок получаем:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f-1}{2c_0} \left(1 + \frac{V_{\text{Т}}}{V_0} \right) = E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f-1}{2c_0} \left(1 + \frac{c_0}{2c_{\text{Br}_2}} \right)$$

Из полученного уравнения находим погрешность титрования:

$$E_{\text{КТТ}} = 1,087 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f - 1}{2 \cdot 0,0100} \left(1 + \frac{0,0100}{2 \cdot 0,0100} \right) = 1,05 \text{ В}$$

$$\text{ПТ, \%} = (f - 1) \cdot 100 = 7,4 \cdot 10^{-2}$$

Задачи

1. На титрование химически чистого оксалата натрия массой 0,1180 г в кислой среде израсходовано 19,55 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента ($1/5\text{KMnO}_4$) этого раствора. *Ответ:* 0,09009 М.

2. Азотная кислота плотностью 1,185 г/см³ содержит 30,10% (мас.) HNO_3 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента азотной кислоты в реакции восстановления до NO. *Ответ:* 16,99 М.

3. После обработки навески руды, содержащей 65,50% Fe_2O_3 , получен раствор железа(II), на титрование которого затрачено 14,00 мл 0,1000 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Рассчитайте массу навески руды. *Ответ:* 0,1707 г.

4. Навеску феррохрома растворили и окислили хром до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. К полученному раствору добавили 25,00 мл 0,1000 М раствора соли Мора, на титрование избытка которой пошло 3,50 мл 0,0500 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Найденное содержание хрома составляет 8,06%. Рассчитайте массу исходной навески сплава. *Ответ:* 0,4999 г.

5. На титрование раствора марганца(II) в слабощелочной среде затрачено 15,10 мл 0,1240 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Рассчитайте содержание (мг) марганца(II) в анализируемом растворе. *Ответ:* 30,9 мг.

6. Рассчитайте массовую долю (%) MnO_2 в навеске руды массой 0,3710 г, если на титрование иода, выделившегося при взаимодействии с раствором, содержащим избыток иодида калия и кислоты, пошло 24,41 мл 0,2217 М раствора тиосульфата натрия. Мол. масса MnO_2 — 86,94. *Ответ:* 63,41%.

7. Для определения мочевины к анализируемой пробе добавили 30,00 мл 0,1000 М ($1/2\text{Br}_2$) раствора брома и 60,00 мл 0,5000 М NaOH. По окончании окисления мочевины раствор подкислили до pH 2,0 и на титрование избытка брома израсходовали 5,50 мл 0,0500 М ($1/2\text{NaAsO}_2$) раствора арсенита натрия. Рассчитайте содержание (мг) мочевины в пробе. Мол. масса мочевины — 60,06. *Ответ:* 27,3 мг.

8. К 2,50 мл раствора KClO_3 прибавили 20,00 мл 0,1500 М раствора FeSO_4 . На титрование избытка FeSO_4 пошло 5,00 мл 0,1089 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Рассчитайте массовую долю (%) KClO_3 (мол. масса — 122,55) в растворе (плотность 1,02 г/см³). *Ответ:* 1,97%.

9. Пробу массой 0,5170 г, содержащую тиоцианат бария, растворили в растворе гидрокарбоната натрия и добавили 50,00 мл 0,1070 М ($1/2\text{I}_2$) раствора иода. После завершения реакции:



раствор подкислили и избыток иода оттитровали, израсходовав 16,30 мл 0,0965 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (%) тиоцианата бария в пробе. Мол. масса тиоцианата бария — 253,50. *Ответ:* 15,43%.

10. К анализируемому кислому раствору Na_2SeO_3 добавили 15,00 мл 0,1000 М ($1/5\text{KBrO}_3$) раствора бромата калия. Выделившийся бром удалили кипячением. На титрование остатка бромата калия затратили 5,00 мл 0,0960 М ($1/2\text{NaAsO}_2$) раствора арсенита натрия. Рассчитайте содержание (мг) селена в растворе. *Ответ:* 43,4 мг.

11. Окисление этилмеркаптана иодом протекает по реакции:



Анализируемую пробу массой 1,6500 г обработали в закрытом сосуде 50,00 мл 0,1190 М ($1/2\text{I}_2$) раствором иода. На титрование избытка иода затратили 16,70 мл 0,1320 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (%) этилмеркаптана (мол. масса — 62,13) в пробе. *Ответ:* 14,10%.

12. Рассчитайте потенциал в точке эквивалентности, если раствор H_2O_2 титруют раствором KMnO_4 при pH 1,0. $E^0_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,68 \text{ В}$. *Ответ:* 1,19 В.

13. Рассчитайте значения потенциалов при титровании раствора KMnO_4 раствором железа(II) при pH 2,0, если добавлено титранта, %: а) 99,0; б) 99,9; в) 100,0; г) 100,1; д) 101,0. *Ответ:* а) 1,30 В; б) 1,28 В; в) 1,23 В; г) 0,95 В; д) 0,89 В.

14. Вычислите величину скачка титрования раствора железа(III) раствором олова(II) в присутствии 1,0 М HCl при степени оттитрованности а) $1,000 \pm 0,001$; б) $1,000 \pm 0,010$. Выберите наиболее подходящий из предлагаемых индикаторов: дифениламин ($E^0_{\text{Ind}} = 0,76 \text{ В}$), фенилантраниловая кислота ($E^0_{\text{Ind}} = 1,08 \text{ В}$), сафранин Т ($E^0_{\text{Ind}} = 0,24 \text{ В}$). *Ответ:* а) 0,29 В; б) 0,38 В; сафранин Т.

15. Раствор церия(IV) с концентрацией 0,0500 М титруют 0,0500 М раствором железа(II) в среде 1,0 М H_2SO_4 . Потенциал в конечной точке титрования равен 1,30 В. Рассчитайте погрешность титрования и концентрацию церия(IV) в конечной точке титрования. *Ответ:* ПТ = -0,42%; $c = 1,05 \cdot 10^{-4}$ М.

16. Рассчитайте погрешность титрования раствора железа(II) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в среде 1,0 М H_2SO_4 с дифениламином в качестве индикатора ($E_{\text{Ind}}^{0'} = 0,76$ В): а) в отсутствие H_3PO_4 ; б) в присутствии 1,0 М H_3PO_4 в условиях существования комплекса $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$ ($\lg \beta = 3,56$); $\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 7,6 \cdot 10^{-3}$. *Ответ:* а) -4,2%; б) -0,1%.

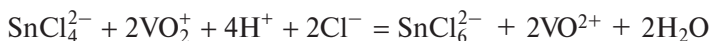
17. Раствор железа(II) титруют раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при pH 1,0 с фе-нилантраниловой кислотой в качестве индикатора ($E_{\text{Ind}}^{0'} = 1,08$ В). Рассчитайте отношение концентраций ионов Fe(III) и Fe(II) в конечной точке титрования. *Ответ:* $1,74 \cdot 10^5$.

18. Рассчитайте минимальную разность формальных потенциалов титруемого вещества и титранта, при которой можно зафиксировать конечную точку титрования с помощью окислительно-восстановительного индикатора с погрешностью $\pm 1\%$. Для титруемого вещества и титранта $n_1 = n_2 = 1$, для индикатора $n = 2$. *Ответ:* 0,30 В.

19. Вычислите погрешность титрования раствора KMnO_4 раствором Fe(II) при pH 0, если потенциал в конечной точке титрования равен 0,91 В. Полученный результат сравните с погрешностью титрования, когда раствор KMnO_4 прибавляется к раствору железа(II). *Ответ:* +0,44%; -0,44%.

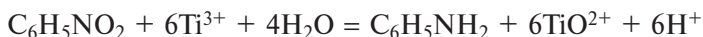
20. Раствор ванадия(III) с концентрацией 0,1000 М титруют 0,1000 М раствором $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при pH 1,0. Рассчитайте потенциал, при котором степень оттитрованности раствора равна 1,001. *Ответ:* 1,17 В.

21. Раствор олова(II) титруют раствором ванадия(V) в присутствии 1,0 М HCl по реакции:



Рассчитайте потенциал, при котором погрешность титрования будет больше +1%. *Ответ:* $E > 0,88$ В.

22. Для определения нитробензола к 70,00 мг пробы прибавили 35,00 мл 0,1000 М раствора TiCl_3 . После завершения реакции:



избыток TiCl_3 оттитровали при pH 0. При этом израсходовали 10,00 мл 0,0500 М раствора FeCl_3 . Рассчитайте: а) массовую долю (%) нитробензо-

ла (мол. масса — 123,00) в пробе; б) погрешность титрования Ti(III) ($E_{\text{Ind}}^0 = 0,30 \text{ В}$). *Ответ:* а) 87,85%; б) $-0,04\%$.

23. На одном рисунке изобразите кривые титрования $0,1000 \text{ М}$ Fe(II) при pH 0: а) $0,1000 \text{ М}$ раствором Ce(IV) , б) $0,1000 \text{ М}$ раствором $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Укажите положение точек эквивалентности, подтвердите расчетом. Рассчитайте величины скачков титрования для относительной погрешности объемов $\pm 0,1\%$. *Ответ:* а) 1,27 В, $\Delta E = 0,64 \text{ В}$; б) 1,25 В, $\Delta E = 0,37 \text{ В}$.

24. Вычислить погрешность титрования Fe(III) раствором Ti(III) при pH 0 с индикатором сафранином ($E_{\text{Ind}}^0 = +0,24 \text{ В}$). Какова будет погрешность, если оттитровать Ti(III) раствором Fe(III) ? *Ответ:* $+0,42\%$; $-0,42\%$.

25. Найти массовую долю Cr в стали, если а) ее навеска $1,000 \text{ г}$; б) после растворения навески и окисления Cr(III) до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ к раствору прибавили $15,00 \text{ мл}$ $0,2500 \text{ М}$ раствора соли Мора, избыток которого оттитровали $25,00 \text{ мл}$ $0,1000 \text{ М}$ ($1/5 \text{ KMnO}_4$). Атом. масса Cr — 51,99. *Ответ:* 2,17%.

26. В растворе сплава нужно определить содержание Fe(III) и Cr(III) . Как это сделать, имея в распоряжении стандартный раствор KMnO_4 , серебряный и цинковый редукторы? Стандартные потенциалы: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - 0,77 \text{ В}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+} - -0,41 \text{ В}$, $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^- - 0,222 \text{ В}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} - -0,76 \text{ В}$.

Вопросы

1. Назовите факторы, влияющие на величину скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования.
2. Назовите способы фиксирования конечной точки в окислительно-восстановительном титровании.
3. Выведите уравнение для расчета интервала потенциалов перехода окраски окислительно-восстановительных индикаторов.
4. На одном рисунке приведите ход кривых окислительно-восстановительного титрования восстановителя (Red_1) окислителем (Ox_2) по реакции $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ без конкурирующих реакций и при связывании Red_1 в комплексное соединение Red_1L_m . Объясните ход кривых до и после точки эквивалентности. Выведите выражение для стандартного потенциала $\text{Ox}_1/\text{Red}_1\text{L}_m$, исходя из стандартного потенциала пары Ox_1/Red_1 .
5. Назовите первичные стандартные вещества в перманганатометрии, укажите их факторы эквивалентности и напишите соответствующие полуреакции.

6. Назовите первичные стандартные вещества в иодометрии, укажите их факторы эквивалентности и напишите соответствующие полуреакции.
7. Напишите реакции, используемые для стандартизации раствора тиосульфата натрия.
8. Назовите причины неустойчивости раствора тиосульфата натрия и напишите уравнения соответствующих реакций.
9. Какие приемы используют для стабилизации раствора тиосульфата натрия?
10. Назовите причину неустойчивости раствора перманганата калия и напишите уравнение соответствующей реакции.
11. Какие приемы используют для стабилизации раствора перманганата калия?
12. Укажите и поясните условия, которые необходимо соблюдать при титровании оксалата натрия раствором перманганата калия.
13. Назовите окислители и восстановители, используемые для предварительного окисления и восстановления определяемых веществ.
14. Назовите компоненты «защитной смеси» Рейнгарда—Циммермана и объясните действие каждого из них при перманганатометрическом определении Fe(II) в присутствии хлорид-ионов.
15. Почему бихроматометрическое определение железа(II) целесообразно проводить в присутствии фосфорной кислоты?
16. Укажите и поясните условия иодометрического определения Cu(II).
17. Укажите и поясните условия иодометрического определения арсенат- и арсенит-ионов.
18. Напишите реакции, протекающие до и после точки эквивалентности, при титровании раствора восстановителя броматом калия.
19. На чем основан способ фиксирования конечной точки титрования в броматометрии?
20. Приведите примеры практического применения броматометрического титрования.

5.5. Осадительное титрование

Наиболее часто в осадительном титровании используют реакции образования галогенидов и тиоцианатов серебра (аргентометрия) и ртути(I) (меркурометрия). Кривые титрования в этих системах строят в координатах $p[A]-f$:

$$\text{до ТЭ} \quad p[A] = -\lg c_0 - \lg(1 - f) \quad (5.57)$$

$$\text{в ТЭ} \quad p[A] = \frac{1}{2} pK_S \quad (5.58)$$

$$\text{за ТЭ} \quad p[A] = pK_S + \lg c_T + \lg(f - 1) \quad (5.59)$$

Скачок на кривой титрования с погрешностью $+0,1\%$ вычисляют по формулам (5.57) и (5.59):

$$\begin{aligned} \Delta pA &= pK_S + \lg c_T + \lg(1,001 - 1) + \lg c_0 + \lg(1 - 0,999) = \\ &= pK_S + \lg c_T + \lg c_0 - 6 \end{aligned} \quad (5.60)$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$\Delta pA = pK_S + 2\lg c_0 - 6 \quad (5.61)$$

Следовательно, при $c_0 = 0,1000$ М титрование возможно с погрешностью $+0,1\%$ в условиях, когда $pK_S > 8$.

Пример 1. При argentометрическом титровании ($pH \geq 7$) хлорид- и бромид-ионов в качестве индикатора применяют хромат-ионы, образующие красно-бурый осадок Ag_2CrO_4 ($pK_S = 11,95$). Рассчитайте концентрацию хромат-ионов, необходимую для выпадения осадка Ag_2CrO_4 , в пределах скачка при титровании $0,0500$ М растворов $NaCl$ и $NaBr$ $0,0500$ М раствором $AgNO_3$; $pK_{S,AgCl} = 9,75$ и $pK_{S,AgBr} = 12,28$.

Решение. Величину скачка при титровании хлорид- и бромид-ионов вычисляем по формуле (5.61):

$$\Delta pCl = 9,75 + 2\lg 0,05 - 6 = 1,15$$

$$\Delta pBr = 12,28 + 2\lg 0,05 - 6 = 3,68$$

Следовательно, для хлорид-ионов скачок титрования начинается при $pCl = 4,30$ и заканчивается при $pCl = 5,45$; диапазон скачка для бромид-ионов — $pBr = 4,30$ до $pBr = 7,98$.

Используя формулу

$$pAg + p\Gamma = pK_S,$$

где Γ — галоген, находим, что в случае титрования хлорид-ионов скачок расположен в интервале от $pAg = 5,45$ до $pAg = 4,30$, а бромид-ионов — от $pAg = 7,98$ до $pAg = 4,30$.

Рассчитываем концентрацию хромат-ионов, имея в виду, что

$$pCrO_4 = pK_S - 2pAg$$

Для выпадения осадка Ag_2CrO_4 в пределах скачка при титровании хлорид-ионов величина $pCrO_4$ должна принимать значения от $1,05$ до $2,35$, а при титровании бромид-ионов — от $3,35$ до $3,99$.

Пример 2. Какую массу минерала, содержащего около $80,0\%$ KCl , следует взять для приготовления 250 мл раствора. На титрование 100 мл этого

раствора израсходовано 15,00 мл 0,1000 М ($1/2$) раствора нитрата ртути(I). Мол. масса KCl — 74,55.

Решение. Используя формулы (5.2) и (5.3), рассчитаем массу пробы:

$$m_{\text{пробы}} = \frac{c_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}} \cdot 10^{-3} \cdot V_0 \cdot M \cdot 100}{V_x \cdot \omega} = \frac{15,00 \cdot 0,1000 \cdot 10^{-3} \cdot 250 \cdot 74,55 \cdot 100}{100 \cdot 80} = 0,3495 \text{ г}$$

Задачи

1. Рассчитайте массовую долю (%) NaCl в образце, если после растворения навески массой 0,1526 г на титрование полученного раствора израсходовано 25,00 мл 0,1000 М раствора AgNO₃. *Ответ:* 95,84%.

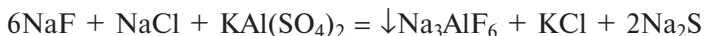
2. Рассчитайте массовую долю (%) KBr в образце. Навеску технического бромида калия массой 1,2550 г растворили в мерной колбе емкостью 250,0 мл; к 15,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл 0,0500 М ($1/2$)Hg₂(NO₃)₂. Избыток Hg₂(NO₃)₂ оттитровали 0,0500 М раствором NaCl, израсходовав 15,00 мл. *Ответ:* 78,95%.

3. Рассчитайте массовую долю (%) брома в соединении. Навеску образца массой 0,7589 г обработали этанольным раствором КОН и провели омыление, затем раствор подкислили и разбавили до 250 мл. Полученный раствор объемом 10,00 мл оттитровали 0,0550 М ($1/2$)Hg₂(NO₃)₂ раствором нитрата ртути(I), израсходовав 6,80 мл. На титрование индикатора Fe(SCN)_n³⁻ⁿ в контрольном опыте израсходовано 0,55 мл раствора Hg₂(NO₃)₂. *Ответ:* 90,48%.

4. Какой объем рассола, содержащего 55 г/л NaCl, следует взять для приготовления 250 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его было затрачено 15,00 мл 0,1000 М раствора AgNO₃. *Ответ:* 20,00 мл.

5. Какое вещество — NaCl или KCl — было взято для анализа, если на титрование 0,2542 г его было израсходовано 30,86 мл 0,1105 М раствора AgNO₃? *Ответ:* KCl.

6. Кормовой концентрат массой 2,7250 г, содержащий фтор, разложили и приготовили раствор объемом 100,0 мл. К 20,00 мл этого раствора добавили этанол, индикатор морин и оттитровали фторид-ионы 9,85 мл 0,0020 М ($1/6$)KAl(SO₄)₂ по реакции:



Вычислите массовую долю (%) фтора в концентрате. *Ответ:* 0,069%.

7. Рассчитайте массу навески BaCl₂, содержащуюся в 200,0 мл раствора, если после прибавления к 20,00 мл этого раствора 35,00 мл 0,1105 М

раствора AgNO_3 на обратное титрование избытка AgNO_3 израсходовано 20,50 мл 0,1015 М раствора NH_4SCN . *Ответ:* 1,864 г.

8. Рассчитайте массу навески сплава, содержащего 40% серебра, если после растворения сплава добавили 25,25 мл 0,1575 М раствора NH_4SCN и избыток NH_4SCN оттитровали 0,1000 М раствором AgNO_3 , израсходовав 20,00 мл. *Ответ:* 0,5340 г.

9. Рассчитайте массовую долю серебра (%) в сплаве, если после растворения навески массой 0,3178 г на титрование этого раствора затратили 24,50 мл 0,1000 М раствора KSCN . *Ответ:* 83,16%.

10. Из колбы вместимостью 200,0 мл отобрали 15,00 мл раствора KCl , на титрование которого пошло 24,00 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 . Определите массу навески KCl , взятой для приготовления исходного раствора. *Ответ:* 2,3872 г.

11. Навеску сплава массой 0,2500 г с массовой долей серебра 70% растворили; на титрование полученного раствора израсходовали 16,50 мл раствора NH_4SCN . Вычислите молярную концентрацию раствора титранта. *Ответ:* 0,0983 М.

12. Рассчитайте массу навески NaCl для приготовления 250,0 мл раствора при условии, что на титрование 15,00 мл этого раствора затратили 12,50 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 . *Ответ:* 1,2187 г.

13. Сколько граммов NaCl содержится в 100,0 мл раствора, на титрование 15,00 мл которого израсходовали 18,50 мл 0,0500 М ($1/2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) раствора нитрата ртути(I)? *Ответ:* 0,3606 г.

14. Рассчитайте массовую долю хлора (%) в образце галенита, если для полного осаждения хлорид-ионов из навески массой 0,8715 г NaCl затратили 14,75 мл 1,000 М раствора AgNO_3 . *Ответ:* 60,0%

15. Определите массовую долю серебра (%) в сплаве при условии, что после растворения навески сплава массой 0,4000 г объем раствора разбавили водой до 100,0 мл. На титрование 15,00 мл полученного раствора пошло 10,15 мл 0,0500 М раствора KSCN . *Ответ:* 91,24%.

16. Какую массу навески бромид-калия следует взять для приготовления 250,0 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого было израсходовано 17,50 мл 0,0500 М раствора AgNO_3 ? *Ответ:* 1,3016 г.

17. Рассчитайте массовую долю (%) хлора в хлорацетофеноне $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$, если к его навеске массой 0,3134 г после разложения добавили 25,00 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 , на титрование избытка которого израсходовали 10,55 мл 0,0500 М раствора KSCN . Мол. масса $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$ — 154,60. *Ответ:* 22,32%.

18. Определите концентрацию (г/л) метилхлорида (CH_3Cl) в воздухе, пробу которого объемом 1,5 л поглотили этанолом. В полученном растворе после разложения осадили выделившиеся хлорид-ионы с помощью 15,00 мл 0,0500 М раствора AgNO_3 и на титрование избытка его израсходовали 13,50 мл 0,0500 М раствора KSCN . Мол. масса CH_3Cl — 50,49.
Ответ: 0,002524 г/л.

19. Вычислите массовую долю (%) йодоформа (CHI_3) в пробе, навеску которой массой 0,6181 г растворили в этаноле, добавили 25,00 мл 0,1050 М раствора нитрата серебра и HNO_3 (конц). Избыток AgNO_3 оттитровали 11,25 мл 0,0025 М раствора KSCN . *Ответ:* 54,88%.

20. Навеску хлороформа CHCl_3 массой 0,9364 г после разложения перевели в мерную колбу емкостью 100,0 мл. К 15,00 мл полученного раствора добавили 30,00 мл 0,0100 М раствора AgNO_3 , на титрование избытка которого затратили 18,50 мл 0,0100 М раствора KSCN . Определите массовую долю (%) хлороформа в пробе. Мол. масса CHCl_3 — 119,37.
Ответ: 3,26%.

21. Рассчитайте $p\text{Cl}$ и $p\text{Ag}$ при титровании хлорида калия нитратом серебра, если к 20,00 мл 0,0500 М раствора KCl добавлен 0,0500 М раствор AgNO_3 в объеме: 1) 19,00 мл; 2) 20,00 мл; 3) 21,00 мл. *Ответ:* 1) $p\text{Cl} = 2,89$, $p\text{Ag} = 6,85$; 2) $p\text{Cl} = p\text{Ag} = 4,88$; 3) $p\text{Cl} = 6,83$, $p\text{Ag} = 2,91$.

Вопросы

1. Какие требования предъявляют к реакциям осаждения в титриметрическом анализе?
2. Приведите примеры методов определения, основанных на реакциях осаждения.
3. Назовите наиболее широко применяющиеся методы осадительного титрования.
4. Укажите малорастворимые соединения, образование которых лежит в основе осадительного титрования: CaCO_3 , AgCl , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Hg_2Cl_2 , CaSO_4 , AgSCN , PbCl_2 , AgBr , $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
5. В каких координатах целесообразно строить кривые осадительного титрования?
6. От каких факторов зависит величина скачка на кривой осадительного титрования?
7. Как влияют на величину скачка титрования произведение растворимости соединения, концентрация и ионная сила растворов, температура?

8. В каком случае скачок титрования будет наибольшим и в каком — наименьшим, если раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) титруют растворы: а) 0,01 М KI; 0,1 М KI; 1,0 М KI; б) 0,1 М растворы KCl, KBr и KI?
9. Укажите последовательность выпадения осадков при аргентометрическом титровании смеси, содержащей ионы Cl^- , Br^- и I^- в эквимоллярных концентрациях. Как будет выглядеть кривая титрования такого раствора?
10. Сформулируйте необходимое условие раздельного титрования ионов A_1 и A_2 , образующих с титрантом малорастворимые соединения.
11. Перечислите способы обнаружения конечной точки титрования по методу осаждения.
12. Назовите методы осадительного титрования, в которых для обнаружения конечной точки титрования используются реакции образования: 1) окрашенного осадка; 2) окрашенного комплексного соединения; 3) окрашенного адсорбционного соединения с осадком.
13. Какие типы индикаторов применяются в титровании по методу осаждения?
14. Какой способ основан на безиндикаторном обнаружении конечной точки аргентометрического титрования хлоридов?
15. На чем основан метод Гей-Люссака? Какие ионы он позволяет определять?
16. В чем сущность осадительного титрования по методу Мора; для определения каких ионов он применим?
17. Какой метод аргентометрического титрования целесообразно использовать для определения Cl^- и Br^- -ионов?
18. Охарактеризуйте метод Фольгарда. Какие ионы могут быть определены с помощью этого метода?
19. С помощью какого индикатора фиксируют конечную точку титрования в методе Фаянса? Отметьте особенности и область практического применения этого метода.
20. Сформулируйте необходимое условие применения адсорбционных индикаторов. Приведите примеры их использования.
21. Как осуществляют тиоцианатометрическое определение ионов Ag^+ и Cl^- (Br^-)? Приведите соответствующие уравнения и расчетные формулы.
22. При определении какого галогенид-иона (Cl^- или Br^-) в равных концентрациях погрешность тиоцианатометрического титрования будет ниже?

23. В чем сущность меркурометрического определения хлоридов и бромидов; какие при этом используются индикаторы?
24. Приведите условия приготовления, хранения и стандартизации раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.
25. Какие ионы позволяет определять метод меркурометрического титрования?
26. Отметьте преимущества и недостатки аргентометрического титрования по сравнению с меркурометрическим.
27. Каковы причины возникновения индикаторных погрешностей при осадительном титровании по методу: 1) Мора; 2) Фольгарда; 3) Фаянса?

Экстракция

6.1. Основные положения

Под *экстракцией* понимают как сам процесс распределения веществ между двумя фазами, так и метод выделения, разделения и концентрирования, основанный на этом процессе. Чаще всего рассматривают распределение веществ между водой (в) и органическим растворителем (о).

Отношение активностей одной и той же формы растворенного вещества А в двух несмешивающихся жидкостях называют *константой распределения* K_{D^0} :

$$K_{D^0} = \frac{(a_A)_{(o)}}{(a_A)_{(в)}} \quad (6.1)$$

В реальных условиях используют реальную константу распределения:

$$K_D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(в)}} \quad (6.2)$$

В случае несмешивающихся растворителей или растворителей, насыщенных друг другом, константа распределения равна отношению растворимости вещества А в органическом растворителе ($s_{A(o)}$) и воде ($s_{A(в)}$):

$$K_D = \frac{s_{A(o)}}{s_{A(в)}} \quad (6.3)$$

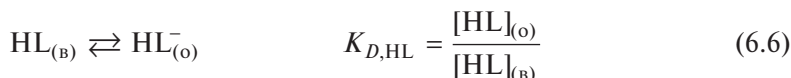
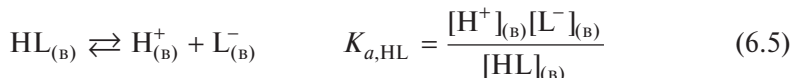
Коэффициент распределения (D) вещества А определяется как отношение общих концентраций вещества в двух фазах:

$$D = \frac{c_{A(o)}}{c_{A(в)}} \quad (6.4)$$

Напомним, что общая концентрация вещества А равна сумме концентраций всех форм вещества А, находящихся в растворе, с учетом их стехиометрии. Например, если в водной фазе находятся соединения А, НА, МА, МА₂ и МА₃, то

$$c_A = [A] + [НА] + [МА] + 2[МА_2] + 3[МА_3]$$

В отличие от константы распределения коэффициент распределения зависит от условий экстракции, например от pH водной фазы. В качестве примера рассмотрим распределение органической кислоты HL в системе вода — органический растворитель. Будем считать, что в экстракционной системе устанавливаются следующие равновесия:



Коэффициент распределения можно выразить уравнением:

$$D = \frac{[\text{HL}]_{(O)}}{[\text{HL}]_{(B)} + [\text{L}^-]_{(B)}} \quad (6.7)$$

Суммируя уравнения (6.5)—(6.7), получаем:

$$D = \frac{[\text{HL}]_{(O)}}{\frac{[\text{HL}]_{(O)}}{K_{D,\text{HL}}} + \frac{K_{a,\text{HL}}[\text{HA}]_{(O)}}{K_{D,\text{HL}}[\text{H}^+]_{(B)}}} \quad (6.8)$$

Если уравнение (6.8) изобразить графически в логарифмических координатах $\lg D$ —pH, то график будет иметь две линейные области (рис. 6.1): при $[\text{H}^+]_{(B)} \gg K_{a,\text{HL}}$ кислота в обеих фазах практически существует только в молекулярной форме и, следовательно, $D = K_{D,\text{HL}}$; во второй области при $[\text{H}^+]_{(B)} \ll K_{a,\text{HL}}$ спад кривой происходит за счет диссоциации формы HL, и здесь справедливо уравнение:

$$\lg D = \lg K_{D,\text{HL}} - \lg \left[1 + \frac{K_{a,\text{HL}}}{[\text{H}^+]} \right]$$

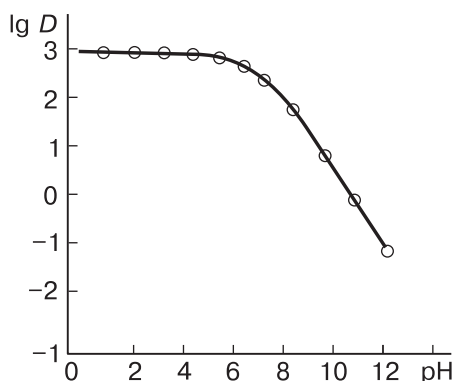
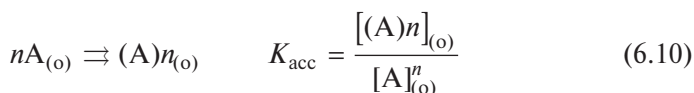
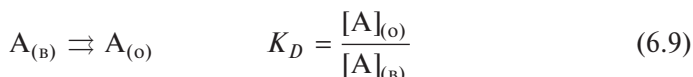


Рис. 6.1. Зависимость коэффициента распределения органической кислоты HL в системе вода—органический растворитель при $K_{D,\text{HL}} = 10^3$ и $pK_{a,\text{HL}} = 7,62$

По формуле (6.8) кроме коэффициента распределения кислоты можно рассчитать и другие величины. Если известны $K_{D,HL}$ и D при определенном значении pH, можно рассчитать константу диссоциации $K_{a,HL}$, а если известны $K_{a,HL}$ и $K_{D,HL}$ — pH, при котором кислота извлекается, например, на 50%.

Если вещество в одной из фаз, например в органической, склонно к агрегации или ассоциации, равновесие можно представить следующим образом:



то

$$D = \frac{[A]_{(O)} + n[(A)_n]_{(O)}}{[A]_{(B)}} \quad (6.11)$$

Подставляя выражения для $[A]_{(O)}$ и $[(A)_n]_{(B)}$ из уравнений (6.9) и (6.10) в уравнение (6.11), после преобразования получаем:

$$D = K_D + nK_{acc}K_D^n[A]_{(B)}^{n-1} \quad (6.12)$$

Следовательно, коэффициент распределения в этом случае зависит от концентрации вещества А в водной фазе.

Пример 1. Изучено распределение 1-нитрозо-2-нафтола — слабой органической кислоты — между равными объемами воды и хлороформа. Константа распределения 1-нитрозо-2-нафтола равна $1,0 \cdot 10^3$, а коэффициент распределения при pH 9,00 равен 40. Рассчитайте константу диссоциации 1-нитрозо-2-нафтола.

Решение. Константу диссоциации 1-нитрозо-2-нафтола рассчитаем по формуле (6.8):

$$K_{a,HL} = \frac{[H^+]_{(B)}(K_{D,HL} - D)}{D} = \frac{1 \cdot 10^{-9}(1000)}{41} = 2,4 \cdot 10^{-8}$$

Пример 2. Раствор 2-нитрозо-1-нафтола (НЛ) в хлороформе неизвестной концентрации встряхивают с равным объемом боратного буферного раствора с pH 8,00. Концентрация НЛ в водной фазе после достижения равновесия составила $5,7 \cdot 10^{-4}$ М. Растворимость НЛ в воде ($s_{(B)}$) равна $8,4 \cdot 10^{-4}$ М, а в хлороформе ($s_{(O)}$) — $9,6 \cdot 10^{-2}$ М. Рассчитайте исходную концентрацию НЛ в хлороформе, если $pK_{a,HL} = 7,24$.

Решение. Рассчитаем константу распределения 2-нитрозо-1-нафтола по формуле (6.3):

$$K_D = \frac{s_{(o)}}{s_{(b)}} = \frac{9,6 \cdot 10^{-2}}{8,4 \cdot 10^{-4}} = 114$$

Рассчитаем значение коэффициента распределения 2-нитрозо-1-нафтола по формуле (6.8):

$$D = \frac{K_{D,HL}}{1 + \frac{K_{a,HL}}{[H^+]_{(b)}}} = \frac{114}{1 + \frac{10^{-7,24}}{10^{-8}}} = \frac{114}{1 + 10^{0,76}} = \frac{114}{1 + 5,75} = 16,9$$

Концентрация 2-нитрозо-1-нафтола в хлороформе после достижения равновесия может быть рассчитана по формуле (6.4):

$$c_{HL(b)} = D c_{HL(o)} = 16,9 \cdot 5,7 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Исходная концентрация 2-нитрозо-1-нафтола в хлороформе равна:

$$9,6 \cdot 10^{-3} + 0,57 \cdot 10^{-3} = 0,0102 \text{ М}$$

Практический интерес представляет такая важная характеристика экстракции, как *степень извлечения* R ; обычно R выражают в процентах. Степень извлечения представляет собой долю проэкстрагированного вещества от общего его количества:

$$R, \% = \frac{Q_{(o)}}{Q_{(o)} + Q_{(b)}} \cdot 100 = \frac{c_{(o)} \cdot V_{(o)}}{c_{(o)} \cdot V_{(o)} + c_{(b)} \cdot V_{(b)}} \cdot 100, \quad (6.13)$$

где $Q_{(o)}$ и $Q_{(b)}$ — количество вещества в органической и водной фазах, $c_{(o)}$ и $c_{(b)}$ — концентрация вещества в фазах, $V_{(o)}$ и $V_{(b)}$ — объемы фаз.

Легко показать, поделив числитель и знаменатель в формуле (6.13) на $c_{(b)} \cdot V_{(o)}$, что степень извлечения связана с коэффициентом распределения следующим уравнением:

$$R, \% = \frac{D}{D + V_{(b)}/V_{(o)}} \cdot 100 \quad (6.14)$$

При равных объемах фаз имеем:

$$R, \% = \frac{100 \cdot D}{D + 1} \quad (6.15)$$

Степень извлечения R , в отличие от коэффициента распределения D , зависит от соотношения объемов фаз и при одном и том же коэффициенте распределения вещество при постоянном объеме водной фазы $V_{(b)}$ экстрагируется тем полнее, чем больше объем органической фазы $V_{(o)}$.

Если извлечение нужного компонента после проведения однократной экстракции неполное, экстракцию повторяют, разделяв фазы и прибавив к водной фазе новую порцию органического растворителя.

Степень извлечения R после n -кратной экстракции можно рассчитать по формуле:

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \frac{V_{(o)}}{V_{(b)}} + 1 \right]^n} \right] \quad (6.16)$$

Пример 3. Fe(III) экстрагировали в виде HFeCl_4 из 6 М HCl равным объемом метилизобутилкетона. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения (%) Fe(III) при условии, что в водной фазе его исходная концентрация равна 10,0 мг/мл, а концентрация после экстракции — 0,1 мг/мл.

Решение. Коэффициент распределения найдем по формуле (6.4):

$$D = \frac{c_{(o)}}{c_{(b)}} = \frac{10,0 - 0,1}{0,1} = 99,0$$

Степень извлечения $R\%$ можно рассчитать несколькими способами. Согласно уравнению (6.13) с учетом того, что $V_{(b)} = V_{(o)}$, получаем:

$$R, \% = \frac{c_{(o)} \cdot V}{c_{(o)}V + c_{(b)}V} \cdot 100 = \frac{c_{(o)}}{c_{(o)} + c_{(b)}} \cdot 100 = \frac{9,9}{10,0} \cdot 100 = 99,0$$

По уравнению (6.15) получаем:

$$R, \% = \frac{100 \cdot 99}{99 + 1} = 99,0$$

Пример 4. Кобальт экстрагировали из 4,7 М водного раствора NH_4SCN ($\text{pH} \approx 2,00$) изоамиловым спиртом. Коэффициент распределения кобальта в этих условиях равен 5,2. Рассчитайте концентрацию кобальта, оставшуюся в водной фазе после экстракции из 20,0 мл его 0,01 М раствора следующими количествами изоамилового спирта: а) одной порцией объемом 20,0 мл; б) двумя порциями по 10,0 мл; в) четырьмя порциями по 5,0 мл.

Решение. а) Степень извлечения кобальта рассчитываем по формуле (6.15):

$$R, \% = \frac{100 \cdot D}{D + 1} = \frac{100 \cdot 5,2}{6,2} = 83,9$$

следовательно, в водной фазе после экстракции 20,0 мл изоамилового спирта осталось 16,1% кобальта, а его концентрация составляет:

$$0,01 \cdot 0,161 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

б) Подставляя соответствующие величины в формулу (6.16), рассчитаем степень извлечения кобальта после двукратной экстракции:

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[5,2 \frac{10}{20} + 1 \right]^2} \right] = 92,3$$

следовательно, концентрация кобальта в водной фазе после 2-кратной экстракции порциями изоамилового спирта по 10,0 мл составляет:

$$0,01 \cdot 0,077 = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

в) Степень извлечения кобальта после четырехкратной экстракции равна:

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[5,2 \frac{10}{20} + 1 \right]^4} \right] = 96,4$$

Концентрация кобальта в водной фазе после четырехкратной экстракции изоамиловым спиртом (по 5,0 мл) составляет:

$$0,01 \cdot 0,036 = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Таким образом, проведенные расчеты подтверждают, что эффективность экстракции выше, если один и тот же объем экстрагента разделить на части и провести несколько последовательных извлечений малыми порциями. После однократной экстракции 20,0 мл изоамилового спирта в водной фазе остается в два раза больше кобальта, чем после двукратной экстракции тем же объемом экстрагента, и в 4,5 раза больше, чем после четырехкратной экстракции.

Пример 5. Какой общий объем бутилацетата необходим для понижения концентрации бензойной кислоты до $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, если 25,0 мл 0,05 М раствора бензойной кислоты проэкстрагировали порциями растворителя по 5,0 мл. Коэффициент распределения бензойной кислоты в системе вода—бутилацетат равен 30.

Решение. В соответствии с условием степень извлечения бензойной кислоты равна:

$$R, \% = \frac{5 \cdot 10^{-2} - 0,1 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 98,0$$

Подставляя найденное значение $R, \%$, а также соответствующие значения для $V_{(o)}$ и $V_{(в)}$ в уравнение (6.16), получим:

$$98,0\% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[30 \frac{5}{25} + 1 \right]^n} \right]$$

откуда $n = 2$ и $V_{(o)} = 2 \cdot 5 = 10,0 \text{ мл}$.

О возможности разделения двух веществ А и В судят при помощи *коэффициента разделения* $\alpha_{A/B}$:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (6.17)$$

На практике извлечение считают количественным, если $R \geq 99\%$. Для количественного разделения двух веществ А и В необходимо, чтобы 99% вещества А перешло в органическую фазу, а 99% вещества В осталось в водной фазе. Иначе говоря, для практически полезного разделения двух веществ нужно, чтобы коэффициент разделения был высоким ($\alpha_{A/B} \geq 10^4$), а произведение коэффициентов распределения веществ — близким к единице ($D_A D_B \approx 1$).

Пример 6. Ионы цинка и свинца с равной концентрацией ($c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М) экстрагируются 0,10 М раствором 8-гидроксихинолина (НОх) в хлороформе ($V_{(в)} = V_{(о)}$) в виде хелатов $Me(Ox)_2$. Степень извлечения при рН 4,00 равна 96,0% для $Zn(Ox)_2$ и 1,0% для $Pb(Ox)_2$. Рассчитайте коэффициент разделения элементов.

Решение. Как следует из выражения (6.17), для расчета коэффициента разделения металлов необходимы коэффициенты распределения ионов цинка и свинца. Для расчета коэффициентов распределения воспользуемся формулой (6.15):

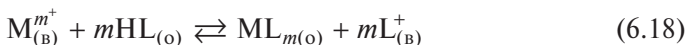
$$D_{Zn} = \frac{R}{100 - R} = \frac{96}{100 - 96} = 24$$

$$D_{Pb} = \frac{1}{100 - 1} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Рассчитаем коэффициент разделения металлов по формуле (6.17):

$$\alpha_{Zn/Pb} = \frac{24}{1 \cdot 10^{-2}} = 2,4 \cdot 10^3$$

Экстракцию почти всегда можно рассматривать как обычную, хотя и гетерогенную химическую реакцию. Так, например, при экстракции внутрикомплексных соединений ML_m равновесие может быть представлено уравнением:



Константа этого равновесия называется *константой экстракции* и имеет вид

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(о)}[H^+]_{(в)}^m}{[M^{m+}]_{(в)}[HL_{(о)}^m]} \quad (6.19)$$

Отношение $[ML_m]_{(o)}/[M^m]_{(B)}$ равно коэффициенту распределения D при условии, что в водной фазе можно пренебречь всеми формами металла, кроме иона M^{m+} , а в органической фазе единственной формой металла является комплекс ML_m . Получаем:

$$D = K_{ex} \frac{[HL]_{(o)}^m}{[H^+]_{(B)}^m} \quad (6.20)$$

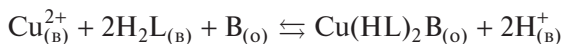
Это основное уравнение, описывающее экстракцию внутрикомплексных соединений. В логарифмической форме:

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(o)} + mpH \quad (6.21)$$

При постоянном pH зависимость $\lg D$ от $\lg [HL]_{(o)}$ выражается прямой линией с наклоном, равным m ; при постоянной концентрации реагента HL аналогичную зависимость имеем от pH. Описанный прием, известный в литературе как метод сдвига равновесия, или билогарифмический метод, широко используют для определения состава экстрагируемых соединений в различных экстракционных системах. Экспериментально изучают зависимости D элемента от pH или концентрации реагента при постоянных концентрациях всех других компонентов. Исследуя графические зависимости в билогарифмических координатах, находят тангенсы углов наклона соответствующих прямых, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнениях экстракции. Равновесную концентрацию реагента обычно приравнивают к исходной, поскольку для количественного извлечения металла, как правило, используют большой избыток реагента.

Пример 7. Ионы $Cu(II)$ экстрагируются из водного раствора, насыщенного диметилглиоксимом (H_2L), раствором хинолина (B) в хлороформе в виде комплекса $Cu(HL)_2B$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите зависимость $\lg D - \lg [B]_{(o)}$ при постоянном pH и постоянной концентрации H_2L . Какую информацию и как можно получить из этой зависимости?

Решение. Согласно условию задачи ионы меди и диметилглиоксим находятся в водной фазе, а хинолин и комплекс $Cu(HL)_2B$ — в органической. Следовательно, экстракционное равновесие в этой системе может быть описано следующим уравнением:



Тогда:

$$K_{ex} = \frac{[Cu(HL)_2B]_{(o)}[H^+]_{(B)}^2}{[Cu^{2+}]_{(B)}[H_2L]_{(B)}^2[B]_{(o)}} = D \frac{[H^+]_{(B)}^2}{[H_2L]_{(B)}^2[B]_{(B)}}$$

После логарифмирования получим:

$$\lg K_{ex} = \lg D + 2 \lg [H^+]_{(B)} - 2 \lg [H_2L]_{(B)} - \lg [B]_{(o)}$$

или

$$\lg D = \lg K_{ex} + 2\text{pH} + 2\lg[\text{H}_2\text{L}]_{(\text{в})} + \lg[\text{B}]_{(\text{о})}$$

При постоянной концентрации диметилглиоксима (H_2L) и постоянном pH имеем линейную зависимость логарифма коэффициента распределения от логарифма равновесной концентрации хинолина (В) с тангенсом угла наклона, равным единице (рис. 6.2).

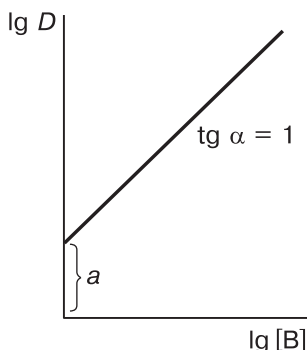
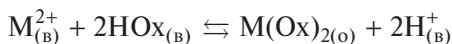


Рис. 6.2. Зависимость коэффициента распределения иона меди, экстрагирующегося в виде аддукта $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{B}$, от концентрации В

Таким образом, из графической зависимости $\lg D$ — $\lg [\text{B}]$ при постоянной концентрации H_2L и постоянном pH можно определить число молекул хинолина (В), входящих в состав экстрагирующегося комплекса. Кроме того, эта зависимость позволяет графически определить константу экстракции, поскольку отрезок a , отсекаемый прямой на оси ординат, есть ни что иное, как $a = \lg K_{ex} + 2\text{pH} + 2\lg [\text{H}_2\text{L}]_{(\text{в})}$.

Пример 8. Используя данные примера 6, рассчитайте константу экстракции для цинка и свинца.

Решение. Экстракция ионов цинка и свинца раствором 8-гидроксихинолина в хлороформе описывается уравнением:



тогда

$$K_{ex} = \frac{[\text{M}(\text{Ox})_2]_{(\text{о})} [\text{H}^+]_{(\text{в})}^2}{[\text{M}^{2+}]_{(\text{в})} [\text{HOx}]_{(\text{о})}^2} = D \frac{[\text{H}^+]_{(\text{в})}^2}{[\text{HOx}]_{(\text{о})}^2}$$

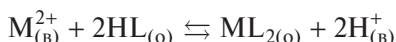
Поскольку исходная концентрация металлов намного меньше исходной концентрации 8-гидроксихинолина, равновесную концентрацию реагента можно приравнять к исходной. Тогда, с учетом коэффициентов распределения, рассчитанных в примере 6, получим:

$$K_{ex, \text{Zn}} = 24 \frac{(10^{-4})^2}{(10^{-1})^2} = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{ex, Pb} = 100 \frac{(10^{-4})^2}{(10^{-1})^2} = 1,0 \cdot 10^{-8}$$

Пример 9. Ион металла M^{2+} экстрагируется на 33,0% в виде ML_2 из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора при pH 5,00 с помощью 20,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора хелатообразующего реагента HL в органическом растворителе. Рассчитайте степень извлечения иона металла: а) из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора при pH 6,00 с помощью 20,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора хелатообразующего реагента HL в органическом растворителе; б) из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора при pH 6,00 с помощью 50,0 мл $5,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента в органическом растворителе.

Решение. а) Экстракция иона металла M^{2+} в форме хелата ML_2 с хелатообразующим реагентом HL описывается уравнением:



тогда

$$K_{ex} = D \frac{[H^{+}]_{(в)}^2}{[HL]_{(о)}^2}$$

Выразим коэффициент распределения D из формулы для расчета степени извлечения (6.14) и подставим в выражение для K_{ex} :

$$K_{ex} = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_{(в)}}{V_{(о)}} \cdot \frac{[H^{+}]_{(в)}^2}{[HL]_{(о)}^2} = \frac{33,0}{67,0} \cdot \frac{100,0}{20,0} \cdot \frac{(1,0 \cdot 10^{-5})^2}{(1,0 \cdot 10^{-2})^2} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

И в этом примере равновесная концентрация реагента приравнена к исходной, поскольку $c_{M^{2+}} \ll c_{HL}$. Изменение pH, концентрации реагента и соотношения объемов водной и органической фаз оказывает влияние на степень извлечения, но не на величину K_{ex} , поэтому

$$2,5 \cdot 10^{-6} = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{100}{20} \cdot \frac{(10^{-6})^2}{(10^{-2})^2}$$

тогда

$$\frac{R}{100 - R} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-8}} = 50 \quad R = 98,0\%$$

Расчет показывает, что увеличение pH раствора на единицу позволяет увеличить степень извлечения иона металла от 33,0 до 98,0%.

б) По условию необходимо провести расчет степени извлечения при изменившихся значениях pH, концентрации реагента и соотношения объемов фаз. Поэтому

$$2,5 \cdot 10^{-6} = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{100}{50} \cdot \frac{(10^{-6})^2}{(5 \cdot 10^{-3})^2}$$

Тогда

$$\frac{R}{100 - R} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{0,08 \cdot 10^{-6}} = 31,2 \quad R = 96,9\%$$

Расчет показывает, что увеличение соотношения объемов фаз позволяет достичь практически такой же степени извлечения иона металла, как и в предыдущем примере, но при меньшей концентрации хелатообразующего реагента.

Анализируя уравнение (6.21), мы рассмотрели влияние двух факторов — pH и концентрации реагента. Из уравнения видно, что коэффициент распределения определяется также константой экстракции K_{ex} . Константу экстракции, в свою очередь, можно выразить через константу устойчивости экстрагирующегося комплекса (β_m), константу диссоциации реагента ($K_{a,HL}$), константу распределения комплекса (K_{D,ML_m}) и константу распределения реагента ($K_{D,HL}$):

$$M_{(B)}^{m+} + mL_{(B)} \rightleftharpoons ML_{m(B)} \quad \beta_m = \frac{[ML_m]_{(B)}}{[M^{m+}]_{(B)}[L^-]_{(B)}^m} \quad (6.22)$$

$$ML_{m(B)} \rightleftharpoons ML_{m(O)} \quad K_{D,ML_m} = \frac{ML_{m(O)}}{ML_{m(B)}} \quad (6.23)$$

$$HL_{(B)} \rightleftharpoons H_{(B)}^+ + L_{(B)}^- \quad K_{a,HL} = \frac{[H^+]_{(B)}[L^-]_{(B)}}{HL_{(B)}} \quad (6.24)$$

$$HL_{(B)} \rightleftharpoons HL_{(O)} \quad K_{D,HL} = \frac{HL_{(O)}}{HL_{(B)}} \quad (6.25)$$

Выразим $[M^{m+}]$ из уравнения (6.22), $[HL]_{(O)}$ из уравнения (6.25) и подставим в уравнение (6.19):

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(O)}\beta_m[L^-]_{(B)}^m[H^+]_{(B)}^m}{[ML_m]_{(B)}K_{D,HL}^m[HL]_{(B)}^m} = \frac{K_{D,ML_m}\beta_m K_{a,HL}^m}{K_{D,HL}^m} \quad (6.26)$$

Из уравнения (6.26) следует, что, для того чтобы K_{ex} было возможно высоким, необходимо, чтобы, во-первых, реагент был как можно более сильной кислотой, во-вторых, экстрагирующийся хелат имел по возможности высокую устойчивость, в-третьих, константа распределения реагента была как можно меньше и, в-четвертых, константа распределения экстрагирующегося комплекса — как можно большей.

Рассмотренное выше уравнение (6.21) было выведено в предположении, что единственной металлсодержащей формой в водной фазе является ион металла M^{m+} , а в органической — незаряженное внутрикомплексное соединение ML_m . В реальных системах в водной фазе с участием катиона металла протекают реакции комплексообразования. Такими

реакциями являются образование низших комплексов с реагентом, образование гидроксокомплексов, комплексообразование с посторонними лигандами.

Если образующиеся соединения моноядерные и в органическую фазу переходит лишь ML_m , то коэффициент распределения можно представить следующим образом:

$$D = \frac{[ML_m]_{(o)}}{[M]_{(b)} + \sum [ML_i]_{(b)} + \sum [M(OH)_y]_{(b)} + \sum [MA_x]_{(b)}} \quad (6.27)$$

Знаки зарядов для простоты опущены. Здесь $\sum [ML_i]$ — сумма концентраций комплексов металлов с хелатообразующим реагентом, в том числе $[ML_m]$; $\sum [M(OH)_y]$ — сумма концентраций всех гидроксокомплексов, $\sum MA_x$ — сумма концентраций комплексов с посторонними лигандами.

Рассмотрим влияние всех трех процессов. Допустим, что в водной фазе, кроме M^{m+} , могут существовать комплексы с реагентом, как заряженные низшие ML_i (i от 1 до $m-1$), так и незаряженный ML_m . Выражение для коэффициента распределения в этом случае имеет вид:

$$D = \frac{[ML_m]_{(o)}}{[M^{m+}]_{(b)} + [ML^{m-1}]_{(b)} + [M_2^{m-2}]_{(b)} + \dots + [ML_m]_{(b)}} = \frac{[ML_m]_{(o)}}{[M^{m+}]_{(b)} (1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \dots + \beta_n [L^-]^n)} \quad (6.28)$$

Здесь β_i — общие константы устойчивости комплексов.

Из уравнений (6.19) и (6.28) получаем:

$$D = K_{ex} \frac{[HL]_{(o)}^m}{[H^+]_{(b)}^m} \cdot \frac{1}{1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \dots + \beta_n [L^-]^n} \quad (6.29)$$

Аналогично можно получить уравнение для коэффициента распределения, учитывающее комплексообразование с гидроксил-ионами:

$$D = K_{ex} \frac{[HL]_{(o)}^m}{[H^+]_{(b)}^m} \cdot \frac{1}{1 + \beta'_1 [OH^-] + \beta'_2 [OH^-]^2 + \dots} \quad (6.30)$$

или посторонними лигандами:

$$D = K_{ex} \frac{[HL]_{(o)}^m}{[H^+]_{(b)}^m} \cdot \frac{1}{1 + \beta''_1 [A] + \beta''_2 [A]^2 + \dots}, \quad (6.31)$$

где β' и β'' — общие константы устойчивости гидроксокомплексов или комплексов с посторонним лигандом.

Конкурирующие процессы комплексообразования приводят, как видно из уравнений (6.29)—(6.31), к уменьшению коэффициентов распределения.

Задачи

1. Коэффициент распределения 2,6-динитрофенола между водой и октиловым спиртом равен 15. Рассчитайте степень извлечения 2,6-динитрофенола, а также его концентрацию, оставшуюся в водной фазе после экстракции из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора 20,0 мл октилового спирта. Как можно повысить степень извлечения? *Ответ:* $R = 75,0\%$; $c_{(в)} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М.

2. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения иона никеля в форме диметилглиоксимата никеля между водой и хлороформом, если его исходная концентрация в водной фазе равна 82,0 мкг/мл, а концентрация после экстракции — 0,2 мкг/мл. Отношение объемов органической и водной фаз равно 1:1. *Ответ:* $D = 409$, $R = 99,8\%$.

3. Коэффициент распределения фенола в системе вода—октиловый спирт равен 31. Объем водной фазы, из которой экстрагируют фенол, равен 100,0 мл. Рассчитайте и сравните степень извлечения фенола при: а) однократной экстракции 5,0 мл октилового спирта; б) однократной экстракции 25,0 мл октилового спирта; в) 5-кратной экстракции порциями октилового спирта по 5,0 мл. *Ответ:* а) $R = 60,8\%$; б) $R = 88,6\%$; в) $R = 99,1\%$.

4. Коэффициент распределения вещества А в системе $\text{CHCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ равен 10. За сколько последовательных экстракций вещество А из 25,0 мл водной фазы можно перевести в слой CHCl_3 на 99,8%, если объем CHCl_3 равен 2,0 мл. *Ответ:* $n = 4$.

5. Какой должен быть минимальный коэффициент распределения вещества, обеспечивающий 99,0% его извлечения из 50,0 мл водного раствора двумя порциями органического растворителя по 25,0 мл? *Ответ:* $D = 18$.

6. Какой общий объем растворителя (CHCl_3) необходим для понижения концентрации вещества Х до $1,0 \cdot 10^{-4}$ М, если 25,0 мл $5,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора Х проэкстрагировали порциями растворителя по 15,0 мл. Коэффициент распределения Х равен 35. *Ответ:* 30,0 мл.

7. Известно, что коэффициент распределения салициловой кислоты между равными объемами воды и хлороформа при рН 3,00 равен 1,3. Рассчитайте константу распределения салициловой кислоты, если $K_{a, \text{НА}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$. *Ответ:* $K_D = 3,25$.

8. Изучено распределение кислоты НА между равными объемами воды и нитробензола. Константа распределения кислоты равна $1,0 \cdot 10^3$, а коэффициент распределения при рН 6,00 — 100. Рассчитайте константу диссоциации кислоты ($K_{a, \text{НА}}$). Нарисуйте кривую распределения кис-

лоты и укажите интервал pH, в котором константа распределения равна коэффициенту распределения. *Ответ:* $K_{a,HA} = 9,0 \cdot 10^{-6}$.

9. Известно, что константа распределения кислоты HA между равными объемами воды и органического растворителя равна 100. Рассчитайте pH, при котором кислота экстрагируется на 50%, $K_{a,HA} = 1,0 \cdot 10^{-5}$. *Ответ:* pH 7,00.

10. Рассчитайте степень извлечения (%) 8-гидроксихинолина (НОх) хлороформом при pH 11,00, если константа распределения НОх равна 360, константа диссоциации ($K_{a,HA}$) $1,4 \cdot 10^{-10}$, а объемы водной и органической фаз равны. *Ответ:* $R = 96,0\%$.

11. Встряхивают 10,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора 1-нитрозо-2-нафтола (НЛ) в $CHCl_3$ с 20,0 мл 0,1 М водного раствора KCl с pH 8,33. Известно, что $pK_{a,NL} = 7,63$; растворимость НЛ в воде $s_{(в)} = 1,06 \cdot 10^{-3}$ М, а в $CHCl_3$ — $s_{(о)} = 1,35$ М. Рассчитайте концентрацию НЛ в обеих фазах при pH 8,33. *Ответ:* $c_{(о)} = 9,9 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{(в)} = 4,43 \cdot 10^{-5}$ М.

12. Рассчитайте коэффициент разделения меди и магния при экстракции их раствором 8-гидроксихинолина в хлороформе, если исходные концентрации металлов и объемы фаз равны, а степени извлечения составляют 97,0 и 23,0% соответственно. *Ответ:* $\alpha = 108$.

13. Ионы Zn(II) и Pb(II) экстрагируются 0,10 М раствором 8-гидроксихинолина (НОх) в хлороформе в виде хелатов $Me(Ox)_2$. Константа экстракции $Zn(Ox)_2$ равна $2,5 \cdot 10^{-5}$, а $Pb(Ox)_2$ — $1,0 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте коэффициент разделения металлов при pH 4,00 при условии, что объемы фаз равны, ($c_{Zn} = c_{Pb} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М). *Ответ:* $\alpha = 2,5 \cdot 10^3$.

14. В виде хелата $Zn(Ox)_2$ ионы цинка ($c_{Zn} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М) экстрагируются на 20,0% при pH 3,00 с помощью равного объема 0,10 М раствора 8-гидроксихинолина (НОх) в хлороформе. Рассчитайте pH, при котором в тех же условиях ион цинка будет экстрагироваться на 96,0%. *Ответ:* pH 3,99.

15. В форме хелата ML_2 ионы металла экстрагируют из водной фазы объемом 50,0 мл ($c_{Me} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М; pH 7,00). Объем растворителя 10,0 мл, концентрация органического реагента НЛ в растворителе $c_{NL} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Рассчитайте K_{ex} , если степень извлечения металла составляет 40,0%. *Ответ:* $K_{ex} = 3,3 \cdot 10^{-10}$.

16. В виде комплекса с метилглиоксимом $Ni(HL)_2$ ионы Ni(II) экстрагируют $CHCl_3$ из раствора, содержащего $3,0 \cdot 10^{-4}$ М никеля и $3,0 \cdot 10^{-3}$ М метилглиоксима, при pH 7,85 ($V_{(в)} = V_{(о)}$). Рассчитайте константу экстракции $Ni(HL)_2$, если найдено, что после достижения равновесия в водной фазе концентрация никеля равна $3,7 \cdot 10^{-5}$ М. *Ответ:* $K_{ex} = 2,3 \cdot 10^{-10}$.

17. Ионы кобальта ($c_{\text{Co}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) экстрагируются из водной фазы равным объемом $0,10 \text{ М}$ хелатообразующего реагента HL в хлороформе в виде комплекса CoL_2 . Константа экстракции хелата CoL_2 равна $1,0 \cdot 10^{-15}$. Рассчитайте pH, при котором ионы кобальта будут экстрагироваться на 50,0%. *Ответ:* pH 8,50.

18. Из водной фазы ионы никеля(II) экстрагируются хлороформом в виде диметилглиоксимата никеля NiL_2 . Константа распределения комплекса (K_{D,NiL_2}) равна 410, константа устойчивости (β_2) — $2,3 \cdot 10^{17}$, а константа диссоциации реагента ($K_{a,\text{HL}}$) — $2,6 \cdot 10^{-11}$. Поскольку растворимость реагента HL в воде ($s_{(\text{в})} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) больше, чем в хлороформе ($s_{(\text{о})} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$), экстракция металла описывается следующим уравнением $\text{Ni}_{(\text{в})}^{2+} + 2\text{HL}_{(\text{в})} = \text{NiL}_{2(\text{о})} + 2\text{H}_{(\text{в})}^+$. Рассчитайте константу экстракции, учитывая приведенные выше константы. *Ответ:* $K_{\text{ex}} = 6,4 \cdot 10^{-2}$.

Вопросы

1. Сформулируйте условия экстракции веществ.
2. Назовите основные типы экстрагирующихся веществ.
3. Дайте определение следующих понятий: экстракция, экстрагент, разбавитель, экстракт.
4. Дайте определение понятию «коэффициент разделения». Укажите условия разделения двух веществ А и В, если объемы фаз равны.
5. Дайте определение понятию «степень извлечения». Каким образом степень извлечения связана с коэффициентом распределения?
6. Сформулируйте закон распределения. При каком условии константа распределения численно равна коэффициенту распределения?
7. Как можно повысить степень извлечения вещества экстракционным методом?
8. Напишите химическую реакцию, описывающую процесс экстракции Me^{2+} в форме хелата MeL_2 реагентом HL, находящимся в органической фазе, и соответствующее ему выражение для константы экстракции.
9. Зависит ли величина коэффициента распределения (D) хелата MeL_m от pH среды и какая между ними связь?
10. Ионы M(I) экстрагируются раствором реагента HA в органическом растворителе в виде комплекса MA. Выведите формулу, показывающую, как связана константа экстракции комплекса с его константой устойчивости (β_1), константой кислотной диссоциации реагента

($K_{a,HA}$) и константами распределения комплекса ($K_{D,MA}$) и реагента ($K_{D,HA}$).

11. Ионы Fe(II) в присутствии 1,10-фенантролина (Phen) и NaClO_4 экстрагируются из водных растворов хлороформом в виде комплекса $\text{Fe(Phen)}_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $\lg D - \lg [\text{ClO}_4^-]$ при постоянной концентрации 1,10-фенантролина. Какую информацию и как можно получить из этой зависимости?
12. Ионы Ca(II) экстрагируются раствором β -изопропилтрополонa (HL) в хлороформе в виде комплекса $\text{CaL}_2 \cdot \text{HL}$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $\lg D - \text{pH}$ при постоянной концентрации HL. Какую информацию и как можно получить из этой зависимости?
13. Ионы Ni(II) количественно экстрагируются хлороформом из водного раствора, насыщенного диметилглиоксимом (H_2L). Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $\lg D - \text{pH}$ при постоянной концентрации H_2L . Какую информацию и как можно получить из этой зависимости?
14. Ионы Co(II) экстрагируются раствором 8-гидроксихинолина (HOx) в хлороформе в виде комплекса $\text{Co(Ox)}_2(\text{HOx})_2$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $\lg D - \lg [\text{HOx}]$ при постоянном pH. Какую информацию и как можно получить из этой зависимости?

Хроматографические методы анализа

7.1. Основные хроматографические параметры

Наиболее важными хроматографическими параметрами, позволяющими оценить эффективность и селективность колонки и ее возможности для разделения различных веществ, являются: время удерживания; удерживаемый объем; фактор удерживания (коэффициент емкости); коэффициент удерживания; число теоретических тарелок; высота, эквивалентная теоретической тарелке; коэффициент селективности и разрешение. Эти величины можно рассчитать из экспериментальных данных, используя соотношения между ними.

Время удерживания (t_R) складывается из двух составляющих — времени пребывания вещества в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания в неподвижной фазе (t_s):

$$t_R = t_m + t_s \quad (7.1)$$

Значение t_m фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого компонента. Для характеристики истинной удерживающей способности следует ввести *исправленное время удерживания* (t'_R):

$$t'_R = t_R - t_m \quad (7.2)$$

Часто для характеристики удерживания используют *удерживаемый объем* (V_R):

$$V_R = Ft_R, \quad (7.3)$$

где F — объемная скорость потока ($\text{см}^3/\text{с}$) или ($\text{мл}/\text{мин}$).

Исправленный удерживаемый объем соответственно равен:

$$V'_R = V_R - V_m \quad (7.4)$$

Любой процесс распределения вещества между двумя фазами характеризуют *коэффициентом распределения* D :

$$D = c_s/c_m, \quad (7.5)$$

где c_m и c_s — концентрации вещества в подвижной и неподвижной фазах соответственно.

Отношение времени пребывания вещества в неподвижной и подвижной фазах равно отношению количеств вещества в фазах cV :

$$\frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} = D \frac{V_s}{V_m} \quad (7.6)$$

Произведение $D \frac{V_s}{V_m}$ называют *фактором удерживания (коэффициентом емкости)* k' , из экспериментальных данных его вычисляют по формуле:

$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad (7.7)$$

Из определения k' легко найти связь между коэффициентом распределения компонента и его объемом удерживания:

$$k' = D \frac{V_s}{V_m} = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V'_R}{V_m} \quad (7.8)$$

Из выражения (7.8) следует:

$$V_R = V_m + D V_s \quad (7.9)$$

Видно, что исправленный удерживаемый объем связан с D простым соотношением:

$$V'_R = D V_s \quad (7.10)$$

Выражения (7.9) и (7.10) — *основные уравнения хроматографии*.

Хроматографическая колонка характеризуется эффективностью. Количественно эффективность колонки может быть выражена числом теоретических тарелок (N) и высотой, эквивалентной теоретической тарелке (H). Между этими параметрами существует соотношение:

$$H = \frac{L}{N} \quad (7.11)$$

Число теоретических тарелок рассчитывают по формуле:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (7.12)$$

Значения времени удерживания (t_R) и ширины пика (W) должны быть выражены в одних единицах.

Разделение двух соседних пиков характеризуется разрешением R_s , которое можно рассчитать, используя формулу:

$$R_s = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{W_1 + W_2}, \quad (7.13)$$

где t_{R_2} , t_{R_1} — времена удерживания компонентов 2 и 1 соответственно; W_2 и W_1 — ширина их пиков у основания. Разрешение является мерой полноты разделения двух веществ. Разделение считается полным, если R_s больше или равно 1,5.

Фактор разделения (коэффициент селективности) α рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{D_2}{D_1} \quad (7.14)$$

Для разделения двух веществ необходимо, чтобы $D_1 \neq D_2$.

Суммарное влияние основных параметров хроматографической колонки (эффективности, селективности и коэффициентов емкости) на разрешение хроматографических пиков учитывает формула:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_2}{1 + k'_2} \right) \quad (7.15)$$

Пример 1. На хроматограмме получены пики при 1,20 мин (неудерживаемый компонент А), при 5,64 мин (компонент Z) и 8,04 мин (компонент Y). Ширина пиков: Z — 0,25 мин, Y — 0,35 мин. Длина колонки — 28,3 см, объем стационарной фазы — 6,2 мл, подвижной фазы — 3,6 мл.

Рассчитайте: а) исправленный объем удерживания веществ Z и Y; б) число теоретических тарелок; в) высоту, эквивалентную теоретической тарелке (что эта величина характеризует?); г) коэффициенты распределения веществ Z и Y; д) коэффициент селективности и разрешение для разделения веществ Z и Y. Нарисуйте хроматограмму.

Решение. а) Рассчитаем объемную скорость подвижной фазы, если известно, что «мертвое время» колонки 1,20 мин, а объем подвижной фазы в ней 3,6 мл. Поскольку $F = V_m/t_m$, то $F = 3,6/1,20 = 3$ мл/мин.

б) Рассчитаем число теоретических тарелок (т. т.) для компонентов Z и Y, если известно, что их времена удерживания равны 5,64 и 8,04 мин соответственно, а ширина пиков — 0,25 и 0,35 мин. Поскольку

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2, \text{ то } N_Z = 16(5,64/0,25)^2 = 8143 \text{ т. т.}$$

$$N_Y = 16 \cdot (8,04/0,35)^2 = 8443 \text{ т. т. } N_{cp} = 8293 \text{ т. т.}$$

Число теоретических тарелок всегда целое число и величина безразмерная.

в) Высота, эквивалентная теоретической тарелке (H), характеризует эффективность хроматографической колонки. Эта величина выражается в единицах длины (мм или см). Она равна:

$$H = L/N = 283 \text{ мм}/8293 = 0,034 \text{ мм}$$

г) Коэффициент распределения вещества можно рассчитать из основного уравнения хроматографии:

$$D = V_R/V_s$$

Подставляя численные значения, получаем

$$D_Z = 13,32/6,2 = 2,15 \quad D_Y = 20,52/6,2 = 3,31$$

д) Селективность разделения оценивается коэффициентом селективности (α), который равен отношению коэффициента удерживания более удерживаемого компонента к коэффициенту удерживания менее удерживаемого компонента:

$$\alpha = \frac{D_Y}{D_Z} = 3,31/2,15 = 1,54$$

Величина разрешения (R_s) оценивает степень разделения пиков:

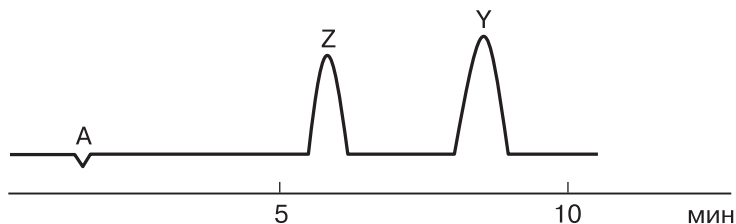
$$R_s = \frac{2(t_R(Y) - t_R(Z))}{W_Z + W_Y}$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$R_s = 2(8,04 - 5,64)/0,25 + 0,35 = 8,0$$

Полученная величина разрешения показывает, что пики компонентов Z и Y на хроматограмме разделены полностью (до базовой линии), $R_s > 1,5$.

Хроматограмма полученной смеси будет следующей:



Пример 2. При разделении на хроматографической колонке с объемом неподвижной фазы 1,5 мл и объемом удерживания неудерживаемого компонента 2,5 мл соединения А и В имеют коэффициенты распределения 5,0 и 15,0 соответственно. Эффективность колонки — 20 теоретических тарелок. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ А и В. Какова должна быть эффективность колонки, чтобы получить 6 σ -разделение компонентов А и В?

Решение. Для ответа на первый вопрос необходимо рассчитать величину R_s ; если она будет $\geq 1,5$, то разделение пиков полное. R_s можно рассчитать несколькими способами:

по уравнению:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_2}{1 + k'_2} \right)$$

либо по сокращенному выражению без учета влияния емкости колонки (если $k' \gg 1$):

$$R_s = \frac{2\Delta V_{R(B-A)}}{W_A + W_B}$$

Предварительно рассчитываем удерживаемые объемы А и В по основному уравнению хроматографии:

$$V_{R(A)} = 2,5 \text{ мл} + 5 \cdot 1,5 \text{ мл} = 10 \text{ мл}$$

$$V_{R(B)} = 2,5 \text{ мл} + 15 \cdot 1,5 \text{ мл} = 25 \text{ мл}$$

коэффициент селективности $\alpha = D_B/D_A = 15/5 = 3$ и коэффициент емкости более удерживаемого компонента В:

$$k'_B = (V_{R(B)} - V_m)/V_m = (25 \text{ мл} - 2,5 \text{ мл})/2,5 \text{ мл} = 9$$

Подставляя рассчитанные значения в выражение для R_s , получаем по уравнению (7.15):

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{20} \left(\frac{3-1}{3} \right) \left(\frac{9}{9+1} \right) = 0,67,$$

по сокращенному уравнению (7.16):

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{20} \left(\frac{3-1}{3} \right) = 0,75$$

Так как значения R_s отличаются заметно, коэффициентами емкости пренебрегать нельзя.

Для расчета разрешения по формуле (7.13) сначала вычислим ширину пиков компонентов (7.12):

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

следовательно,

$$W = \frac{4V_R}{\sqrt{N}}$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$W_A = 8,95 \text{ мл} \text{ и } W_B = 22,4 \text{ мл}$$

следовательно,

$$R_s = 2(25 - 10)/(22,4 + 8,95) = 0,96$$

Как видно из расчетов, значения R_s , полученные разными способами, несколько различаются, но во всех случаях эта величина меньше 1,5, т. е. разделение пиков неполное.

Количественное разделение (6σ -разделение) компонентов предполагает, что разрешение равно 1,5. Нужно рассчитать число теоретических тарелок, которое обеспечит это разрешение. Преобразуя выражение (7.15), получаем:

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k'_2 + 1}{k'_2} \right)^2$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$N_{\text{необх}} = 16 \cdot (1,5)^2 \cdot (3/2)^2 \cdot (10/9)^2 = 100 \text{ т. т.}$$

Пример 3. На колонке А с 256 теоретическими тарелками объемы удерживания двух соседних пиков равны 5,0 и 6,2 мл. Число теоретических тарелок колонки В вдвое больше и равно 512, а объемы удерживания не изменились. Рассчитайте, во сколько раз изменилась ширина каждого пика у основания и разрешение пиков при переходе с колонки А на колонку В.

Решение. Эту задачу быстрее и проще решать в общем виде, исходя из того, что в предыдущем примере мы показали, что ширина пика у основания связана с числом теоретических тарелок по формуле:

$$W = \frac{4V_R}{\sqrt{N}},$$

где N — число, постоянное для данной колонки. Поскольку по условию задачи удерживаемые объемы компонентов $V_{R(I)}$ и $V_{R(II)}$ не изменились и ширина пиков обоих компонентов при переходе с колонки А на колонку В изменится одинаково, то отношение ширины пиков на колонке А к ширине пиков на колонке В для I и II компонентов одно и то же, оно равно:

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{4V_{R(A)}}{\sqrt{N_A}} : \frac{4V_{R(B)}}{\sqrt{N_B}} = \sqrt{\frac{N_B}{N_A}}$$

Подставив численные значения для N_B и N_A , получим:

$$W_A/W_B = \sqrt{512/256} = \sqrt{2}$$

Разрешение по формуле (7.15) связано с числом теоретических тарелок и удерживаемыми объемами компонентов по уравнению:

$$R_s = \frac{2\Delta V_R}{4V_{R(I)}/\sqrt{N} + 4V_{R(II)}/\sqrt{N}} = \frac{2\Delta V_R \sqrt{N}}{4(V_{R(I)} + V_{R(II)})}$$

По условию задачи $V_{R(I)}$ и $V_{R(II)}$, а значит и ΔV_R не изменяются при переходе с колонки А на колонку В, поэтому

$$\frac{R_{s(A)}}{R_{s(B)}} = \sqrt{N_A/N_B} = \sqrt{256/512} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

7.2. Размывание хроматографического пика и факторы, влияющие на размывание

Ширина полосы элюирующегося из колонки компонента, зависит как от процессов размывания, происходящих внутри колонки (это описывается кинетической теорией хроматографии), так и вне ее.

Согласно кинетической теории, размывание хроматографических зон обусловлено, главным образом, вихревой диффузией (A), молекулярной диффузией (B/v) и сопротивлением массопереносу (Cv). Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (H , ВЭТТ), от скорости потока v описывается уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + B/v + Cv \quad (7.16)$$

ВЭТТ можно сделать минимальной, выбрав оптимальную скорость потока. Для расчета минимальной H нужно продифференцировать уравнение (7.16), а полученное уравнение решить относительно скорости потока, что дает следующее выражение:

$$v_{\text{опт}} = \sqrt{B/C} \quad (7.17)$$

Если известны три независимых набора измеренных величин H и v , то, используя выражение (7.16), можно определить постоянные A , B и C и оптимальную скорость потока.

Пример 4. Углеводороды определяли на хроматографической колонке длиной 2 м, варьируя скорость потока. Для трех различных скоростей потока «мертвое время» колонки составляло 18,2, 8,0 и 5,0 с соответственно. При этом время удерживания декана — 2020, 888 и 558 с, а ширина пика у его основания — 223, 99 и 68 с соответственно. Определите: а) скорости потока газа-носителя для каждого случая; б) число теоретических тарелок N и величину H ; в) константы A , B и C в уравнении Ван-Деемтера; г) оптимальную скорость потока.

Решение. а) Скорости потока рассчитываем по формуле $v = L/t_m$. Получаем 1) 11 см/с; 2) 25 см/с; 3) 40 см/с.

б) По формуле (7.14) рассчитываем N : 1) 1310; 2) 1286; 3) 1068.

По формуле $H = L/N$ рассчитываем величину H : 1) 1,53 мм; 2) 1,56 мм; 3) 1,87 мм.

в) Составляем систему уравнений:

$$0,153 = A + B/11 + C \cdot 11$$

$$0,156 = A + B/25 + C \cdot 25$$

$$0,187 = A + B/40 + C \cdot 40$$

Решаем систему и получаем $A = 0,059$; $B = 0,699$; $C = 2,8 \cdot 10^{-3}$.

г) Дифференцируя уравнение Ван-Деемтера и приравнявая производную к нулю, находим:

$$v_{\text{опт}} = \sqrt{B/C} = 15,8 \text{ см/с}$$

Размывание помимо колонки происходит в узле ввода пробы, трубках, соединяющих узел ввода пробы с колонкой и с детектором, а также в самом детекторе. Оптимальным является внеколоночное размывание, не превышающее 5% от колоночного размывания, для этого оптимизируют объем вводимой пробы и детектора и стремятся уменьшить объем соединительных трубок.

Ширина хроматографического пика зависит от эффективности колонки, то есть от высоты, эквивалентной теоретической тарелке (H). Полагая, что концентрация вещества в полосе (хроматографическом пике) описывается распределением Гаусса, H может быть определена как дисперсия хроматографического пика на единицу длины колонки:

$$H = \sigma^2/L \quad (7.18)$$

Учитывая, что хроматографический пик описывается гауссовским распределением, его ширина у основания равна 4σ , а удерживаемый объем и время удерживания пропорциональны длине колонки, получаем:

$$N = \frac{\sigma^2}{H^2} = 16 \left(\frac{V_R}{W} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (7.19)$$

Кроме того, учитывая аддитивность дисперсий, суммарную наблюдаемую дисперсию ($\sigma_{\text{набл}}^2$) можно считать равной сумме дисперсий, связанных с различными факторами в колонке ($\sigma_{\text{кол}}^2$), при вводе пробы ($\sigma_{\text{пробы}}^2$), в детекторе ($\sigma_{\text{дет}}^2$) и др.:

$$\sigma_{\text{набл}}^2 = \sigma_{\text{кол}}^2 + \sigma_{\text{пробы}}^2 + \sigma_{\text{дет}}^2 + \dots = \sum \sigma_i^2 \quad (7.20)$$

Пример 5. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,0041; 0,0011; 0,0091 и 0,0470 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (H , мкм) длиной 15 см; в) число теоретических тарелок, необходимое для 4σ -разделения двух веществ, если коэффициент селективности равен 1,03.

Решение. а) Согласно формуле (7.20),

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{набл}}^2 &= \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2 = (0,0041)^2 + (0,0011)^2 + \\ &+ (0,0091)^2 + (0,047)^2 = 24,296 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \\ \sigma &= 4,93 \cdot 10^{-2} \text{ см} \end{aligned}$$

б) По формуле (7.18) рассчитываем:

$$H = \sigma_{\text{набл}}^2 / L = 24,296 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / 15 \text{ см} = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 1,62 \text{ мкм}$$

в) Если не учитывать коэффициенты емкости, из формулы (7.19) получаем:

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \quad (7.21)$$

и, поскольку 4σ-разделение — это разделение двух компонентов с разрешением 1, подставляя численные значения, находим N :

$$N = 16 \cdot 1^2 \left(\frac{1,03}{1,03 - 1} \right)^2 = 1,9 \cdot 10^4$$

Пример 6. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,015; 0,009; 0,025 и 0,030 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (H , мм) длиной 20 см; в) время удерживания пика (мин), если коэффициент удерживания равен 0,25, а линейная скорость потока — 5 см/мин.

Решение. а) Как и в предыдущем примере:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{набл}}^2 &= \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2 = (0,015)^2 + (0,009)^2 + \\ &+ (0,025)^2 + (0,03)^2 = 18,31 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \\ \sigma &= 4,28 \cdot 10^{-2} \text{ см} \end{aligned}$$

$$\text{б) } H = \sigma_{\text{набл}}^2 / L = 18,31 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / 20 \text{ см} = 9,16 \cdot 10^{-4} = 0,92 \text{ мкм}$$

в) Зная длину колонки и линейную скорость потока (v), рассчитываем t_m по формуле:

$$t_m = L/v \quad (7.22)$$

$$t_m = 20 \text{ см} / 5 \text{ см/мин} = 4 \text{ мин}$$

Время удерживания рассчитываем по формуле:

$$t_R = t_m / R = 4 / 0,25 = 16 \text{ мин}$$

Возможно также другое решение: поскольку $N = (t_R / \sigma)^2$ при условии, что t_R и σ выражены в одних единицах (либо длины, либо времени), то:

$$t_R(\text{мин}) = \sqrt{N} \sigma(\text{мин}) \quad (7.23)$$

Чтобы изменить размерность σ , используем формулу:

$$\sigma(\text{мин}) = \sigma(\text{см}) / Rv \quad (7.24)$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$\sigma(\text{мин}) = 4,28 \cdot 10^{-2} \text{ см} / (0,25 \cdot 5 \text{ см/мин}) = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ мин}$$

Рассчитываем число теоретических тарелок по формуле (7.11):

$$N = 20 \text{ см} / 9,16 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 2,2 \cdot 10^5 \text{ т. т.}$$

Зная N и $\sigma(\text{мин})$, вычисляем t_R по формуле (7.23):

$$t_R = \sqrt{2,2 \cdot 10^5 \cdot 3,42 \cdot 10^{-2}} = 16 \text{ мин}$$

7.3. Идентификация веществ

Для идентификации компонентов смеси в хроматографии используют, прежде всего, параметры удерживания веществ (время удерживания, объем удерживания, коэффициент емкости), которые заранее определяют в конкретной системе по стандартным веществам. Часто используют индексы удерживания Ковача (I), характеризующие удерживание вещества X на колонке с определенной неподвижной фазой при температуре $t^\circ\text{C}$ относительно двух n -алканов с числом углеродных атомов n и $n + p$. Индексы удерживания рассчитывают линейной интерполяцией логарифмов исправленных параметров удерживания при соблюдении условия $t_{R(n)} < t_{R(X)} < t_{R(n+p)}$:

$$I = 100n + 100p \frac{\lg t_{R(X)} - \lg t_{R(n)}}{\lg t_{R(n+p)} - \lg t_{R(n)}} \quad (7.25)$$

Пример 7. При разделении углеводородов газожидкостной хроматографией было установлено, что на хроматографической колонке в определенных условиях время удерживания воздуха (неудерживаемого компонента) составляет 1,72 мин, а углеводородов: для n -гептана — 9,63 мин; 2-метилгептана — 12,40 мин; циклогептана — 13,19 мин; n -октана — 14,21 мин. Рассчитайте индексы удерживания Ковача для 2-метилгептана (МГ) и циклогептана (ЦГ).

Решение. Находим исправленные времена удерживания углеводородов по формуле (7.2), они равны: n -гексана — 7,91 мин; n -октана — 12,49 мин; МГ — 10,68 мин; ЦГ — 11,47 мин.

Далее по формуле (7.25) рассчитываем индексы удерживания Ковача:

$$I_{\text{МГ}} = 100 \left[7 + \frac{\lg 10,68 - \lg 7,91}{\lg 12,49 - \lg 7,91} \right] = 766$$

$$I_{\text{ЦГ}} = 100 \left[7 + \frac{\lg 11,47 - \lg 7,91}{\lg 12,49 - \lg 7,91} \right] = 781$$

Весьма полезно применение корреляционных зависимостей параметров удерживания от различных свойств веществ: числа атомов углерода в молекуле, температуры кипения и т. д.:

$$\lg t'_R = a + bn \quad \lg t_R = a + bT_{\text{кип}}$$

$$\lg V'_R = a + bn \quad \lg V_R = a + bT_{\text{кип}}$$

Пример 8. Определите удерживаемый объем *n*-пентанола, если при 77 °С и скорости потока газа-носителя 90 мл/мин на сорбенте Chromaton N AW DMCS, покрытом Carbowax 1500, получены следующие времена удерживания спиртов: метанол — 72,3 с; этанол — 126 с; бутанол — 509 с. Пик неудерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 30 с.

Решение. Для решения задачи воспользуемся зависимостью

$$\lg t'_R = a + bn,$$

где *n* — число атомов углерода в спирте. Составим вспомогательную таблицу:

<i>n</i>	<i>t_R</i> , с	<i>t'_R</i> , с	<i>lg t'_R</i>
1	72,3	42,3	1,63
2	126	96	1,98
4	509	479	2,68

Используя данные таблицы, составим систему уравнений:

$$1,63 = a + b$$

$$1,98 = a + 2b$$

$$2,68 = a + 4b$$

Совместное решение этих уравнений дает: *b* = 0,35; *a* = 1,28, т. е. удерживание спиртов описывается уравнением:

$$\lg t'_R = 1,28 + 0,35b$$

Следовательно,

$$\lg t'_R \text{ (} n\text{-пентанола)} = 1,28 + 0,35 \cdot 5 = 3,03, \text{ а } t'_R = 1071,5 \text{ с}$$

Тогда

$$t_R = 1071,5 + 30 = 1101,5 \text{ с} = 18,36 \text{ мин}$$

Отсюда

$$V_R = t_R F = 18,36 \text{ мин} \cdot 90 \text{ мл/мин} = 1652 \text{ мл}$$

Эту задачу можно решать и графически.

7.4. Методы количественного анализа в хроматографии

Количественный анализ проводят одним из трех методов: абсолютной калибровки, внутренней нормализации и внутреннего стандарта.

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%. Различие в чувствительности детектора к разным компонентам учитывается введением поправочных коэффициентов (f_i). Расчет ведут по формуле:

$$x, \% = \frac{S_i f_i}{\sum_1^n S_i f_i} 100 \quad (7.26)$$

Пример 9. Рассчитайте массовую долю (%) гексана, гептана, октана и нонана в смеси по следующим данным:

Площади пиков и поправочные коэффициенты	Углеводород			
	гексан	гептан	октан	нонан
$S, \text{ см}^2$	40	55	70	45
f_i	0,70	0,72	0,75	0,80

Решение. Используя формулу (7.26), проводим расчет:

$$\sum (S_i f_i) = 40 \cdot 0,70 + 55 \cdot 0,72 + 70 \cdot 0,75 + 45 \cdot 0,80 = 156,1$$

$$\text{гексан (\%)} = (40 \cdot 0,70 / 156,1) \cdot 100 = 17,93$$

$$\text{гептан (\%)} = (55 \cdot 0,72 / 156,1) \cdot 100 = 25,37$$

$$\text{октан (\%)} = (70 \cdot 0,75 / 156,1) \cdot 100 = 33,63$$

$$\text{нонан (\%)} = (45 \cdot 0,80 / 156,1) \cdot 100 = 23,06$$

Метод внутреннего стандарта предусматривает введение в анализируемый образец известного количества стандартного соединения, хроматографирование полученной смеси и расчет по формуле:

$$c_i = \frac{S_i}{S_{st}} k c_{st}, \quad (7.27)$$

где c_{st} — концентрация внутреннего стандарта, введенного в пробу; k — поправочный коэффициент, который рассчитывают для смеси стандарт-

ного соединения и определяемого вещества известного состава по формуле:

$$k = \frac{S_{st}c_i}{S_i c_{st}} \quad (7.28)$$

Пример 10. При газохроматографическом анализе очищенного продукта на содержание толуола в качестве внутреннего стандарта использовали *трет*-бутилбензол (*трет*-ББ). Вначале проанализировали стандартную смесь, содержащую по 0,050% (масс.) толуола и *трет*-ББ, и получили хроматографические пики высотой 4,70 и 4,20 см соответственно. При анализе продукта ввели 0,045% (масс.) стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты пиков толуола и *трет*-ББ составили 5,21 и 4,11 см соответственно. Какова массовая доля (%) толуола в пробе?

Решение. Рассчитываем поправочный коэффициент по формуле (7.28), используя вместо площадей пиков их высоты. Поскольку концентрации *трет*-ББ и толуола в стандартной смеси равны:

$$k = h_{st}/h_{\text{толуола}} = 4,20/4,70 = 0,89$$

концентрацию толуола в анализируемой смеси рассчитываем по формуле:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{толуола}}, \% &= k c_{st} h_{\text{толуола}} / h_{st} \\ \omega_{\text{толуола}}, \% &= 0,89 \cdot 0,045 \cdot 5,21 / 4,11 = 0,051 \end{aligned} \quad (7.29)$$

Задачи

1. Пик соединения X на хроматограмме обнаружен через 15 мин после введения пробы, пик неудерживаемого компонента Y появился через 1,32 мин. Пик вещества X имеет форму гауссовой кривой с шириной у основания 24,2 с. Длина колонки — 40,2 см. Объем стационарной фазы — 9,9 мл, подвижной — 12,3 мл. Рассчитайте: а) число теоретических тарелок колонки; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке (что характеризует эта величина?); в) коэффициент распределения X; г) разрешение пиков X и Z (Z удерживается слабее), если коэффициент селективности X по отношению к Z равен 1,011. Нарисуйте хроматограмму. *Ответ:* $N = 22130$ т. т.; $H = 0,0182$ мм; $D = 12,87$; $R_s = 0,37$.

2. Пики соединений K и M на хроматограмме появились через 8,5 и 9,6 мин после пика соединения P, не удерживаемого колонкой (он появился через 1,5 мин после введения пробы). Ширина пиков K и M у основания равна 0,36 и 0,39 мин соответственно. Длина колонки — 35,8 см. Объем стационарной фазы — 0,5 мл. Расход подвижной фазы — 1,0 мл/мин. Рассчитайте: а) число теоретических тарелок в колонке; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке; в) коэффици-

енты распределения К и М; д) коэффициент селективности и разрешение пиков К и М. Нарисуйте хроматограмму. *Ответ:* $N_K = 12350$ т. т.; $N_M = 12960$ т. т.; $N_{cp} = 12655$ т. т.; $H = 2,83 \cdot 10^{-3}$ мм; $D_K = 17,0$; $D_M = 19,2$; $\alpha(M/K) = 1,13$; $R_s = 2,93$.

3. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ К и М на колонке со 100 теоретическими тарелками, если коэффициенты распределения равны 5,0 и 15,0 соответственно, удерживаемый объем неудерживаемого компонента равен 2,5 мл, объем неподвижной фазы — 1,5 мл. Рассчитайте число теоретических тарелок, достаточное для количественного определения этих веществ. *Ответ:* $R_s = 1,5$, разделение будет полным; $N = 44$ т. т.

4. Найдите длину колонки, необходимую для разделения веществ К и М, К и Т с разрешением, равным 1,0, если удерживаемые объемы равны 100, 130 и 150 мл для К, М и Т соответственно. Удерживаемый объем неудерживаемого компонента — 5 мл. Высота, эквивалентная теоретической тарелке — 1 мм. *Ответ:* $L = 30,0$ см (для разделения К и М) и 14,3 см (К и Т).

5. Времена удерживания α - и β -холестана на хроматографической колонке длиной 1 м и эффективностью 10^4 теоретических тарелок равны 4025 и 4100 с соответственно. Чему равно разрешение пиков? Если эти соединения нужно разделить с разрешением 1,0, то сколько для этого потребовалось бы теоретических тарелок? Какой длины потребуется колонка, чтобы получить указанное разрешение, если высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна 0,1 мм? *Ответ:* $R_s = 0,46$; $N = 4,6 \cdot 10^4$ т. т.; $L = 4,6$ м.

6. Фактор удерживания для данного растворенного вещества при использовании некоторой хроматографической колонки равен 5. Объем подвижной фазы в колонке составляет 2,0 мл, объем неподвижной фазы — 0,5 мл. Чему равно значение коэффициента распределения и время удерживания вещества, если скорость потока подвижной фазы равна 2 мл/мин? *Ответ:* $D = 20$; $t_R = 6$ мин.

7. На хроматографической колонке соединение А имеет коэффициент распределения 10, а соединение В — 15. Объем неподвижной фазы — 0,5 мл, подвижной — 1,5 мл, скорость подачи подвижной фазы равна 0,5 мл/мин. Расчитайте удерживаемый объем, время удерживания и фактор удерживания (коэффициент емкости) каждого компонента. *Ответ:* $V_{R(A)} = 6,5$ мл; $V_{R(B)} = 9,0$ мл; $t_{R(A)} = 13$ мин; $t_{R(B)} = 18$ мин; $k'_A = 3,3$; $k'_B = 5,0$.

8. Два соседних пика, полученные при хроматографировании на колонке с объемом неподвижной фазы 2,0 мл, имеют удерживаемые объемы 10,8 и 13,2 мл соответственно. Рассчитайте значения удерживаемого объема для этих пиков, полученных на колонке с объемом той же неподвижной фазы, равным 1,0 мл. Для обеих колонок объем подвижной

фазы равен 1,8 мл. Как изменится селективность разделения при переходе с одной колонки на другую? *Ответ:* $V_{R(I)} = 6,3$ мл; $V_{R(II)} = 7,5$ мл; селективность не изменится.

9. На колонке А, содержащей 1,5 мл неподвижной фазы и 0,5 мл подвижной фазы, вещество Х имеет фактор удерживания 15. Чему будет равен удерживаемый объем вещества Х? Как изменится фактор удерживания, если колонку заменить на другую (колонка В), содержащую 3,0 мл той же неподвижной фазы, полагая, что объем подвижной фазы в обеих колонках одинаков? *Ответ:* объем удерживания равен 15,5 мл; фактор удерживания увеличится в 2 раза.

10. Разделение спиртов методом газожидкостной хроматографии проводили на хроматографической колонке длиной 1 м при трех скоростях потока газа-носителя. Было установлено, что мертвое время колонки в первом случае равно 10 с, во втором — 20 с и в третьем 25 с. Время удерживания этанола составило 155, 245 и 325 с, а ширина хроматографического пика 20, 30 и 40 с соответственно. Определите: а) линейную скорость потока газа-носителя для каждого случая; б) число теоретических тарелок N и величину H ; в) константы A , B и C в уравнении Ван-Деемтера; г) оптимальную скорость потока. *Ответ:* а) 10,5 и 4 см/с; б) N : 961; 1067; 1056 т. т.; H : 0,104; 0,094; 0,095 см; в) $A = 8,4 \cdot 10^{-3}$, $B = 0,056$, $C = 0,004$; г) 3,7 см/с.

11. При разделении углеводородов методом газожидкостной хроматографии оказалось, что при скоростях потока 20 и 40 мл/мин хроматографическая колонка длиной 2 м имеет эффективность 2500 и 2350 тарелок соответственно. Чему равна оптимальная скорость потока? *Ответ:* 26 мл/мин.

12. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,0090; 0,0076; 0,0200 и 0,0370 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (H , мкм) длиной 20 см; в) число теоретических тарелок, необходимое для 4σ -разделения двух веществ, если коэффициент селективности равен 1,2. *Ответ:* $\sigma = 4,36 \cdot 10^{-2}$ см; $H = 0,95$ мкм; $N = 576$ т. т.

13. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,0130; 0,0024; 0,0067 и 0,0470 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (H , мкм) длиной 20 см; в) число теоретических тарелок, необходимое для 6σ -разделения двух веществ, если коэффициент селективности равен 1,1. *Ответ:* $\sigma = 4,93 \cdot 10^{-2}$ см; $H = 1,21$ мкм; $N = 4356$ т. т.

14. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,005; 0,011; 0,009

и 0,045 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (H , мм) длиной 10 см; в) время удерживания пика (мин), если коэффициент удерживания равен 0,30, а линейная скорость потока 3 см/мин. *Ответ:* $\sigma = 4,75 \cdot 10^{-2}$ см; $H = 2,52 \cdot 10^{-3}$ мм; $t_R = 11,1$ мин.

15. Рассчитайте ширину хроматографического пика (мм) вещества А, если была использована хроматографическая колонка длиной 20 см, эффективность которой составляет 10^3 теоретических тарелок. Как изменится ширина пика в результате старения колонки, которое увеличивает размывание хроматографической зоны на колонке в 1,5 раза, если известно, что размывание зоны происходит вне колонки (15%), на колонке (80%) и в детекторе (5%)? *Ответ:* $W = 25,3$ мм; ширина пика увеличится в 1,4 раза.

16. Времена удерживания декана и ундекана в выбранных условиях на хроматографической колонке составляют 22,5 и 26,8 мин соответственно. Рассчитайте индекс Ковача для соединения А, если его время удерживания составляет 25,3 мин, а время элюирования неудерживаемого компонента равно 5,0 мин. *Ответ:* 1067.

17. На колонке, заполненной сорбентом Chromaton N с 10% SE-30, разделяли метиловые эфиры карбоновых кислот и установили, что время удерживания n -октана равно 12,5 мин, а n -додекана — 20,8 мин. Соединение D элюируется с хроматографической колонки за 13,4 мин, а G — за 17,8 мин. Рассчитайте индекс Ковача для соединений D и G, если время выхода неудерживаемого компонента составляет 2,5 мин. *Ответ:* $I_D = 860$; $I_G = 1083$.

18. Определите удерживаемый объем n -пропанола, если при 85 °С и скорости потока газа-носителя 75 мл/мин на сорбенте Porapak Q получены следующие времена удерживания спиртов: метанол — 60,2 с; этанол — 114 с; бутанол — 414 с. Пик неудерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 25 с. *Ответ:* 269 мл.

19. Определите температуру кипения предельного углеводорода, если при 80 °С и скорости потока газа-носителя 90 мл/мин на сорбенте Chromaton N с неподвижной фазой SE-30, получены следующие данные:

Углеводород	t_R , с	$T_{\text{кип}}$, °С
C_6H_{14}	70	68,9
C_7H_{16}	120	98,5
C_8H_{18}	210	125
X	380	?

Пик неудерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 25 с. *Ответ:* 150,7 °С.

20. Определите температуру кипения *n*-пентанола, если при 80 °С и скорости потока газа-носителя 80 мл/мин на сорбенте Рогарак получены следующие данные:

Сорбат	t_R , с	$T_{\text{кип}}$, °С
Метанол	72,3	64,7
Этанол	126	78,5
Бутанол	312	97,2
Пентанол	2961	?

Пик неудерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 30 с. *Ответ:* 138 °С.

21. Рассчитайте массовую долю компонентов газовой смеси по следующим данным:

Газ	пропан	бутан	пентан	циклогексан
S , мм ²	205	170	165	40
k	0,63	0,65	0,69	0,85

Ответ: пропан — 33,32%; бутан — 28,52%; пентан — 29,38%; циклогексан — 8,77%.

22. Рассчитайте массовую долю компонентов газовой смеси по следующим данным:

Газ	этан	пропан	бутан	пентан
S , мм ²	5	7	5	4
k	0,60	0,77	1,00	1,11

Ответ: этан — 16,8%; пропан — 30,20%; бутан — 28,00%; пентан — 24,90%.

23. Чувствительность детектора хроматографа к *о*-, *м*- и *п*-ксилолам практически одинакова. Рассчитайте массовую долю (в %) каждого из них в смеси, если параметры их хроматографических пиков следующие:

Ксилол	Высота пика, мм	Ширина пика у основания, мм
<i>о</i> -ксилол	70	12
<i>м</i> -ксилол	95	15
<i>п</i> -ксилол	38	17

Ответ: *о*-ксилол — 28,86%; *м*-ксилол — 48,95%; *п*-ксилол — 22,19%.

24. При газохроматографическом анализе очищенного продукта на содержание метилэтилкетона (МЭК) в качестве внутреннего стандарта использовали *трет*-бутилбензол (*трет*-ББ). Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,050% масс. МЭК и *трет*-ББ и получили хроматографические пики высотой 3,20 и 4,20 см соответственно. При анализе продукта в образец ввели 0,045% (масс.) стандарта

и получили хроматограмму, на которой высоты пиков МЭК и *трет*-ББ составили 3,70 и 4,11 см соответственно. Какова массовая доля МЭК (%) в пробе? *Ответ:* 0,053% (масс.).

25. На газовом хроматографе с ДИП, используя метод внутреннего стандарта, в крови определили этанол. В качестве внутреннего стандарта использовали этилбензол. При анализе раствора, содержащего по 2 мг/мл этанола и этилбензола, получили хроматографические пики площадью 401 и 859 мм² соответственно. Для определения этанола в крови к 1 мл образца добавили 2 мг этилбензола и получили хроматограмму, на которой площадь пика этанола составила 425 мм², этилбензола — 1230 мм². Рассчитайте концентрацию этанола в крови. *Ответ:* 1,48 мг/мл.

26. Реакционную смесь после нитрования 15,26 г толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением 1,09 г этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определите массовую долю непрореагировавшего толуола, если площади пиков толуола и этилбензола на хроматограмме равны 108 и 158 мм² соответственно. Нормировочный множитель для толуола равен 0,79. *Ответ:* 3,9%.

Вопросы

1. Методом газовой хроматографии определяли примеси ацетилена (элюируется первым) в этилене при двух скоростях подвижной фазы, которые различались в 1,5 раза. Сравните времена и объемы удерживания этилена на хроматограмме (нарисуйте общий вид хроматограммы).
2. Методом газовой хроматографии определяли примеси ацетилена (элюируется первым) в этилене на двух колонках, которые различались по длине в 1,5 раза. Сравните времена и объемы удерживания этилена на хроматограммах (нарисуйте общий вид хроматограмм).
3. Сравните (представьте на одном рисунке) общий вид элюентных хроматограмм смеси двух соединений А и В, полученных на двух колонках, если селективность разделения на колонке В ниже. Считать эффективность колонок одинаковой, разрешение пиков в обоих случаях больше 1,5, коэффициенты емкости (факторы удерживания) соединений близки и больше 10.
4. Сравните (представьте на одном рисунке) общий вид элюентных хроматограмм смеси двух соединений А и В, полученных на двух колонках, если эффективность разделения на колонке В выше. Считать селективность колонок одинаковой, разрешение пиков в обоих случаях больше 1,5, коэффициенты емкости (факторы удерживания) соединений близки и больше 10.

5. Газохроматографическое разделение толуола и бензола проводили на двух хроматографических колонках. Эффективность второй колонки в 4 раза выше. Как изменилось разрешение пиков толуола и бензола при переходе на вторую колонку? Изменениями коэффициентов емкости (факторов удерживания) соединений и коэффициента селективности пренебречь.
6. Как влияет повышение температуры на времена удерживания соединений в газовой и жидкостной хроматографии? В каком случае влияние температуры более заметно? С чем это связано?
7. Какие типы хроматографических колонок используют в газовой хроматографии?
8. В чем различие (по состоянию неподвижной фазы) капиллярных и насадочных (набивных) колонок в газовой хроматографии?
9. Сравните эффективность насадочных (набивных) и капиллярных колонок в газовой хроматографии.
10. Сравните селективность и емкость насадочных (набивных) и капиллярных колонок в газовой хроматографии.
11. Перечислите требования к подвижной фазе в газовой хроматографии. Приведите примеры.
12. Какова роль подвижной фазы в газовой и жидкостной хроматографии?
13. Какие факторы влияют на эффективность хроматографической колонки в газовой хроматографии согласно кинетической теории хроматографии?
14. Какие факторы влияют на эффективность хроматографической колонки в жидкостной хроматографии согласно кинетической теории хроматографии?
15. Перечислите требования к детекторам в газовой хроматографии.
16. В газовой хроматографии в качестве детекторов часто используют катарометр и детектор электронного захвата. Сравните их по: а) чувствительности; б) селективности. Приведите примеры определяемых соединений.
17. В газовой хроматографии в качестве детекторов часто используют пламенно-ионизационный детектор и детектор электронного захвата. Сравните их по: а) чувствительности; б) селективности. Приведите примеры определяемых соединений.
18. Почему при использовании в газовой хроматографии катарометра теплопроводность газа-носителя должна быть как можно более высокой? Какие газы отвечают этому требованию?

19. Перечислите требования к подвижной фазе в жидкостной хроматографии. Приведите примеры подвижных фаз.
20. Какие компоненты входят в состав подвижной фазы при разделении соединений нормально-фазовой ВЭЖХ?
21. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в нормально-фазовой хроматографии при использовании в качестве элюента смеси гексана с 10%: а) хлороформа; б) бензола; в) ацетона. Полярность растворителей уменьшается в ряду: ацетон > хлороформ > бензол > гексан.
22. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в нормально-фазовой хроматографии при использовании в качестве элюента смеси гептана с 5%: а) хлороформа; б) толуола; в) метанола. Полярность растворителей уменьшается в ряду: метанол > хлороформ > толуол > гептан.
23. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в нормально-фазовой хроматографии при использовании в качестве элюента смеси гексан—изопропанол, если концентрация изопропанола составляет: а) 5%; б) 2%; в) 10%.
24. Какие компоненты входят в состав подвижной фазы при разделении соединений обращенно-фазовой ВЭЖХ?
25. Для элюирования нитроанилинов в нормально-фазовой ВЭЖХ используют смеси гексан—хлороформ—изопропанол. Сравните времена удерживания веществ для подвижных фаз, содержащих 5 и 10% (об.) изопропанола. Содержание хлороформа в смеси постоянно — 5% (об.).
26. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в обращенно-фазовой ВЭЖХ при использовании смеси вода—ацетонитрил при их соотношении: а) 50 : 50; б) 40 : 60; в) 60 : 40.
27. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в обращенно-фазовой ВЭЖХ при использовании смеси метанол—вода при их соотношении: а) 50 : 50; б) 40 : 60; в) 60 : 40.
28. Сравните коэффициенты емкости (факторы удерживания) для фенола, *о*-крезола и *п*-крезола (метилфенолов) при их разделении нормально-фазовой ВЭЖХ.
29. Сравните коэффициенты емкости (факторы удерживания) для бензола, нафталина, фенантрена при их разделении обращенно-фазовой ВЭЖХ.
30. Напишите схему процесса, положенного в основу разделения катионов в ионной хроматографии. Что используют в качестве неподвижной и подвижной фаз?

31. Напишите схему процесса, положенного в основу разделения анионов в ионной хроматографии. Что используют в качестве неподвижной и подвижной фаз?
32. Для разделения анионов в ИХ в качестве элюентов используют $n \cdot 10^{-3}$ М растворы буры, гидрокарбоната и карбоната натрия. Расположите их в ряд по убыванию элюирующей способности.
33. Нарисуйте общий вид и сравните хроматограммы смеси хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов при их элюировании: а) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором NaHCO_3 и б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором Na_2CO_3 .
34. Нарисуйте общий вид и сравните хроматограммы смеси нитрат-, хлорид- и сульфат-ионов при их элюировании: а) $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором NaHCO_3 и б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором NaHCO_3 .
35. Нарисуйте общий вид и сравните хроматограммы смеси фторид-, сульфат- и гидрофосфат-ионов при их элюировании: а) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором NaHCO_3 и б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором Na_2CO_3 .
36. Нарисуйте общий вид и сравните хроматограммы смеси ионов калия, натрия и кальция при их элюировании: а) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором CH_3COOH и б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором HCl .
37. Нарисуйте общий вид и сравните хроматограммы смеси ионов калия, натрия и кальция при их элюировании: а) $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором HCl и б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором HCl .
38. Нарисуйте общий вид и сравните хроматограммы смеси ионов лития, натрия и магния при их элюировании: а) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором HNO_3 и б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором HCl .
39. Перечислите требования к детекторам в жидкостной хроматографии.
40. В ВЭЖХ часто используют спектрофотометрический и флуоресцентный детекторы. Сравните их по: а) чувствительности; б) селективности. Приведите примеры определяемых соединений.
41. В ВЭЖХ в качестве детекторов часто используют спектрофотометрический и амперометрический. Сравните их по: а) чувствительности; б) селективности. Приведите примеры определяемых соединений.
42. Масс-спектрометрический детектор — один из современных детекторов как в газовой, так и в жидкостной хроматографии. Перечислите его достоинства (не менее трех).
43. В чем заключается принцип косвенного детектирования в хроматографии?
44. В каком интервале значений может изменяться величина R_f в планарной хроматографии?

45. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных и тонкослойных хроматограммах?
46. Каким способом в планарной хроматографии разделяют компоненты с близкими или совпадающими значениями R_f ?
47. На чем основан количественный анализ в планарной хроматографии?
48. Как зависит форма пятна в планарной хроматографии от вида изо-термы адсорбции компонента?

Электрохимические методы анализа

8.1. Потенциометрические методы

В основе потенциометрических методов анализа лежит зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава и концентрации анализируемого раствора, описываемая уравнением Нернста (25 °C):

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (8.1)$$

где E — равновесный потенциал; n — число электронов, участвующих в полуреакции; E^0 — стандартный потенциал, то есть потенциал Ох/Red системы при активностях окисленной, восстановленной форм и других участников полуреакции, равных единице. Индикаторным электродом может служить либо активный металлический электрод I рода (например, серебряный, медный, кадмиевый), либо инертный металлический электрод (платиновый).

Зависимость потенциала ионселективного электрода от состава раствора, в который он погружен, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнением Никольского):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg(a_A + k_{A,B}^{\text{пот}} a_B^{z_A/z_B} + \dots), \quad (8.2)$$

где const — константа, зависящая от свойств мембраны электрода; z_A — число, по знаку и величине равное заряду определяемого иона А; $k_{A,B}^{\text{пот}}$ — потенциометрический коэффициент селективности, характеризующий способность электрода различать определяемый ион А и посторонний ион В.

Потенциал индикаторного электрода измеряют либо как функцию концентрации определяемого иона, погружая электрод в анализируемый раствор (прямая потенциометрия), либо как функцию объема титранта, вступающего в химическую реакцию с определяемым веществом (потенциометрическое титрование). В обоих случаях для того, чтобы измеренный потенциал без особой погрешности можно было приравнять к равновесному, измерения необходимо проводить в условиях, близких к термодинамическим, то есть без отвода от гальванического элемента заметного тока.

Вспомним, что ЭДС гальванического элемента определяется соотношением:

$$E_{ГЭ} = E_{\kappa} - E_a, \quad (8.3)$$

где E_{κ} — потенциал катода (положительный электрод гальванического элемента); E_a — потенциал анода (отрицательный электрод).

Уравнения (8.1)—(8.3) позволяют:

- вычислить потенциал индикаторного электрода в растворе определенного состава;
- рассчитать соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в анализируемом растворе при данном потенциале;
- рассчитать концентрацию окисленной или восстановленной формы;
- оценить величину потенциометрического коэффициента селективности;
- оценить погрешность измерения концентрации иона с помощью ионселективного электрода в присутствии посторонних ионов;
- оценить величины констант химического равновесия (K_S , K_a , K_b , β_m).

Пример 1. Рассчитайте потенциал серебряного электрода, погруженного в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствор AgNO_3 в буферной смеси NH_3 , NH_4^+ с общей концентрацией 0,1 М и рН 10,00. Коэффициенты активности примите равными единице.

Решение. Выпишем из справочника необходимые для решения задачи константы: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799$ В, для аммиакатов серебра $\beta_1 = 2,09 \cdot 10^3$ и $\beta_2 = 1,62 \cdot 10^7$ и рассчитаем величину K_{a,NH_4^+} , так как обычно ее нет в справочниках, а есть величина K_{b,NH_3} :

$$K_a = 1 \cdot 10^{-14} / K_b = 1 \cdot 10^{-14} / 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Для серебряного электрода

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

или, по условию задачи,

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

Равновесную концентрацию ионов серебра найдем, решая систему уравнений:

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\beta_1 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] / [\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad \text{и} \quad \beta_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$$

откуда

$$[\text{Ag}^+] = c_{\text{Ag}} / (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2)$$

Рассчитываем равновесную концентрацию аммиака, используя выражение для K_a :

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ М} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

$$K_a = [\text{NH}_3][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]1,0 \cdot 10^{-10}/(0,1 - [\text{NH}_3]) = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Отсюда

$$[\text{NH}_3] = 5,7 \cdot 10^{-11}/(6,7 \cdot 10^{-10}) = 0,085 \text{ М}$$

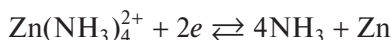
следовательно,

$$[\text{Ag}^+] = 0,01/(1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 0,085 + 1,6 \cdot 10^7 \cdot 0,085^2) = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ М}$$

$$E = 0,799 + 0,059 \lg 8,5 \cdot 10^{-8} = 0,380 \text{ В}$$

Пример 2. Каков будет потенциал платинового электрода после того, как из раствора, содержащего $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ Zn(II) и 1 М NH_3 , электролизом будет выделено 99,9% цинка?

Решение. В присутствии столь большого избытка лиганда полуреакцию на электроде можно записать так:



Подставляя $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763$ и $\beta_4 = 2,5 \cdot 10^9$, найдем:

$$E_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^0 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \beta_4 = -0,763 - \frac{0,059}{2} \lg 2,5 \cdot 10^9 = -1,040 \text{ В}$$

По условию задачи в растворе в виде $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ осталось 0,1%, что от исходной концентрации $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ составляет $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Подставив эти величины в уравнение Нернста, найдем, что после выделения из раствора 99,9% цинка потенциал платинового электрода равен:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4} = \\ &= -1,040 \text{ В} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{1^4} = -1,18 \text{ В} \end{aligned}$$

Пример 3. ЭДС гальванического элемента из платинового электрода в растворе, содержащем Fe(III) и Fe(II) , и насыщенного каломельного электрода (НКЭ) равна 0,558 В. Каково соотношение $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$?

Решение. Поскольку $\sqrt{E_{\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}}^0} = 0,771 \text{ В}$, а $E_{\text{НКЭ}} = 0,242 \text{ В}$ относительно СВЭ, то в данной ячейке индикаторный платиновый электрод является катодом, а НКЭ — анодом, так как $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$. Тогда

$$E_{\text{к}} = 0,558 + 0,242 = 0,805 \text{ В}$$

Зависимость потенциала катода от соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ определяется уравнением Нернста:

$$0,805 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

следовательно,

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = (0,805 - 0,771)/0,059 = 0,491$$

$$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 3,1$$

Пример 4. Потенциал серебряного электрода в растворе соли серебра равен 0,434 В (относительно СВЭ). Какова равновесная концентрация ионов Ag^+ , если $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$?

Решение. Для полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$, определяющей потенциал серебряного электрода в анализируемом растворе, запишем уравнение Нернста:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

и найдем, что

$$\lg [\text{Ag}^+] = (0,434 - 0,799)/0,059 = -6,20$$

и равновесная концентрация ионов Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

Пример 5. Навеску массой 0,5000 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (мол. масса 278,05) растворили в 100,0 мл 1 М HCl . Потенциал платинового электрода, погруженного в этот раствор, равен 0,320 В относительно НКЭ. Рассчитайте массовую долю (%) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в препарате. Мол. масса $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — 399,88; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0', 1 \text{ М HCl}} = 0,459 \text{ В}$.

Решение. Обратите внимание, что в условии задачи дан формальный потенциал пары Fe(III)/Fe(II) и как сильно он уменьшился по сравнению с E^0 этой пары за счет образования хлоридных комплексов Fe(III) . Подставив данные из условия в уравнение Нернста, получим:

$$0,320 = 0,459 - 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Отношение, определяющее величину равновесного потенциала электрода, равно

$$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 10^{(-0,139/-0,059)} = 10^{2,35} = 224$$

Рассчитаем концентрацию Fe(II) в анализируемом растворе:

$$(0,5/278,1)/(1000,0/100,0) = 0,0180 \text{ М}$$

с учетом соотношения $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ найдем, что в растворе содержится:

$$0,0180/224 = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ М Fe(III),}$$

а в 100,0 мл этого раствора:

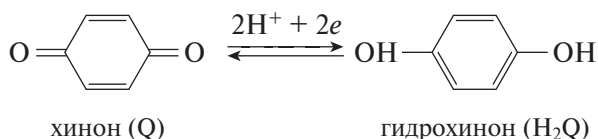
$$8,0 \cdot 10^{-5} \cdot 399,9 \cdot 100,0/1000,0 \cdot 2 = 0,0016 \text{ г Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$

Следовательно, препарат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержит:

$$\omega_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}, \% = (0,0016/0,500) \cdot 100 = 0,32$$

Пример 6. Для измерения pH кислого раствора использовали ячейку НКЭ | H^+ (х М), хингидрон (нас.) | Pt. В условиях эксперимента (25 °С) ЭДС ячейки равна 0,313 В. Каков pH анализируемого раствора, если $E_{\text{НКЭ}} = 0,246 \text{ В}$, а $E_{\text{Q}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{Q}}^0 = 0,699 \text{ В}$?

Решение. В кислых растворах погрешность измерения pH с помощью хингидронного электрода значительно ниже погрешности измерений стеклянным электродом, поэтому хингидронный электрод часто используют в лаборатории. В ячейке, как мы видим, индикаторный электрод является катодом. Запишем уравнение полуреакции, определяющей его потенциал:



и уравнение Нернста для этой полуреакции:

$$E = E_{\text{Q}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{Q}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Q}} a_{\text{H}}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}} = E_{\text{Q}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{Q}}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Так как

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{ИЭ}} - E_{\text{а}},$$

то

$$0,313 = 0,699 - 0,059 \text{ pH} - 0,246$$

$$0,059 \text{ pH} = 0,140 \quad \text{pH} = 2,37$$

Пример 7. Рассчитайте допустимую концентрацию ионов магния и натрия, при которой погрешность определения $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ кальция не превышает 1,0%. Величины коэффициентов селективности электрода $k_{\text{Ca}, \text{Na}}^{\text{пот}} = 3 \cdot 10^{-3}$ и $k_{\text{Ca}, \text{Mg}}^{\text{пот}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$.

Решение. Обратите внимание, что Са-селективный электрод заметно лучше различает ионы Ca^{2+} и Na^+ , чем ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , так как в первом случае коэффициент селективности заметно ниже. Запишем уравнение Никольского в общем виде:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_{\text{Ca}}} \lg \left(a_{\text{Ca}^{2+}} + k_{\text{Ca, Mg}}^{\text{пот}} a_{\text{Mg}^{2+}}^{z_{\text{Ca}}/z_{\text{Mg}}} \right)$$

Если учесть, что 1,0% от определяемой концентрации кальция составляет $1,0 \cdot 10^{-6}$ М, то можно записать, что требование, указанное в условии задачи, достигается, если

$$k_{\text{Ca, Mg}}^{\text{пот}} a_{\text{Mg}^{2+}}^{z_{\text{Ca}}/z_{\text{Mg}}} \leq 1,0 \cdot 10^{-6},$$

где М — посторонний ион (в данном случае Ca^{2+} или Na^+). Итак, допустимая концентрация (х) ионов Mg^{2+} :

$$1,4 \cdot 10^{-2} \cdot x^{2/2} \leq 1,0 \cdot 10^{-6}$$

$$x \leq 1,0 \cdot 10^{-6} / 1,4 \cdot 10^{-2}, x \leq 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

и ионов Na^+

$$3 \cdot 10^{-3} \cdot x^{2/1} \leq 1,0 \cdot 10^{-6}, x \leq (1,0 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-3})^{1/2}, x \leq 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Видим, что допустимая концентрация ионов натрия значительно выше, чем концентрация ионов магния.

Пример 8. По результатам измерения потенциала F-селективного электрода в растворах 1, 2 и 3 и данным, приведенным в таблице, рассчитайте активность ионов F^- в растворе 3. Все измерения проведены при 25 °С.

Раствор	$c_{\text{NaF}}, \text{ М}$	$c_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}, \text{ М}$	$E, \text{ мВ}$	I	γ
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—	100	0,01	F^- 0,88
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	93	0,04	F^- 0,84 SiO_3^{2-} 0,45
3	?	$2 \cdot 10^{-3}$ (активность!)	60		—

Решение. По величинам потенциалов, измеренных в растворах 1 и 2, вычислим величины const и $k_{\text{F, SiO}_3}^{\text{пот}}$, необходимые для использования уравнения Никольского:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_{\text{F}^-}} \lg \left(a_{\text{F}^-} + k_{\text{F, SiO}_3}^{\text{пот}} a_{\text{SiO}_3^{2-}}^{z_{\text{F}^-}/z_{\text{SiO}_3^{2-}}} \right)$$

По данным для раствора 1:

$$100 = \text{const} + 59 \lg(0,01 \cdot 0,88)$$

находим, что $\text{const} = -21,3$ мВ.

По данным для раствора 2 вычислим $k_{\text{F}, \text{SiO}_3}^{\text{пот}}$:

$$93 = -21,3 - 59 \lg[0,01 \cdot 0,84 + k_{\text{F}, \text{SiO}_3}^{\text{пот}} (0,01 \cdot 0,45)^{1/2}] \quad k_{\text{F}, \text{SiO}_3}^{\text{пот}} = 0,047$$

и находим активность ионов F^- в растворе 3:

$$60 = -21,3 - 59 \lg[a_{\text{F}^-} + 0,047(0,02)^{1/2}] \quad a_{\text{F}^-} = 0,035 \text{ M}$$

Пример 9. Потенциал Mg-селективного электрода в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М MgCl_2 при 30°C равен 20 мВ, а в растворе, содержащем $1,0 \cdot 10^{-3}$ М MgCl_2 и $1,0 \cdot 10^{-1}$ М KCl , 22 мВ. Вычислите, пренебрегая ионной силой.

Решение. Запишем уравнение Никольского с учетом того, что при 30°C для двухзарядного катиона коэффициент при логарифме равен 30 мВ:

$$E = \text{const} + 30 \lg(a_{\text{Mg}^{2+}} + k_{\text{Mg}, \text{K}}^{\text{пот}} a_{\text{K}^+}^2)$$

Найдем величину const по данным задачи при отсутствии в растворе посторонних ионов:

$$20 = \text{const} + 30 \lg 0,001 \quad \text{const} = 110 \text{ мВ}$$

Находим $k_{\text{Mg}, \text{K}}^{\text{пот}}$, по значению потенциала в растворе, содержащем ионы Mg^{2+} и K^+ :

$$22 = 110 + 30 \lg(1,0 \cdot 10^{-3} + k_{\text{Mg}, \text{K}}^{\text{пот}} \cdot 0,1^2) \quad k_{\text{Mg}, \text{K}}^{\text{пот}} = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

Пример 10. Потенциал F-селективного электрода, погруженного в 25,0 мл пробы (25°C), изменился от 105 до 80 мВ при добавлении 1,00 мл $5,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF . Сколько миллиграммов фтора содержится в пробе, если известно, что крутизна электродной функции на 3 мВ ниже теоретической. Мол. масса F — 19,0.

Решение. При использовании метода добавок содержание определяемого компонента с учетом разбавления рассчитывают по формуле

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_x + V_{\text{ст}}} \left(10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_{\text{ст}}} \right)^{-1},$$

где $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора; V_x — объем пробы; $\Delta E = E_2 - E_1$ (E_1 — потенциал электрода до введения добавки, E_2 — потенциал электрода после введения добавки); S — крутизна электродной функции.

По условию задачи крутизна электродной функции F-селективного электрода на 3 мВ ниже теоретической, то есть при 25°C составляет 56 мВ:

$$c_x = 0,05 \frac{1}{26} \left(10^{25/56} - \frac{25}{26} \right)^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$m_F = 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 19 \cdot 25 = 0,50 \text{ мг}$$

Тот же результат можно получить, решив систему из двух уравнений:

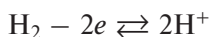
$$105 = \text{const} - 56 \lg c_x$$

$$80 = \text{const} - 56 \lg \left(c_x + \frac{1 \cdot 0,05}{26} \right)$$

$$c_x = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ М} \quad \text{и} \quad m_F = 0,50 \text{ мг}$$

Пример 11. Для определения K_b амина RNH_2 измерили ЭДС ячейки $\text{H}_2(1 \text{ атм}), \text{Pt} \mid \text{RNH}_2(5,4 \cdot 10^{-2} \text{ М}), \text{RNH}_3\text{Cl}(7,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}) \parallel \text{СВЭ}$. При 25°C ЭДС равна 0,481 В. Рассчитайте величину константы основности амина.

Решение. Вспомним, что $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$. В данном случае катод СВЭ, следовательно, $E_{\text{к}} = 0,00 \text{ В}$, а $E_{\text{а}} = -0,481 \text{ В}$. На аноде протекает реакция:



Запишем уравнение Нернста:

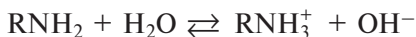
$$E_{\text{а}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = 0,00 - 0,059 \text{ рН}$$

По условию задачи:

$$-0,481 = -0,059 \text{ рН}$$

следовательно, в исследуемом растворе рН 8,15 и рОН 5,85.

Запишем уравнение кислотно-основной реакции с участием RNH_2 :



и выражение для константы его основности:

$$K_b = [\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]/[\text{RNH}_2]$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \text{р}K_b &= \text{рОН} - \lg[\text{RNH}_3^+]/[\text{RNH}_2] = 5,85 - \lg(0,0750/0,0540) = \\ &= 5,85 - 0,14 = 5,71 \end{aligned}$$

следовательно,

$$K_b = 1,95 \cdot 10^{-6}$$

Пример 12. ЭДС гальванического элемента $\text{H}_2(1 \text{ атм}), \text{Pt} \mid \text{НА}(0,150 \text{ М}), \text{NaA}(0,250 \text{ М}) \parallel \text{СВЭ}$ равна $-0,310$. Рассчитайте величину $K_{\text{а,НА}}$.

Решение. Для реакции, протекающей на аноде, $\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$, запишем уравнение Нернста:

$$E_a = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = 0,00 - 0,059 \text{ pH}$$

По условию задачи $E = -0,310 \text{ В}$, следовательно,

$$0,059 \text{ pH} = 0,310 \quad \text{и} \quad \text{pH } 5,25$$

Поскольку $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$, то

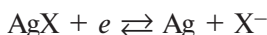
$$\text{p}K_a = \text{pH} - \lg [\text{A}^-]/[\text{HA}] = 5,25 - \lg (0,250/0,150) = 5,03 \quad \text{и} \quad K_a = 9,35 \cdot 10^{-6}$$

Пример 13. ЭДС гальванического элемента $\text{H}_2(1 \text{ атм}), \text{Pt} \mid \text{H}^+(a = 1 \text{ М}) \parallel \text{HX}(1,0 \cdot 10^{-1} \text{ М}), \text{AgX}(\text{нас.}) \mid \text{Ag}$ равна $0,281 \text{ В}$ при 25°C . Рассчитайте величину $K_{\text{S, AgX}}^0$.

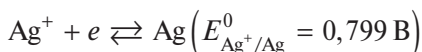
Решение. Интересующая нас реакция протекает на катоде, поэтому прежде всего рассчитаем потенциал катода:

$$0,281 = E_{\text{к}} - E_a = E_{\text{к}} - 0,00 \quad E_{\text{к}} = 0,281 \text{ В}$$

Реакция на катоде



представляет собой сочетание полуреакции



и реакции образования AgX :



константу равновесия которой $K_{\text{S, AgX}}^0$ и нужно рассчитать. Записываем уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = 0,799 + 0,059 \lg \frac{K_{\text{S}}^0}{a_{\text{X}^-}} = \\ &= 0,799 + 0,059 \lg \frac{K_{\text{S}}^0}{[\text{X}^-] \gamma_{\text{X}^-}} \end{aligned}$$

Рассчитаем ионную силу раствора $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, в который погружен катод:

$$I = 1/2(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1 \text{ М}$$

Коэффициент активности однозарядного иона X^- при $I = 0,1 \text{ М}$ равен $0,81$ (см. табл. V в Приложении). Находим величину K_{S}^0 для AgX :

$$\begin{aligned} (E_{\text{к}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0)/0,059 &= \lg \frac{K_{\text{S}}^0}{[\text{X}^-] \gamma_{\text{X}^-}} \\ (0,281 - 0,799)/0,059 &= \lg K_{\text{S}}^0/(0,1 \cdot 0,81) \end{aligned}$$

$$\lg K_S^0 = -9,86 \text{ и } K_{S, \text{AgX}}^0 = 1,39 \cdot 10^{-10}$$

Пример 14. ЭДС гальванического элемента СВЭ || $\text{HgL}_2(2,5 \cdot 10^{-3}\text{М})$, $\text{NaL}(5,0 \cdot 10^{-2}\text{М})$ | Hg при 25 °С равна 0,605 В. Рассчитайте величину β_2 для комплекса HgL_2 ($E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,850 \text{ В}$).

Решение. Для полуреакции $\text{HgL}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{L}$, протекающей на катоде, запишем уравнение Нернста:

$$E_{\text{к}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{\beta_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{L}]^2} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{HgL}_2]$$

Потенциал катода по условию задачи равен 0,605 В, поэтому:

$$0,605 = 0,85 - 0,0295(\lg \beta_2) - 0,0295 \lg (0,05)^2 + 0,0295 \lg (2,5 \cdot 10^{-3})$$

Следовательно,

$$0,0295 \cdot \lg \beta_2 = 0,245 + 0,075 - 0,075$$

$$\lg \beta_2 = 0,245/0,0295 = 8,44 \quad \beta_2 = 2,75 \cdot 10^8$$

Задачи

1. Рассчитайте потенциал серебряного электрода в растворе с активностью иодид-ионов, равной единице, и насыщенном AgI . Анодом или катодом является этот электрод в гальваническом элементе в паре с НКЭ? $K_S^0 = 8,3 \cdot 10^{-17}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$, $E_{\text{НКЭ}} = 0,242 \text{ В}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{С}$.

Ответ: $-0,392 \text{ В}$, анод.

2. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода ($\text{const} = 0,350 \text{ В}$) в растворе с рН 5,0 относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. **Ответ:** $-0,167 \text{ В}$.

3. Рассчитайте потенциал медного электрода в растворе, насыщенном CuA_2 и содержащем $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М NaA}$; $K_S^0 = 1,7 \cdot 10^{-16}$. **Ответ:** $-0,01 \text{ В}$.

4. Рассчитайте теоретический потенциал платинового электрода в растворе, содержащем 0,2 М Fe(III) и 0,1 М Fe(II) : а) относительно СВЭ; б) относительно НКЭ. Коэффициенты активности примите равными единице, $t = 25 \text{ }^\circ\text{С}$, $E_{\text{НКЭ}} = 0,242 \text{ В}$ относительно СВЭ. **Ответ:** а) 0,788 В; б) 0,546 В.

5. ЭДС гальванического элемента НКЭ || $\text{SCN}^-(\text{X, М})$, $\text{CuSCN}(\text{нас.})$ | Cu при 25 °С равна 0,076 В. Напишите уравнение, связывающее величину ЭДС и pSCN , и рассчитайте pSCN . **Ответ:** 10,81.

6. Потенциал платинового электрода в растворе, содержащем VO^{2+} , VO_2^+ и $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М HCl}$, равен 0,640 В относительно НКЭ. Рассчитайте соотношение $[\text{VO}_2^+]/[\text{VO}^{2+}]$; $E_{\text{НКЭ}} = 0,242 \text{ В}$. **Ответ:** 100 : 1.

7. Сколько процентов Cd(II) останется в растворе в виде $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ по окончании электролиза при $-0,880$ В (относительно СВЭ), если исходная концентрация Cd(II) $1,0 \cdot 10^{-2}$ М, а концентрация NH_3 1 М? *Ответ:* $2,0 \cdot 10^{-6}\%$.

8. При каком потенциале катода (отн. НКЭ) концентрация HgBr_4^{2-} понизится до $1,0 \cdot 10^{-6}$ М, если до начала электролиза раствор содержал 0,01 М Hg^{2+} и 0,25 М KBr ? $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,854$ В, $E_{\text{НКЭ}} = 0,242$ В, $t = 25$ °С, $\beta_4 = 4,4 \cdot 10^{21}$. *Ответ:* $-0,132$ В.

9. При каком потенциале платинового катода (отн. НКЭ) можно выделить 99,9% никеля из раствора, содержащего 0,01 М Ni^{2+} и 1 М KCN ? $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$ В, $\beta_4 = 1,0 \cdot 10^{22}$, $E_{\text{НКЭ}} = 0,242$ В, $t = 25$ °С. *Ответ:* $-1,29$ В.

10. Потенциал стеклянного электрода в буферном растворе с pH 4,00 равен 0,209 В при 25 °С. В растворах с неизвестными pH потенциал равен: а) 0,301 В; б) 0,070 В. Каков pH растворов а и б? *Ответ:* а) 2,44; б) 6,36.

11. ЭДС гальванического элемента H_2 (1 атм), $\text{Pt} \mid \text{HA}(0,150 \text{ М}), \text{NaA}(0,250 \text{ М}) \parallel \text{СВЭ}$ при 20 °С равна 0,310 В. Рассчитайте величину $K_{\text{а,НА}}$. *Ответ:* $7,62 \cdot 10^{-6}$.

12. ЭДС ячейки из свинцового анода в $2,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе KBr с pH 8,00, насыщенном PbOHBr , и СВЭ равна 0,303 В. Схематически изобразите ячейку и рассчитайте K_S (PbOHBr). *Ответ:* $1,99 \cdot 10^{-15}$.

13. ЭДС гальванического элемента $\text{Zn} \mid \text{ZnX}_4^{2-}$ ($6,0 \cdot 10^{-2}$ М), X^- ($1,5 \cdot 10^{-1}$ М) $\parallel \text{СВЭ}$ равна 1,072 В. Рассчитайте β_4 (ZnX_4^{2-}), приняв температуру равной 25 °С, а коэффициенты активности равными единице. *Ответ:* $4,6 \cdot 10^{12}$.

14. Для гальванического элемента $\text{Ag} \mid \text{AgBr}(\text{нас}), \text{Br}^- (0,01 \text{ М}, \gamma = 0,91) \parallel \text{Cl}^- (2,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}, \gamma = 0,96), \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ напишите уравнения полуреакций на катоде и аноде, уравнение суммарной реакции и рассчитайте ЭДС при 25 °С. $E_{\text{AgBr/Ag}}^0 = 0,07$ В, $E_{\text{AgCl/Ag}}^0 = 0,222$ В. *Ответ:* 0,192 В.

15. ЭДС гальванического элемента из Cu -анода в растворе, содержащем 0,04 М CuX^- и 0,1 М Na_3X , и Cu -катода в растворе, содержащем 0,01 М Cu^{2+} , равна 0,369 В. Напишите схему ячейки и рассчитайте β_{CuX^-} , приняв $I = 0$. $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337$ В, $t = 25$ °С. *Ответ:* $1,35 \cdot 10^{12}$.

16. ЭДС гальванического элемента из Pb -анода в растворе, содержащем 0,01 М CrO_4^{2-} и насыщенном PbCrO_4 , и Pb -катода в растворе, содержащем 0,01 М Pb^{2+} , равна 0,288 В. Напишите схему ячейки и рассчитайте

тайте K_S (PbCrO_4), приняв $I = 0$. $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126$ В, $t = 25$ °С. *Ответ:* $1,73 \cdot 10^{-14}$.

17. ЭДС гальванического элемента из Ag-катода в растворе с неизвестной концентрацией CrO_4^{2-} , насыщенном Ag_2CrO_4 , и НКЭ при 25 °С равна 0,402 В. Напишите схему ячейки и уравнение, связывающее ЭДС и pCrO_4 , рассчитайте pCrO_4 . $E_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}}^0 = 0,45$ В, $E_{\text{НКЭ}} = 0,242$ В. *Ответ:* 6,58.

18. В 50,0 мл раствора, содержащего следы Pb(II), погрузили свинец-селективный электрод, потенциал которого равен $-0,471$ В (НКЭ). После добавки 5,0 мл 0,0200 М раствора Pb(II) потенциал стал $-0,449$ В. Какова концентрация (М) свинца в растворе? *Ответ:* $4,08 \cdot 10^{-4}$ М.

19. Из приведенных данных рассчитайте активность ионов кальция в растворе 3 (25 °С).

Раствор	c_{CaCl_2} , М	c_{NaCl} , М	E , В	I	γ
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—	0,060	0,030	Ca^{2+} 0,50
2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,054	0,016	Na^+ 0,88 Ca^{2+} 0,54
3	?	$2,0 \cdot 10^{-2}$ (активность)	0,100		—

Ответ: $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1020$ М.

20. Потенциал нитрат-селективного электрода в 0,001 М KNO_3 при 25 °С равен 30 мВ, а в растворе, содержащем 0,001 М KNO_3 и 0,01 М K_2SO_4 , — 22 мВ. Вычислите $k_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}}^{\text{пот}}$, пренебрегая ионной силой. *Ответ:* 0,004.

21. Потенциал F-селективного электрода в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF при 25 °С равен 100 мВ, а в растворе, содержащем $1,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF и $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Na_2SiO_3 , — 93 мВ. Вычислите $k_{\text{F}^-, \text{SiO}_3^{2-}}^{\text{пот}}$, приняв $I = 0$. *Ответ:* 0,031.

22. В растворе (25,0 мл) с неизвестным содержанием ионов меди потенциал Cu-селективного электрода при 25 °С равен 190 мВ. После добавки 0,50 мл 0,1500 М раствора Cu^{2+} он вырос до 205 мВ. Известно, что крутизна электродной функции электрода на 3 мВ ниже теоретической. Сколько мг Cu содержится в растворе? Мол. масса Cu — 63,55. *Ответ:* 1,74 мг.

23. Для определения F^- в зубной пасте из навески 0,2000 г фтор извлекли 50,00 мл 1 М KNO_3 и разбавили водой до 100,0 мл. При 25 °С потенциал F-селективного электрода, погруженного в 25,00 мл этого раствора, равен $-155,3$ мВ. После добавки 0,10 мл раствора, содержащего 0,5 мг/мл F^- , потенциал электрода стал равен $-176,2$ мВ. Рассчитайте массовую долю (%) фтора. *Ответ:* 0,08%.

Вопросы

1. Что такое равновесный потенциал?
2. Для каких окислительно-восстановительных систем применимо уравнение Нернста?
3. В каком режиме должна работать электрохимическая ячейка при измерении равновесного потенциала?
4. Укажите знаки электродов в гальваническом элементе и напишите уравнение для ЭДС гальванического элемента.
5. Опишите принцип работы хлоридсеребряного и насыщенного каломельного электродов сравнения.
6. Какие индикаторные электроды используют в прямой потенциометрии?
7. Каковы отличия металлических индикаторных электродов I рода от мембранных электродов? Назовите металлы, пригодные для изготовления индикаторных электродов.
8. Что такое потенциал жидкостного соединения? Почему его важно свести к минимуму при прямых потенциометрических измерениях? Как это можно сделать?
9. Для приведенных ниже жидкостных границ: а) $0,01 \text{ M HCl} \mid 0,1 \text{ M HCl}$; б) $0,1 \text{ M KCl} \mid 0,1 \text{ M HCl}$; в) $0,1 \text{ M HCl} \mid 0,05 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ укажите направление движения ионов и заряды по обе стороны границы.
10. Почему величина потенциала жидкостного соединения не так существенна в случае потенциометрического титрования?
11. Как устроен мембранный (ионоселективный) электрод?
12. Что означает термин «полупроницаемая мембрана»?
13. Какие типы мембран применяют для изготовления ионоселективных электродов?
14. Что такое электродноактивное вещество? Приведите примеры.
15. Как объяснить электрическую проводимость кристаллических, жидких и стеклянных мембран?
16. Какие характеристики ионоселективного электрода входят в уравнение Никольского? Есть ли какие-то различия в записях этого уравнения для электрода, селективного к катионам, и электрода, селективного к анионам?
17. Что означает термин «электродная функция»? Что такое крутизна электродной функции и от чего она зависит? Поясните графически на примере Са- и F-селективных электродов.

18. Что такое потенциометрический коэффициент селективности? Что он характеризует?
19. Какие методы оценки коэффициентов селективности известны? Почему чаще используют метод смешанных растворов?
20. Будет ли электрод с мембраной из LaF_3 реагировать на ионы лантана так же, как и на фторид-ионы? Почему?
21. Почему фторид-селективный электрод выполняет фторидную функцию в ограниченном интервале pH? Ответ поясните уравнениями реакций.
22. Почему pH-чувствительной является только хорошо вымоченная стеклянная мембрана?
23. Почему результаты измерения pH в сильнощелочных растворах занижены? Для создания каких электродов использовали этот факт?
24. Почему стеклянный электрод дает неправильные результаты при измерении pH в сильноокислых растворах? Какой электрод можно использовать в этой ситуации вместо стеклянного?
25. Что такое потенциал асимметрии? Каковы возможные причины его возникновения? Как его можно устранить?
26. Назовите индикаторные электроды для потенциометрического титрования с использованием реакций: а) кислотно-основных; б) окислительно-восстановительных; в) осадительных.
27. Какими способами можно найти конечную точку потенциометрического титрования?
28. В каких случаях целесообразно использовать метод Грана? В чем его суть?

8.2. Кулонометрические методы

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного либо на электропревращение (окисление или восстановление) определяемого электроактивного вещества, либо на электрогенерацию кулонометрического титранта для титрования определяемого вещества. В первом случае имеем дело с прямой кулонометрией, во втором — с кулонометрическим титрованием.

Связь между количеством затраченного электричества и массой определяемого вещества выражается формулой объединенных законов Фарадея:

$$m = \frac{QM\eta}{nF}, \quad (8.4)$$

где m — масса определяемого вещества, г; Q — количество электричества, Кл, равное произведению силы тока I (А) и времени электролиза t (с); M — молярная масса; n — число электронов; F — постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль, η — эффективность тока (отношение теоретического значения количества электричества к затраченному на электропревращение определяемого вещества), или выход по току (отношение экспериментально найденной массы вещества, выделенного в процессе электролиза к теоретически рассчитанной по закону Фарадея). Выход по току может быть менее 100% из-за протекания побочных процессов (разложение растворителя — воды, реакций с участием примесей или материала электрода).

По этой формуле кроме массы определяемого вещества можно рассчитать и другие величины. Так, если известны n и m , можно рассчитать молярную массу вещества, если число электронов неизвестно, можно рассчитать молярную массу эквивалента (M/n), что часто полезно для характеристики органических соединений.

Пример 1. Навеску цинковой руды массой 1,2500 г растворили в кислоте и за 10 мин при силе тока 1000 мА выделили цинк на электроде. Приняв выход по току равным 100%, рассчитайте массу выделенного цинка и массовую долю (%) оксида цинка в руде.

Решение. В процессе электролиза на катоде протекает реакция восстановления ионов цинка:



Для того чтобы рассчитать количество затраченного на восстановление цинка электричества, необходимо время электролиза (10 мин) выразить в секундах, а силу тока (1000 мА) — в амперах, поскольку количество электричества выражается в кулонах. Итак, на восстановление ионов Zn(II) затрачено:

$$Q = 1 \text{ А} \cdot 600 \text{ с} = 600 \text{ Кл}$$

Находим массу цинка, выделившегося на электроде:

$$m = \frac{QM}{nF} = \frac{600 \cdot 65,37}{2 \cdot 96500} = 0,2032 \text{ г}$$

Следовательно,

$$m_{\text{ZnO}} = \frac{0,2032 \cdot 81,38}{65,37} = 0,2530 \text{ г}$$

и руда содержит:

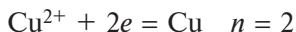
$$\omega_{\text{ZnO}}, \% = \frac{0,2530}{1,2500} \cdot 100 = 20,24$$

Пример 2. Навеску сплава массой 0,7235 г растворили в азотной кислоте и через полученный раствор в течение 22,0 мин пропускали ток силой 0,180 А, в результате чего на катоде выделилась медь. Определите массовую долю (%) меди в сплаве, если выход по току составил 80,0%. Мол. масса Cu — 63,55.

Решение. Реакция растворения сплава:



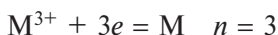
Реакция восстановления ионов меди на катоде:



$$\omega_{\text{Cu}, \%} = I \cdot t \cdot M \cdot \eta / n \cdot F \cdot p = \\ = (0,180 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot 1320 \text{ с} \cdot 63,55 \cdot 0,80 / 2 \cdot 96500 \cdot 0,7235) \cdot 100 = 8,65$$

Пример 3. При электролизе раствора, содержащего ионы М(III), при силе тока 1,0 А за 35 мин на катоде выделено 0,3772 г металла. Приняв выход по току равным 100%, определите, какой это металл.

Решение. В условиях задачи есть все данные для определения атомной массы металла (М), выделенного на электроде. Реакция восстановления ионов металла на катоде:



$$M = \frac{nmF}{It} = \frac{3 \cdot 0,3772 \cdot 96500}{1,0 \cdot (35 \cdot 60)} = 51,99 \text{ г/моль}$$

Следовательно, это хром.

Пример 4. При определении содержания Fe(III) в пробе сточной воды его восстановили до Fe(II) на платиновом катоде. За время электролиза в водородно-кислородном кулометре выделилось 8,40 мл газа (н. у.). Найдите концентрацию Fe(III) в пробе воды (мг/л), если объем пробы 100,0 мл. Мол. масса Fe — 55,85.

Решение. Реакция восстановления Fe(III) на платиновом катоде:



Реакции на катоде и аноде кулометра:



Следовательно, на выделение 3 моль газов (суммарно) расходуется 4 моль электронов и затрачивается $4 \cdot 96500$ Кл электричества.

Таким образом, при прохождении 1 Кл электричества должен выделяться объем газа, равный:

$$V = 3 \cdot 22400 / 4 \cdot 96500 = 0,174 \text{ мл}$$

Согласно условию, на восстановление Fe(III) будет затрачено:

$$Q = 8,40 \text{ мл}/0,174 \text{ мл/Кл} = 48,28 \text{ Кл}$$

В 100,0 мл пробы воды содержалось Fe(III):

$$m_{\text{Fe}} = 48,28 \cdot 55,85/1 \cdot 96500 = 0,0280 \text{ г} = 28 \text{ мг}$$

$$c_{\text{Fe}}, \text{ мг/л} = 28 \cdot 1000/100 = 280$$

Пример 5. Навеску 0,1221 г сплава растворили в кислоте и свинец в виде PbO₂ количественно выделили на аноде, затратив на это 3,8 мин при силе тока 0,15 А. Выход по току составил 90,0%. Рассчитайте массовую долю (%) Pb в сплаве.

Решение. Учитывая, что выход по току менее 100%, находим массу свинца (г) в растворе:

$$m = \frac{QM\eta}{nF} = \frac{0,15 \cdot (3,8 \cdot 60) \cdot 207,2 \cdot 0,9}{2 \cdot 96500} = 0,0330 \text{ г}$$

$$\text{В сплаве содержится: } \omega_{\text{Pb}}, \% = \frac{0,0330}{0,1221} \cdot 100 = 20,38$$

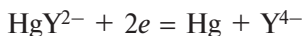
Титрант для кулонометрического титрования получают в результате электрохимической реакции на генераторном электроде при окислении или восстановлении вспомогательного реагента в ячейке для титрования. Для обеспечения 100% выхода по току необходим большой избыток вспомогательного реагента. Иногда титрант генерируют из растворителя или из материала генераторного электрода. Например, при электролизе воды можно получить OH⁻ или H₃O⁺ для кислотно-основного титрования, а из серебряного анода — ионы Ag⁺ для осадительного кулонометрического титрования. В таких случаях 100% выход по току обеспечен условиями генерации титранта.

Электрогенерированный титрант сразу вступает в реакцию с определяемым веществом, и если реакция протекает количественно, стехиометрия ее известна и есть возможность зафиксировать конец титрования, то по количеству электричества, затраченного на генерацию титранта, можно рассчитать массу определяемого вещества.

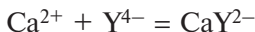
Непременное условие получения правильных результатов при расчете — учет стехиометрии реакции получения титранта и стехиометрии химической реакции его взаимодействия с определяемым веществом.

Пример 6. Для определения кальция в воде к 25,00 мл пробы добавили избыток HgY²⁻ и оттитровали кальций электрогенерированными на ртутном катоде ионами Y⁴⁻, затратив на титрование 2 мин 56 с при силе тока 20,1 мА. Каково содержание карбоната кальция в воде (мг/л), если выход по току составил 100%? Мол. масса CaCO₃ — 100 г/моль.

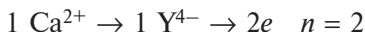
Решение. Запишем уравнение реакции генерации титранта на катоде:



и уравнение реакции титрования Ca^{2+}



Из этих уравнений реакций следует:



$$m_{\text{CaCO}_3} = 20,1 \text{ мА} \cdot 176 \text{ с} \cdot 100 / (2 \cdot 96500) = 1,833 \text{ мг}$$

$$c_{\text{CaCO}_3} = 1,833 \cdot 1000 / 25 = 73,32 \text{ мг/л}$$

Пример 7. Ионы Ca(II) титруют ЭДТА, электрогенерированной из HgY^{2-} . На титрование 40,0 мкг Ca(II) затрачено 70 с при силе тока 3 мА. Рассчитайте выход по току.

Решение. Уравнения реакций генерации титранта и титрования приведены в предыдущем примере. При 100% выходе по току масса Ca(II) должна быть:

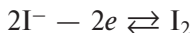
$$m_{\text{теор}} = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 70 \cdot 40,08 / (2 \cdot 96500) = 43,6 \text{ мкг}$$

По условию раствор содержал 40,0 мкг Ca(II) , поэтому выход по току составляет:

$$\eta, \% = \frac{40,0}{43,6} \cdot 100 = 91,7$$

Пример 8. Навеску пробы 6,4000 г растворили, восстановили As(V) до As(III) и после удаления избытка восстановителя оттитровали As(III) электрогенерированным I_2 . На титрование затрачено 15 мин 12 с при силе тока 96,3 мА. Рассчитайте массовую долю (%) As_2O_3 в пробе. Мол. масса As_2O_3 — 197,84.

Решение. Запишем уравнение реакции генерации I_2 окислением KI на платиновом аноде кулонометрической ячейки:



и уравнение реакции титрования As(III) :



Из этих уравнений реакций следует: $1 \text{ As(III)} \rightarrow 1 \text{ I}_2 \rightarrow 2e$.

С учетом стехиометрии As_2O_3 общее число электронов $n = 2 \cdot 2 = 4$.

Следовательно, в пробе содержится:

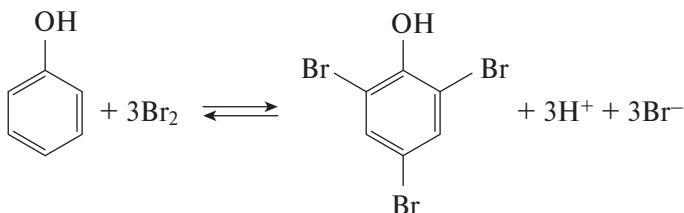
$$m_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{96,3 \cdot 10 - 3 \cdot (15 \cdot 60 + 12) \cdot 197,84}{4 \cdot 96500} = 0,0450 \text{ г}$$

или

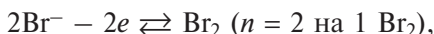
$$\omega_{\text{As}_2\text{O}_3}, \% = \frac{0,0450 \cdot 100}{6,4000} = 0,70$$

Пример 9. Для определения содержания фенола в очищенных промышленных стоках часто используют кулонометрическое титрование по реакции бромирования. Для выполнения определения 100,0 мл пробы подкислили до pH 4,00, ввели избыток KBr и оттитровали фенол электрогенерированным на платиновом аноде Br_2 . При силе тока 0,0515 А на титрование затрачено 7 мин 35 с. Рассчитайте содержание (мкг/мл) фенола в сточной воде, полагая ее плотность равной 1,0 г/мл. Мол. масса фенола — 94,0.

Решение. При взаимодействии фенола с Br_2 образуется трибромфенол:



Записав уравнение реакции генерации Br_2 из KBr на платиновом аноде:



видим, что $1\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 3\text{Br}_2$, следовательно, общее число электронов $n = 6$.

Следовательно, в 100,0 мл пробы содержится:

$$m_{\text{фенол}} = \frac{0,0515 \cdot (7 \cdot 60 + 35) \cdot 94,0}{6 \cdot 96500} = 0,0038 \text{ г},$$

т. е. сточная вода содержит 38 мкг/мл фенола.

Пример 10. Для определения содержания алюминия 0,5374 г сплава растворили и осадили алюминий в виде 8-гидроксихинолината. Осадок отфильтровали и растворили в 100,0 мл HCl. В ячейку, содержащую 50,0 мл 0,2 М KBr, поместили 50,0 мкл полученного раствора и 8-гидроксихинолин оттитровали электрогенерированным Br_2 . Какова массовая доля (%) алюминия в сплаве, если на титрование затрачено 2 мин при силе тока 10,2 мА? Выход по току примите равным 100%. Мол. масса Al — 27,0.

Решение. Этот пример иллюстрирует возможность косвенного кулонометрического титрования ионов металлов (Mg, Al, In), способных реагировать с 8-гидроксихинолином с образованием устойчивых малорастворимых соединений. Запишем уравнения реакций:

осаждения 8-гидроксихинолината Al(III):



титрования бромом получившегося при растворении осадка 8-гидрокси-хинолина:



и генерации Br_2 из KBr :



С учетом стехиометрии реакций (8.5)—(8.7) найдем число электронов:

$$n = 3 \cdot 2 \cdot 2 = 12$$

Рассчитаем массу алюминия, содержащегося в 100,0 мл раствора 8-оксихинолината алюминия(III):

$$m_{\text{Al}} = \frac{10,2 \cdot 10 - 3 \cdot (2 \cdot 60) \cdot 27,0 \cdot 100}{12 \cdot 96500 \cdot 0,5} = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Следовательно, в анализируемом сплаве содержится:

$$\omega_{\text{Al}}, \% = 5,7 \cdot 10^{-3} \cdot 100 / 0,5374 = 1,06$$

Задачи

1. На кулонометрическое титрование 4,80 мг тиосульфата электрогенерированным из KI иодом затратили 3 мин 12 с при силе тока 25,0 мА. Рассчитайте выход по току (%). Мол. масса S_2O_3 — 112,0. Напишите реакции генерации титранта и титрования. *Ответ:* 86,2%.

2. Для кулонометрического определения сероводорода (H_2S) в сточной воде к 25,00 мл пробы прибавили 3 г KI и на титрование затратили 7 мин 15 с при силе тока 15,4 мА. Напишите уравнения реакций генерации титранта и титрования. Какова концентрация H_2S (мг/л) в пробе сточной воды? Мол. масса H_2S — 34,08. *Ответ:* 47,3 мг/л.

3. При титровании органического вещества L электрогенерированными из ртутного анода ионами Hg(II) образуется комплекс HgL_2 . Вычислите концентрацию L в растворе пробы, если на титрование 10,00 мл раствора затратили 100 с при силе тока 10,0 мА. Напишите уравнения реакций генерации титранта и титрования. *Ответ:* $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

4. Навеску пробы массой 0,3150 г растворили в метаноле и на ртутном катоде восстановили нитробензол до фенилгидроксиламина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$), затратив 40,04 Кл электричества. Рассчитайте массовую долю (%) нитробензола в пробе. Мол. масса $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ — 123,12. *Ответ:* 4,05%.

5. Металлическую медь (мол. масса — 63,54, $\rho = 8,96 \text{ г/см}^3$) электролизом выделяют на электроде с площадью поверхности $2,5 \text{ см}^2$. Сколько времени потребуется для получения слоя меди толщиной 0,01 мм? *Ответ:* 136 с.

6. На восстановление хинона (Q) в 25,0 мл раствора при постоянном потенциале электрода по реакции $Q + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Q$ затрачено 321 Кл. Какова концентрация хинона (M)? *Ответ:* 0,0829 M.

7. Навеску FeS_2 массой 1,2350 г с примесью PbS растворили в 2 M HNO_3 и на количественное окисление Pb(II) на аноде затратили 3 мин 30 с при силе тока 0,400 А. Напишите уравнения реакций, рассчитайте массу свинца и массовую долю (%) PbS в пробе. Мол. масса: PbS — 239,26; Pb — 207,19. *Ответ:* 8,43%.

8. Навеску сплава массой 0,7235 г растворили и через полученный раствор в течение 22 мин пропускали ток силой 0,180 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Какова массовая доля (%) меди в сплаве, если выход по току 80,0%. Мол. масса Cu — 63,55. *Ответ:* 8,65%.

9. Рассчитайте количество электричества, необходимое для получения 1,0 г $(NH_4)_2S_2O_8$ по реакции окисления $(NH_4)_2SO_4$. Выход по току 75%. Мол. масса $(NH_4)_2S_2O_8$ — 228,22. *Ответ:* 1128 Кл.

10. На титрование 8,10 мг I^- электрогенерированными MnO_4^{2-} -ионами затрачено 5 мин при силе тока 25,0 мА. Рассчитайте выход по току. *Ответ:* 82,2%.

11. Через последовательно соединенные медный и серебряный кулонометры пропустили 1 Кл электричества. Какого металла выделится больше и во сколько раз? *Ответ:* серебра, в 3,4 раза.

12. При кулонометрическом определении висмута при постоянном потенциале ртутного электрода за время электролиза в водородно-кислородном кулонометре образовалось 24,12 мл газа (н. у.). Рассчитайте теоретический объем газа, выделяющегося при пропускании 1 Кл электричества. Сколько грамм висмута выделено из раствора? *Ответ:* 0,1000 г.

13. На титрование I_2 , выделившегося в течение 2 ч в иодном кулонометре, потребовалось 25,20 мл 0,0800 M $Na_2S_2O_3$. Какова была сила тока при проведении эксперимента? *Ответ:* 0,027 А.

14. Количество электричества, затраченное на полное восстановление пикриновой кислоты $C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \rightarrow C_6H_2(OH)(NH_2)_3$, определили, оттитровав I_2 , выделившийся за это время в иодном кулонометре. На титрование потребовалось 21,15 мл 0,0200 M раствора $Na_2S_2O_3$. Сколько миллиграмм пикриновой кислоты было в растворе? *Ответ:* 5,38 мг.

15. Пиридин в растворе пробы оттитровывали электрогенерированными H_3O^+ -ионами, затратив 10 мин при силе тока 50,0 мА до достижения конечной точки. Сколько миллиграмм пиридина в растворе? *Ответ:* 24,5 мг.

16. Для кулонометрического определения SO_2 в пробе воздуха в ячейке генерируют со 100% выходом по току I_2 . После пропускания воздуха в течение 10 мин со скоростью 5 л/мин на титрование затрачено 10 мин при силе тока 1,40 мА. Каково содержание (мкг/мл) SO_2 в пробе воздуха? *Ответ:* $5,6 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

17. На титрование 25,00 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ электрогенерированными из Fe(III) ионами Fe(II) затрачено 1800 с при силе тока 200 мА. Рассчитайте концентрацию (М) раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. *Ответ:* 0,0249 М.

18. Рассчитайте, сколько мкг хрома соответствует 1 микрокулону электричества при титровании $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ электрогенерированными ионами Fe(II) . *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-4}$ мкг.

19. Магний(II) из анализируемого раствора осадили 8-гидроксихинолином, осадок растворили в HCl и разбавили водой в мерной колбе на 50,0 мл. Аликвоту 10,00 мл внесли в ячейку для титрования, содержащую 50 мл 0,2 М NaBr , и 8-гидроксихинолин оттитровывали электрогенерированным Br_2 , затратив 2 мин 5 с при силе тока 38,0 мА. Напишите уравнения реакций на аноде и катоде при генерации титранта, реакцию титрования и рассчитайте массу (г) магния в исходном растворе. Мол. масса Mg — 24,32. *Ответ:* $7,5 \cdot 10^{-4}$ г.

20. Алюминий(III) из анализируемого раствора осадили 8-гидроксихинолином, осадок растворили в HCl и разбавили водой в мерной колбе на 50,0 мл. Аликвоту 200 мкл внесли в ячейку для титрования, содержащую 50 мл 0,1 М NaBr , и 8-гидроксихинолин оттитровывали электрогенерированным Br_2 , затратив 3 мин 7 с при силе тока 12,53 мА. Напишите уравнения реакций на аноде и катоде при генерации титранта, реакцию титрования и рассчитайте массу (мг) алюминия в исходном растворе. Мол. масса Al — 27,0. *Ответ:* 13,7 мг.

21. Индий(III) из анализируемого раствора осадили 8-гидроксихинолином. Осадок $\text{In(OC}_9\text{H}_6\text{N)}_3$ растворили в HCl и разбавили водой в колбе на 50,0 мл. В ячейку, содержащую 50 мл 0,2 М NaBr , поместили 200,0 мкл полученного раствора и 8-гидроксихинолин оттитровывали электрогенерированным Br_2 , затратив 3 мин 7 с при силе тока 212,53 мА. Напишите уравнения реакций на аноде и катоде при генерации титранта, реакцию титрования и рассчитайте массу (мг) индия в исходном растворе. *Ответ:* 58,1 мг.

22. Навеску 0,2541 г сплава, содержащего медь, растворили в кислоте и на платиновом катоде восстановили Cu(II) . Количество электричества, затраченное на полное восстановление меди, определяли по количеству иода, выделившегося в иодном кулонометре, оттитровав его 17,25 мл 0,0500 М раствора тиосульфата натрия. Сколько % меди содержалось в сплаве? Мол. масса Cu — 63,55. *Ответ:* 10,78%.

23. Лаборант приготовил растворы фенола и 8-гидроксихинолина с концентрацией 100 мкг/мл и забыл их подписать. Аликвоту (10,00 мл) одного из растворов поместили в ячейку и кулонометрически оттитровали электрогенерированным бромом. На титрование затрачено 1 мин 17 с при силе тока 34,8 мА. Какой это был раствор? *Ответ:* раствор 8-гидроксихинолина.

24. Таблетку витамина С растворили в колбе емкостью 100,0 мл; 10,00 мл полученного раствора поместили в ячейку и оттитровали аскорбиновую кислоту электрогенерированным Br_2 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{HBr}$). Сколько аскорбиновой кислоты содержится в таблетке, если на титрование затрачено 3 мин 21 с при силе тока 70,2 мА? Мол. масса $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ — 176,14. *Ответ:* 0,1290 г.

25. В кулонометрической ячейке, содержащей 25 мл 0,2 М KI , генерировали I_2 в течение 4 мин при силе тока 10,0 мА (выход по току 100%). Затем через раствор пропустили 2 л газа, содержащего H_2S . Непрореагировавший I_2 восстановили 10,00 мл 0,0010 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а избыток последнего оттитровали I_2 , затратив на титрование 2 мин 45 с при силе тока 3,0 мА. Рассчитайте содержание (мг/м^3) H_2S в пробе. Мол. масса H_2S — 34,08, $t = 25^\circ\text{C}$. *Ответ:* 170,4 мг/м^3 .

26. Для определения белкового азота по методу Кьельдаля пробу обработали H_2SO_4 для превращения белкового азота в NH_4^+ и раствор разбавили до 100,0 мл. Аликвоту 1,00 мл поместили в ячейку, содержащую 50 мл 0,2 М KBr , установили $\text{pH} \approx 8,6$ и образовавшийся NH_3 оттитровали электрогенерированным из KBr гипобромитом. При силе тока 20,0 мА на титрование затратили 159,2 с. Сколько мг белкового азота содержит проба? *Ответ:* 15,4 мг.

27. Для определения бромного числа растительного масла (г, Br_2 , поглощаемого 100 г пробы) 1,0000 г пробы растворили в 100,0 мл CHCl_3 . Аликвоту 1,00 мл поместили в ячейку, содержащую CuBr_2 , и 5 мин генерировали Br_2 при силе тока 50,0 мА. После завершения реакции бромирования избыток Br_2 оттитровали Cu(I) , электрогенерированной из CuBr_2 , затратив при той же силе тока 100,0 с. Рассчитайте бромное число. *Ответ:* 83.

28. Хром, отложенный на одной стороне пластинки (10 см^2), растворили в кислоте, окислили до Cr(VI) . Избыток окислителя удалили, а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ оттитровали кулонометрически ионами Cu(I) , электрогенерированными из CuSO_4 . Напишите уравнения реакций. Рассчитайте массу хрома, отложенного на 1 см^2 пластинки, если на титрование затрачено 6 мин 35 с при силе тока 35,4 мА. Мол. масса Cr — 52,0. *Ответ:* 0,25 мг/см^2 .

Вопросы

1. Сформулируйте законы Фарадея. Каковы размерности величин, входящих в формулу объединенных законов Фарадея? Что можно найти, используя эту формулу?
2. В каких единицах измеряют количество электричества?
3. Как можно измерить количество электричества: а) в прямой потенциостатической кулонометрии; б) в кулонометрическом титровании?
4. Что такое кулонометр? Какие типы кулонометров известны?
5. Приведите примеры а) гравиметрических; б) газовых; в) титрационных кулонометров.
6. Какие реакции протекают на катоде и аноде водородно-кислородного кулонометра? Как вычисляют количество электричества при использовании такого кулонометра?
7. Какой из кулонометров — медный или серебряный — даст более точные результаты определения количества электричества?
8. Что такое выход по току (эффективность тока)? Что означает 100% выход по току?
9. Как можно обеспечить 100% выход по току в: а) прямой кулонометрии; б) кулонометрическом титровании?
10. Какие вещества можно определять методом прямой кулонометрии?
11. Почему прямую потенциостатическую кулонометрию используют чаще, чем прямую гальваностатическую кулонометрию?
12. Как определяют конец электрохимической реакции в прямой потенциостатической кулонометрии?
13. Как можно ускорить достижение заданной величины остаточного тока в прямой потенциостатической кулонометрии?
14. Как устроена ячейка для кулонометрического титрования? Каковы ее отличия от ячеек, используемых в: а) потенциометрии; б) полярографии?
15. Какие типы химических реакций можно использовать в кулонометрическом титровании?
16. Из чего можно получить электрогенерированный титрант? Приведите примеры. Какие проблемы, характерные для классической титриметрии, устраняются при использовании электрогенерированных титрантов?
17. Для кулонометрического титрования дайте определения следующих понятий в титриметрии: титрант, концентрация титранта, объем титранта.

18. Что такое внутренняя и внешняя генерация титранта? Какой способ используют чаще? Почему? В каких случаях необходимо прибегать к внешней генерации титранта?
19. Как можно установить конец кулонометрического титрования? Приведите примеры.
20. С какой целью проводят предварительный электролиз в методе кулонометрического титрования?
21. Для кулонометрического титрования $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CH_3COOH напишите: а) реакцию предэлектролиза; б) реакции на катоде и аноде при генерации титранта; в) реакцию титрования. Как установить конец титрования в каждом случае?
22. Можно ли проводить кулонометрические определения нескольких веществ в смеси?
23. Каковы преимущества кулонометрического титрования перед классической титриметрией?

8.3. Вольтамперометрические методы

Вольтамперометрические методы анализа основаны на расшифровке вольтамперограмм — зависимостей силы тока от внешнего наложенного напряжения в ячейке с поляризуемым микроэлектродом (индикаторный электрод) и неполяризуемым электродом с большой поверхностью (электрод сравнения). В зависимости от типа индикаторного электрода различают полярографию (капающий ртутный микроэлектрод) и вольтамперометрию (любой микроэлектрод, кроме ртутного капающего); в свою очередь вольтамперометрию подразделяют на прямую, косвенную (амперометрическое титрование) и инверсионную.

8.3.1. Классическая полярография

При использовании линейной развертки (скорость развертки 2–5 мВ/с) постоянного напряжения для поляризации индикаторного капающего ртутного электрода (РКЭ) получают так называемую классическую полярограмму. Она имеет S-образную форму и характеризуется следующими параметрами: потенциал полувысоты ($E_{1/2}$, В), предельный ток (I , мкА) или высота волны (H , мм). Наклон полярограммы зависит от числа электронов, участвующих в электродном процессе, и степени его обратимости.

В случае быстрого переноса электронов (обратимый электродный процесс) зависимость силы тока от потенциала в любой точке волны выражается уравнением:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (8.8)$$

где I и E — ток и потенциал в данной точке восходящей части полярограммы; $E_{1/2}$ — потенциал в точке при $I = 1/2 I_d$; I_d — предельный диффузионный ток.

Графическое решение этого уравнения выражается прямой в координатах $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$ и позволяет получить следующие сведения об электродном процессе:

1) более точно, чем по S -образной полярограмме, найти значение $E_{1/2}$ по отрезку, отсекаемому прямой на оси E ;

2) найти число электронов (n), участвующих в электродном процессе по величине котангенса угла наклона прямой, если известно, что электродный процесс обратим;

3) оценить обратимость электродного процесса в случае известного числа электронов сравнением экспериментальной величины котангенса с теоретической ($59/n$ мВ при 25°C) при данном числе электронов.

Графическое решение уравнения обратимой полярографической волны дано на рисунке 8.1.

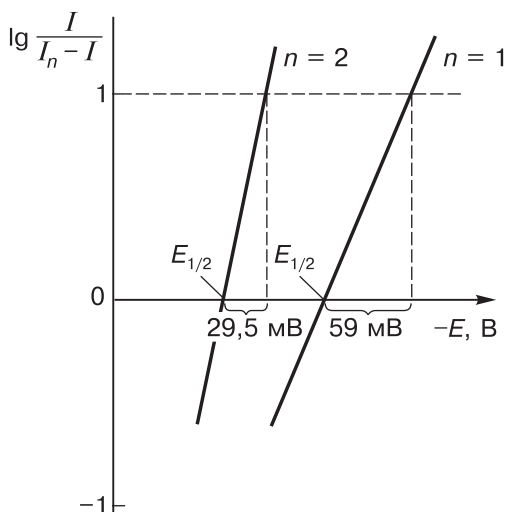


Рис. 8.1. Классическая полярограмма в координатах $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$ и ее характеристики

На основании уравнения (8.8) выведено уравнение, описывающее величину сдвига $E_{1/2}$ к более отрицательным потенциалам при обратимом восстановлении металла из комплекса:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0,059}{n} \lg \beta_m - 0,059 \frac{m}{n} \lg [L], \quad (8.9)$$

где $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (комплекс) — $E_{1/2}$ (в отсутствие L); $\lg \beta_m$ — константа устойчивости комплекса ML_m ; $[L]$ — равновесная концентрация свободного лиганда (при расчетах будем приравнивать ее общей исходной концентрации L, так как обычно $c_L \gg c_m$).

Это уравнение справедливо для случаев, когда: а) все ионы М присутствуют в виде комплексов одного типа, например, ML_m ; б) комплексы ML_m достаточно устойчивы; в) имеется довольно большой избыток свободного лиганда.

Графическое решение уравнения (8.9), данное в общем виде на рисунке 8.2, позволяет найти: 1) число координированных лигандов (m) по угловому коэффициенту ($-0,059 m/n$) прямой в координатах $E_{1/2} - \lg [L]$, если, конечно, известно число n ; 2) значение общей константы устойчивости комплекса β_m по величине $\Delta E_{1/2}$ при $[L] = 1$. Значение β_m можно получить и алгебраическим решением уравнения (8.9).

Зависимость величины предельного диффузионного тока (I_d) от концентрации деполаризатора описывается уравнением Ильковича:

$$I_d = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c, \quad (8.10)$$

где n — число электронов; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m — скорость вытекания ртути из капилляра, мг/с ; t — время жизни капли, с. Скорость вытекания ртути из капилляра и время жизни капли зависят от высоты столба ртути (H , мм) над капилляром:

$$m = k'H \quad t = K'/H$$

Величину $m^{2/3} t^{1/6}$ называют характеристикой капилляра. Ее можно использовать для пересчета величины I_d в случае вынужденной замены одного капилляра другим.

Здесь же уместно заметить, что существует критерий, позволяющий отличить диффузионный ток от других полярографических токов (кинетического, каталитического, адсорбционного). Только диффузионный

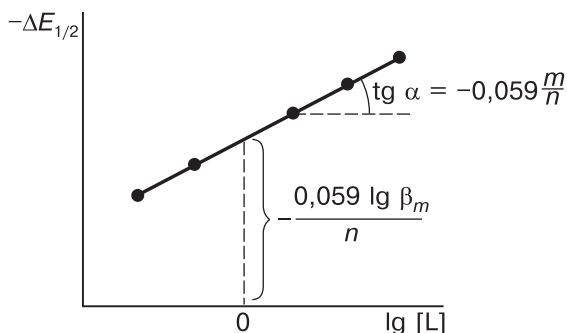


Рис. 8.2. Графическое решение уравнения (8.9)

ток линейно зависит от корня квадратного из высоты ртутного столба над капилляром:

$$I_d = kH^{1/2}$$

Из уравнения Ильковича также следует:

$$I_d/(m^{2/3}t^{1/6}c) = K_d = 605nD^{1/2} \quad (8.11)$$

Величину K_d называют константой диффузионного тока. Ее можно рассчитать из экспериментальных данных, входящих в левую часть уравнения (8.11), а также из теоретических данных в правой части того же уравнения и использовать для проверки работы прибора и ряда полезных расчетов.

В уравнении (8.10) ток выражается в мкА, концентрация деполяризатора в миллимоль/л (мМ). В отличие от уравнений (8.8) и (8.9) это уравнение справедливо и для обратимых, и для необратимых электродных процессов и его можно использовать для:

1) расчета ожидаемой величины I_d для данной концентрации деполяризатора (при известных n и D) при работе с капилляром с известной характеристикой;

2) нахождения n при прочих известных величинах по измеренному значению I_d ;

3) оценки величины D деполяризатора в данных условиях (состав и концентрация фона, температура);

4) расчета искомой концентрации деполяризатора по измеренному значению I_d при известных n и D .

Использовать классическую полярографию как безэталонный метод (расчет концентрации по уравнению Ильковича) на практике не удастся, так как обычно величины D неизвестны. Поэтому для расчета концентрации по измеренному значению I_d используют метод градуировочного графика, метод стандартов или метод добавок. Формулы, используемые для расчета концентрации в двух последних случаях, практически те же, что и в других физико-химических методах.

8.3.2. Другие разновидности полярографии

Для повышения чувствительности и селективности определения используют более совершенные разновидности полярографии: осциллографическую (с быстрой разверткой потенциала), переменного тока и дифференциальную импульсную полярографию. Эти методы обладают лучшими, чем классическая полярография, метрологическими характеристиками — разрешающей способностью (ΔE , мВ) и пределом обнаружения (c_{\min}):

Полярография	ΔE , мВ	c_{\min} , М
Классическая	100–200	$n \cdot 10^{-5}$
Осциллографическая	50	$n \cdot 10^{-6}$
Переменно-токовая	50	$n \cdot 10^{-7}$
Дифференциальная импульсная	50	$n \cdot 10^{-8}$

Полярограмма имеет вид кривой с максимумом в случае осциллографической полярографии и пика (по сути дела, это первая производная от классической полярограммы) в случае переменного-токовой и дифференциальной импульсной полярографии. Ее характеризуют потенциал пика (E , В), величина тока максимума (I_{\max}) или пика (I_{Π}) и ширина пика на половине высоты (σ). Эту характеристику, $\sigma = 90/n$, мВ, используют в переменного-токовой и дифференциальной импульсной полярографии в качестве критерия обратимости электродного процесса, подобно величине котангенса угла наклона полярограммы в классической полярографии.

Следует обратить внимание на иную, чем в классической полярографии, форму зависимости I_{\max} и I_{Π} от числа электронов, участвующих в электродном процессе.

В осциллографической полярографии:

$$I_{\max} = kn^{3/2}D^{1/2}c \quad (8.12)$$

В синусоидальной переменного-токовой и дифференциальной импульсной полярографии:

$$I_{\Pi} = kn^2D^{1/2}c \quad (8.13)$$

Это полезно знать для расшифровки полярограмм и сопоставления различного вида полярограмм.

8.3.3. Вольтамперометрия

В вольтамперометрии в отличие от полярографии, где используют каплю ртутные электроды, применяют рабочие электроды из других материалов, хотя в ряде случаев, например в инверсионной вольтамперометрии, ранее проводили измерения на стационарных капельных ртутных электродах. Исследуются аналитические сигналы, возникающие в результате электродных процессов, протекающих на рабочих электродах, погруженных в исследуемый раствор, содержащий фоновый электролит и электроактивные вещества, находящиеся в электролитической ячейке. В зависимости от решаемых задач электродная система может состоять либо из рабочего электрода и электрода сравнения, либо дополнительно включает вспомогательный электрод. В двухэлектродных системах функции электрода сравнения и вспомогательного электрода обычно совмещает второй электрод. Поскольку через этот электрод протекает ток, он

становится поляризованным, что сильно влияет на точность измерений напряжения и тока. В случае трехэлектродной системы ток через электрод сравнения не протекает, что позволяет осуществлять потенциостатический контроль потенциалов и обеспечивает лучшее разрешение аналитических сигналов.

Можно рассматривать несколько стадий электродного процесса: перенос электроактивного вещества к поверхности электрода, электрохимическую реакцию разряда-ионизации этого вещества и удаление от электрода продуктов реакции. Рассмотрим простую электрохимическую реакцию, не осложненную другими процессами (химическими, кинетическими, адсорбционными и т. д.):



Общая скорость электродной реакции зависит от кинетических и других особенностей процесса, осложняющих получение и интерпретацию научной информации. На процессы переноса вещества к поверхности электрода влияют диффузия, конвекция (перемешивание раствора) и миграция (движение заряженных частиц в электрическом поле). Наибольший интерес для электроаналитической химии представляют процессы диффузии в перемешиваемых растворах и специальный случай диффузии на вращающемся дисковом электроде. Следует отметить, что влияние миграции на аналитические сигналы практически устраняется при добавлении в исследуемый раствор фонового электролита.

Диффузия вещества к поверхности плоского электрода описывается уравнением:

$$I_d = nFSD_0^{1/2}c_0(1/\pi^{1/2}t^{1/2}), \quad (8.14)$$

которое справедливо для катодных (восстановление) и анодных (окисление) процессов. Здесь ток пропорционален c_0 и уменьшается с увеличением времени электролиза. В случае быстрой линейной развертки ток катодного пика, а также потенциалы пика и полупика описываются следующими уравнениями:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} SD_0^{1/2} c_0 V^{1/2} \quad (8.15)$$

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (8.16)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (8.17)$$

Уравнение для I_p справедливо и для анодных процессов, но в случае потенциалов необходимо соответственно изменить знаки. Зависимость $I_p - V^b$, где $b = 0,5$, характеризует диффузионные процессы на плоском электроде.

Современный компьютеризованный электроаналитический метод ИВ применяют для определения ионов металлов и неметаллов, органических веществ и соединений в различных природных и промышленных объектах, пищевых продуктах и продовольственном сырье, при медико-санитарных и других исследованиях. Являясь надежным и высокочувствительным методом, ИВ может быть также использована при сопоставительном анализе качества работы исследовательских и испытательных лабораторий. Метод ИВ основан на предварительном концентрировании микропримесей на рабочем электроде при потенциостатическом электролизе с последующим растворением электрохимического концентрата при развертке напряжения. Используют немодулированные (линейную, $E_{\text{кон}} = E_{\text{нач}} + Vt$) и модулированные (ступенчатую, дифференциально-импульсную, квадратно-волновую, синусоидальную и др.) развертки напряжения. Вольтамперометрический цикл в ИВ, используемый для получения аналитического сигнала в форме пика, включает стадии электрохимической регенерации поверхности электрода при потенциале $E_{\text{рег}}$, времени $t_{\text{рег}}$; электролитического концентрирования при потенциале предельного тока $E_{\text{д}}$, времени $t_{\text{д}}$ и перемешивании раствора; успокоения раствора (прекращение перемешивания перед запуском развертки напряжения) в течение $t_{\text{усп}}$ и потенциале $E_{\text{усп}}$; растворения концентрата при развертке потенциала $E_{\text{кон}} = E_{\text{нач}} + Vt$. Цикл повторяют ($n \geq 2$).

Перед выполнением анализа пробу переводят в раствор с последующим отбором аликвоты, проводят механическую и электрохимическую обработку поверхности рабочего электрода и ее модифицирование, в частности, создавая микрокапельное ртутное покрытие непосредственно в исследуемом растворе пробы (*in situ*) или предварительно в другом растворе, не содержащем пробы (*ex situ*).

Учитывая, что на концентрирование определяемого вещества расходуется количество электричества $Q = I_{\text{д}} \cdot t_{\text{д}}$ или, если заменить $I_{\text{д}}$ его значением, получим формулу:

$$Q = nFc_0(D_0/\delta)t_{\text{д}} \quad (8.18)$$

Для теории метода ИВ важны линейные зависимости тока пика $I_{\text{п}}$ от c_0 , V , $t_{\text{д}}$, Q и для потенциала пика от $\lg V$.

8.3.4. Амперометрическое титрование

Метод основан на измерении объема титранта, израсходованного на достижение конечной точки титрования, фиксируемой по изменению тока восстановления (окисления) титруемого вещества, титранта или продукта их взаимодействия в процессе титрования при постоянном потенциале индикаторного электрода.

Расчет концентрации определяемого вещества после нахождения объема в конечной точке титрования ничем не отличается от обычных рас-

четов в титриметрии. Наибольший интерес для практики представляет графическая интерпретация процесса титрования, то есть построение кривой амперометрического титрования в заданных условиях.

На рисунке 8.3 приведены основные виды кривых амперометрического титрования. Это линейные кривые в координатах аналитический сигнал (ток анодный I_a или катодный I_k)—объем титранта. Конечную точку титрования находят как точку пересечения линейных участков.

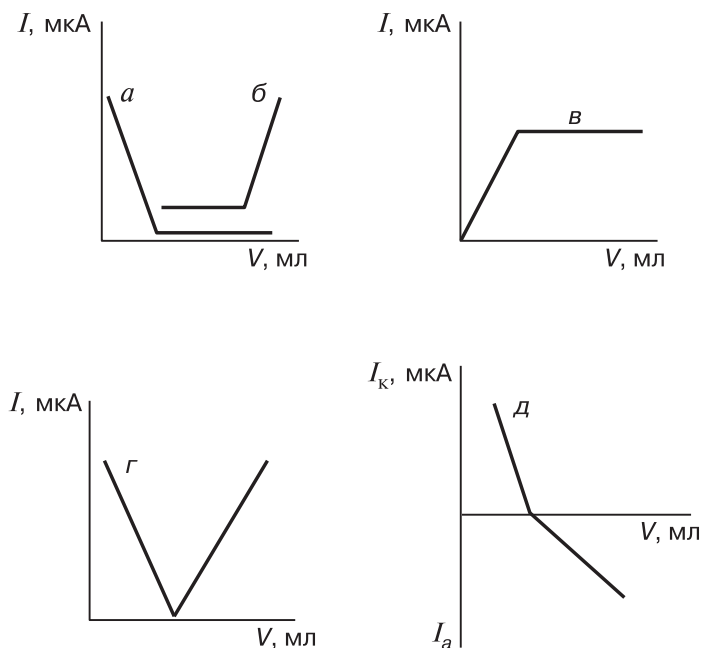


Рис. 8.3. Виды кривых амперометрического титрования

Форма кривых титрования (рис. 8.3) объясняется тем, что в выбранных условиях титрования (фон, электрод, потенциал) электроактивным является: *а* — титруемый компонент; *б* — титрант; *в* — продукт реакции; *г* — и титруемый компонент, и титрант (при этом оба либо восстанавливаются, либо окисляются); *д* — и титруемое вещество, и титрант, но в отличие от предыдущего случая (*г*) здесь титруемый компонент восстанавливается, титрант окисляется.

Пример 1. Каков будет предельный диффузионный ток при восстановлении иона M^{2+} , если его концентрация $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, коэффициент диффузии $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, используют капилляр с $m = 2 \text{ мг/с}$ и $t = 5 \text{ с}$?

Решение. Для расчета I_d используем уравнение (8.10) (концентрация должна быть выражена в миллимоль/л). Итак, $c = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М} = 0,2 \text{ мМ}$ и поэтому

$$I_d = 605nD^{1/2} m^{2/3}t^{1/6}c = 605 \cdot 2 \cdot (6,0 \cdot 10^{-6})^{1/2} \cdot 2^{2/3} \cdot 5^{1/6} \cdot 0,2 = \\ = 605 \cdot 2 \cdot 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 1,59 \cdot 1,31 \cdot 0,2 = 1,23 \text{ мкА}$$

Пример 2. В 1,0 мМ растворе органического соединения I, восстанавливающегося с присоединением одного электрона, предельный диффузионный ток на полярограмме равен 8,0 мкА. Для подобного ему органического соединения II в 0,2 мМ растворе ток равен 3,2 мкА. Что можно сказать о процессе восстановления соединения II?

Решение. Экспериментальные данные позволяют рассчитать и сравнить константы диффузионного тока (K_d) соединений I и II по уравнению (8.11):

$$K_d = I_d / (m^{2/3} t^{1/6} c)$$

Поскольку полярограммы записывали с одним и тем же капилляром, исключаем сомножитель $m^{2/3}t^{1/6}$:

$$K_d(\text{I}) \approx 8,0/1,0 \sim 8 \text{ мкА} \cdot \text{л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$$

и

$$K_d(\text{II}) \approx 3,2/0,2 \approx 16 \text{ мкА} \cdot \text{л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$$

следовательно, $K_d(\text{I}) : K_d(\text{II}) = 1 : 2$.

Из уравнения (8.11) следует, что $K_d = 605nD^{1/2}$, а поскольку подобные соединения имеют близкие величины D , то на основании экспериментальных данных можно утверждать, что в восстановлении соединения II участвуют два электрона.

Пример 3. Предельный диффузионный ток на полярограмме $2,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора Cd(II) равен 8,10 мкА. Из капилляра в течение 1 мин вытекает 15 капель, а масса 25 капель ртути 100 мг. Каков коэффициент диффузии иона Cd(II) в условиях эксперимента (0,1 М KNO₃, 25 °C)?

Решение. Для того чтобы воспользоваться уравнением Ильковича (8.10), из данных задачи рассчитаем:

$$m = (100/25)(15/60) = 1 \text{ мг/с} \quad \text{и} \quad t = 60/15 = 4 \text{ с}$$

По уравнению (8.10) находим:

$$D = [I_d / (605nm^{2/3}t^{1/6}c)]^2 = [8,10 / (605 \cdot 2 \cdot 1^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot 2)]^2 = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$$

Если в результате расчета D получена величина, выходящая за пределы интервала значений от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, — ищите ошибки в расчетах!

Пример 4. Волна восстановления Fe(III) до Fe(II) имеет $E_{1/2} = 0,40$ В (НКЭ), в тех же условиях $E_{1/2}$ волны восстановления Fe(II) до Fe(0) равен $-1,40$ В. Для анализируемого раствора записали полярограмму и нашли, что на ней наблюдаются две волны с I_d 12,5 мкА при 0,0 В и 30,0 мкА

при $-1,70$ В. Что содержится в растворе и в каком соотношении концентраций?

Решение. Из экспериментальных данных ясно, что раствор содержит и Fe(III) , и Fe(II) , иначе I_d при $-1,70$ В был бы вдвое больше I_d при $0,0$ В. Внимательный читатель уже понимает, что содержание Fe(II) много ниже, чем Fe(III) . Убедимся в этом:



По условию $I_d(1) = 12,5$ мкА, $I_d(2) = 30,0$ мкА. Концентрация $c'_{\text{Fe(II)}}$ включает первоначально присутствующие в растворе Fe(II) и Fe(II) , образующиеся при восстановлении Fe(III) при $0,0$ В. Следовательно,

$$c'_{\text{Fe(II)}} = c_{\text{Fe(II)}} + c_{\text{Fe(III)}}$$

Понятно, что

$$\frac{c_{\text{Fe(III)}}}{c_{\text{Fe(II)}}} = \frac{I_d(1) \cdot n_2}{I_d(2) \cdot n_1}$$

Поэтому

$$\frac{c_{\text{Fe(III)}}}{c_{\text{Fe(III)}} + c_{\text{Fe(II)}}} = \frac{12,52}{30,0 \cdot 1} = \frac{25}{30} = \frac{5}{6}$$

$$6c_{\text{Fe}} = 5c_{\text{Fe(III)}} + 5c_{\text{Fe(II)}},$$

следовательно, в анализируемом растворе $c_{\text{Fe(III)}} : c_{\text{Fe(II)}} = 5 : 1$.

Пример 5. Какую информацию о деполаризаторах А, В и С можно получить, сопоставляя на рисунке 8.4 классическую (а) и переменного-токовую (б) полярограммы раствора, содержащего А, В и С в равных концентрациях?

Решение. Все рассуждения будем вести в предположении, что коэффициенты диффузии А, В и С близки. В этом случае в соответствии с уравнением Ильковича из соотношения высот волн на классической полярограмме ($H_A = 1/2 H_B = 1/2 H_C$, $H_B = H_C$) можно заключить, что в процессе восстановления А участвует вдвое меньше электронов, чем при восстановлении В и С.

К тому же выводу можно прийти, сравнивая высоты пиков А и В на переменного-токовой полярограмме. В соответствии с уравнением (8.13)

$$n_B^2 / n_A^2 = H_B / H_A = 40 : 10 = 4 : 1, \quad \text{т. е.} \quad n_B = 2n_A$$

Это подтверждается и тем, что ширина пика В на половине его высоты (σ_B) на переменного-токовой полярограмме вдвое меньше σ_A .

Из классической полярограммы следует, что $n_B = n_C$, поэтому аномально малую высоту пика С на переменного-токовой полярограмме по срав-

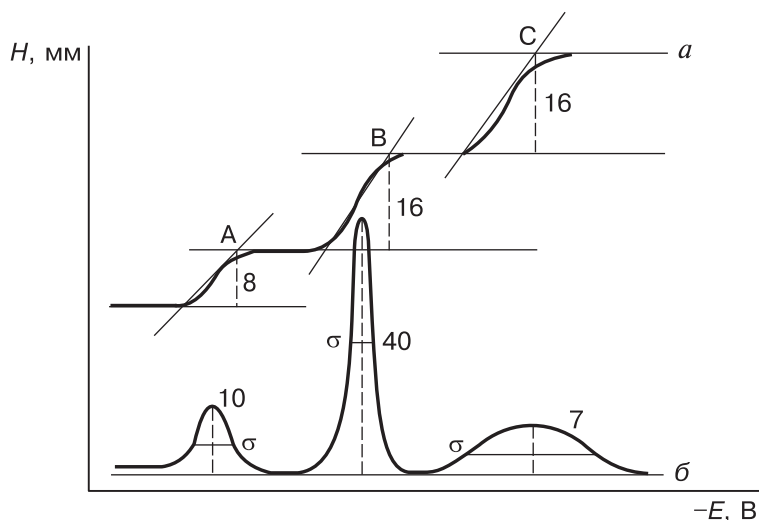


Рис. 8.4. Классическая и переменного-токавая полярограммы смеси А, В и С

нению с пиком В можно объяснить тем, что в отличие от А и В восстановление С протекает необратимо. На это указывает и то, что этот пик шире пика А (хотя $n_C = 2n_A$), и то, что волна С на классической полярограмме более пологая, чем волна В (хотя $n_B = n_C$).

Пример 6. На фоне 0,1 М HNO_3 $E_{1/2}$ Tl(I) и Pb(II) равны $-0,46$ В и $-0,49$ В. Можно ли проанализировать раствор, содержащий эти ионы в примерно равных концентрациях, если в лаборатории есть приборы для регистрации классических и осциллографических полярограмм? Если нельзя, то как можно увеличить $\Delta E_{1/2}$?

Решение. $\Delta E_{1/2}$ на фоне 0,1 М HNO_3 составляет 30 мВ, поэтому волны Tl(I) и Pb(II) на классической полярограмме сольются ($\Delta E_{1/2\text{min}} = 100$ мВ при равных концентрациях). Этого будет недостаточно для четкого разрешения пиков Tl(I) и Pb(II) на осциллографической полярограмме ($\Delta E_{1/2\text{min}} = 50$ мВ), хотя на осциллополярограмме пики будут видны.

В отличие от Tl(I) ионы Pb(II) образуют устойчивые гидроксокомплексы, и в результате комплексообразования $E_{1/2}$ смещается к более отрицательным потенциалам. Добавим в раствор твердый NaOH до конечной концентрации 1 М. За счет образования Pb(OH)_3^- ($\lg \beta_3 = 11,3$) $E_{1/2}$ восстановления иона Pb(II) из комплекса будет равен [см. уравнение (8.9)]:

$$E_{1/2 \text{ Pb(OH)}_3^-} = -0,49 - \frac{0,059}{2} 11,3 = -0,82 \text{ В}$$

$\Delta E_{1/2}$ составляет более 0,3 В, и этого достаточно для одновременного определения Tl(I) и Pb(II) не только с помощью осциллографической

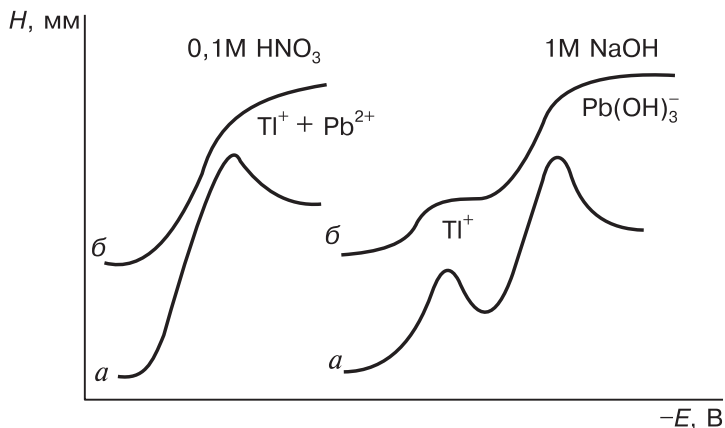


Рис. 8.5. Осциллографические (а) и классические (б) полярограммы смеси Тl(I) и Pb(II) на фоне 0,1 М ННО₃ и 1 М NaOH

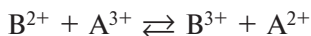
полярографии (рис. 8.5, кривые а), но и классической полярографии (рис. 8.5, кривые б).

Пример 7. В среде Н₂SO₄ реакция V(IV) + V(II) → 2V(III) протекает количественно и ее можно использовать для амперометрического титрования. В этих условиях V(II) образует анодную волну с $E_{1/2} = -0,51$ В (НКЭ), а V(IV) — катодную волну с $E_{1/2} = -0,85$ В. Выберите потенциал для амперометрического титрования 10,00 мл 0,0010 М V(IV) 0,0020 М V(II) и изобразите кривую титрования.

Решение. Для решения задачи изобразим полярограммы индивидуальных растворов V(II) и V(IV) на фоне Н₂SO₄ с одинаковыми концентрациями в предположении, что коэффициенты диффузии ионов одинаковы (рис. 8.6).

Титровать можно либо при потенциалах предельного тока окисления V(II), либо при потенциалах предельного тока восстановления V(IV), то есть при $E < -0,40$ В или $E > -0,90$ В соответственно. Формы кривых титрования для первого и второго случаев показаны на рисунке 8.6.

Пример 8. По вольтамперограммам на рисунке 8.7 выберите оптимальный потенциал (E_1 , E_2 или E_3) индикаторного электрода для амперометрического титрования иона В²⁺ раствором А³⁺ по реакции:



При потенциале E_1 окисляются титруемый ион В²⁺ и продукт его взаимодействия с титрантом А³⁺. По мере добавления титранта снижается ток окисления иона В²⁺, но одновременно растет ток окисления продукта А²⁺, и в результате ток практически не изменяется (рис. 8.8, а). При потенциале E_1 нельзя зафиксировать конец титрования.

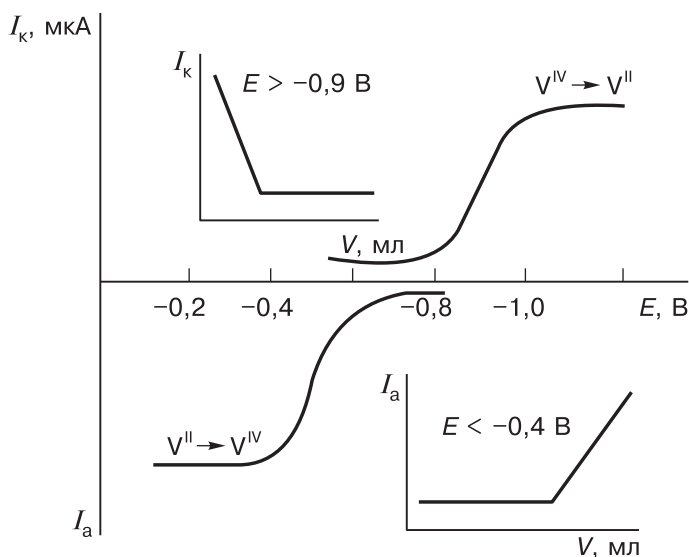


Рис. 8.6. Вольтамперограммы V(II) и V(IV) и вид кривых амперометрического титрования в зависимости от потенциала титрования

При потенциале E_2 восстанавливается титрант A^{3+} и окисляется титруемый ион B^{2+} , поэтому до точки эквивалентности уменьшается анодный ток (I_a) B^{2+} , а после добавления избытка титранта A^{3+} появляется и растет катодный ток (I_k) A^{3+} (рис. 8.8, б).

При потенциале E_3 восстанавливаются продукт реакции B^{3+} и титрант A^{3+} . До точки эквивалентности растет I_k , обусловленный накоплением продукта реакции, затем I_k начинает расти за счет появления избытка титранта (рис. 8.8, в). Титровать можно при E_2 , а E_3 можно использовать, если величины $D A^{3+}$ и B^{2+} сильно различаются.

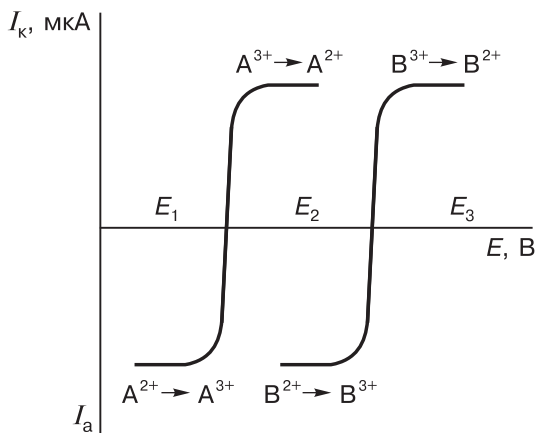


Рис. 8.7. Вольтамперограммы

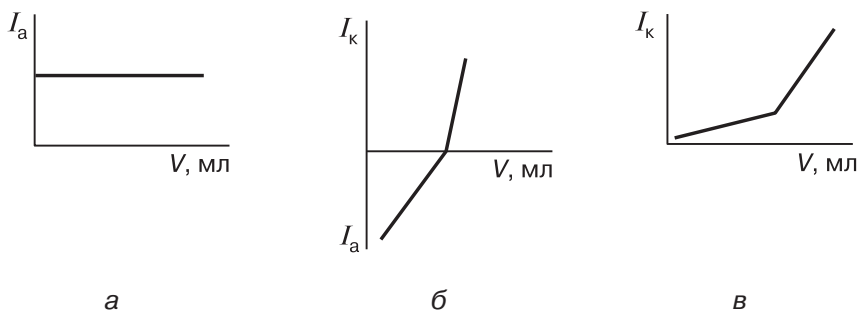


Рис. 8.8. Вид кривых амперометрического титрования В(II) раствором А(III) в зависимости от потенциала титрования (E_1 , E_2 и E_3 на рис. 8.7)

Пример 9. Выберите потенциал для амперометрического титрования веществ А и В в смеси, если известно, что А и В образуют с титрантом R малорастворимые соединения AR и BR ($K_S^0 = 1,0 \cdot 10^{-15}$ и $1,0 \cdot 10^{-10}$) и А и В окисляются на графитовом электроде ($E_{1/2}$ равен 0,30 В и 0,80 В соответственно), а R восстанавливается ($E_{1/2} = 0,50$ В). Нарисуйте кривую титрования.

Решение. Последовательное амперометрическое титрование компонентов смеси возможно, если, во-первых, выполняется общее для титриметрии требование — титрант образует с компонентами А и В соединения с заметно различающейся устойчивостью или растворимостью. В таком случае сначала будет протекать реакция титрования одного компонента, в данном случае А:



и только после того, как компонент А полностью прореагирует с титрантом, начнется реакция титрования В:



Во-вторых, титрование возможно, если удастся подобрать потенциал, при котором можно следить за изменением силы тока двух участников обеих реакций, чтобы на кривой титрования можно было зафиксировать две конечные точки. Оптimalен случай, когда электроактивны титрант и компонент, титруемый первым (в нашем случае А). Компонент В должен быть либо электронеактивным, либо $\Delta E_{1/2}$ для А и В должна быть достаточно велика.

В нашем случае последовательное титрование А и В возможно, так как по условию $\Delta \lg K_S^0 > 4$. Для выбора потенциала индикаторного электрода нарисует по данным условия задачи вольтамперограммы А, В и R на графитовом электроде (рис. 8.9). На рисунке видно, что есть интервал потенциалов (заштрихован), в котором электроактивны только

А (окисляется) и титрант R (восстанавливается). Следовательно, если на электроде установить потенциал, например 0,4 В, то можно будет последовательно оттитровать компоненты А и В. Кривая титрования будет иметь вид, показанный на рисунке 8.10.

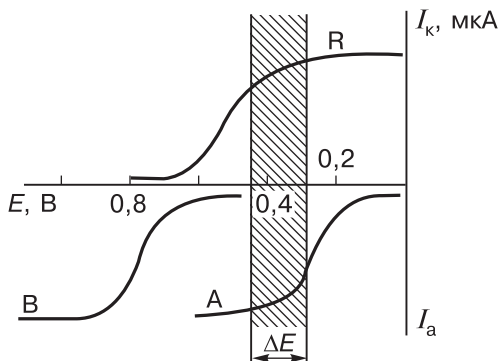


Рис. 8.9. Выбор потенциала для амперометрического титрования А и В в смеси титрантом R

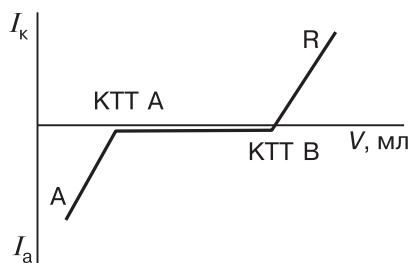


Рис. 8.10. Кривая амперометрического титрования А и В в смеси титрантом R при $E = 0,4$ В (см. рис. 8.9)

До первой КТТ индикаторный электрод фиксирует уменьшение тока окисления (I_d) А. Затем ток остается практически постоянным до тех пор, пока не будет оттитрован компонент В (вторая КТТ) и не появится избыток титранта R. За второй КТТ начинает расти ток восстановления (I_k) титранта R.

Задачи

1. Диффузионный ток, измеренный при $t = 5$ с, равен 6,0 мкА. Какова будет его величина при $t = 3$ с? *Ответ:* 5,51 мкА.

2. Диффузионный ток в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе М(II) равен 6,20 мкА. Характеристики капилляра: $m = 2$ мг/с, $t = 5$ с. Рассчитайте коэффициент диффузии М(II). *Ответ:* $6,0 \cdot 10^{-6}$ см²с⁻¹.

3. На фоне 1 М НСl Cd(II) образует волну с $E_{1/2} = -0,64$ В (отн. НКЭ). В $5,0 \cdot 10^{-4}$ М растворе предельный диффузионный ток равен 3,96 мкА ($m = 2,5$ мг/с, $t = 3,02$ с). Рассчитайте константу диффузионного тока (K_d) и коэффициент диффузии. *Ответ:* 3,58; $8,7 \cdot 10^{-6}$ см²с⁻¹.

4. Ожидается, что в процессе восстановления кетона могут участвовать один или два электрона. Для $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора кетона предельный диффузионный ток равен 6,80 мкА ($D = 5 \cdot 10^{-6}$ см² · с⁻¹, $m = 2$ мг/с, $t = 5$ с). Рассчитайте число электронов. *Ответ:* $n = 2$.

5. Волна восстановления CrO_4^{2-} до Cr^{3+} имеет $E_{1/2} = -0,30$ В, а волна восстановления Cr^{3+} до $\text{Cr} - 1,40$ В. На полярограмме сточной воды предельный ток при $-0,70$ В равен 10,5 мкА, а при $-1,80$ В соответственно 42,0 мкА. Рассчитайте соотношение концентраций CrO_4^{2-} и Cr^{3+} в анализируемой пробе, приняв коэффициенты диффузии равными. Нарисуйте полярограмму. *Ответ:* $c_{\text{CrO}_4^{2-}} : c_{\text{Cr(III)}} = 1 : 3$.

6. Для волны восстановления CrO_4^{2-} до Cr^{3+} величина $E_{1/2}$ равна $-0,30$ В, а для волны восстановления Cr^{3+} до Cr^{2+} $E_{1/2}$ составляет $-1,50$ В. На полярограмме анализируемого раствора предельный диффузионный ток при $-0,70$ В равен 45,9 мкА, а при $-1,90$ В соответственно 25,5 мкА. Рассчитайте соотношение концентраций CrO_4^{2-} и Cr^{3+} в анализируемой пробе, приняв коэффициенты диффузии равными. Нарисуйте полярограмму. *Ответ:* $c_{\text{CrO}_4^{2-}} : c_{\text{Cr(III)}} = 1,5 : 1$.

7. На фоне 0,1 М KNO_3 Pb(II) обратимо восстанавливается на РКЭ, образуя волну с $E_{1/2} = -0,405$ В. При добавлении аниона A^- до концентрации $1,0 \cdot 10^{-2}$ М образуется комплекс PbA_2 , дающий волну с $E_{1/2} = -0,456$ В. Рассчитайте константу устойчивости комплекса. *Ответ:* $\beta_2 = 5,37 \cdot 10^5$.

8. На фоне 0,1 М NaClO_4 ион металла M^{2+} восстанавливается на РКЭ, образуя волну с $E_{1/2} = -0,740$ В. В присутствии 0,2 М лиганда X образуется комплекс MX , и $E_{1/2}$ смещается до $-0,930$ В. Полагая, что в обоих случаях восстановление протекает обратимо, рассчитайте константу устойчивости комплекса. *Ответ:* $\beta = 1,40 \cdot 10^7$.

9. Потенциал полуволны обратимого восстановления Cu^{2+} до Cu на фоне 0,1 М KNO_3 равен 0,16 В. При добавлении диэтилентриамин (En) до концентрации 0,10 М потенциал полуволны смещается до $-0,54$ В. Оцените устойчивость комплекса Cu(En)_2 . *Ответ:* $\beta_2 = 5,35 \cdot 10^{25}$.

10. На вольтамперограмме раствора, содержащего Fe(III) и Fe(II), на платиновом электроде получили обратимую анодно-катодную волну с $E_{1/2} = 0,70$ В. Предельный диффузионный ток восстановления

Fe(III) равен 4,50 мкА, а окисления Fe(II) — 7,89 мкА. Каково соотношение концентраций Fe(III) и Fe(II), если отношение коэффициентов диффузии $D_{\text{Fe(III)}} : D_{\text{Fe(II)}} = 1,30$? Нарисуйте вольтамперограмму. *Ответ:* $c_{\text{Fe(III)}} : c_{\text{Fe(II)}} = 1 : 2$.

11. На вольтамперограмме раствора, содержащего Sn(IV) и Sn(II), наблюдается обратимая анодно-катодная волна с потенциалом полуволны 0,05 В. Соотношение предельных диффузионных токов восстановления Sn(IV) и окисления Sn(II) равно 2,83 : 1. Каково соотношение концентраций $c_{\text{Sn(IV)}} : c_{\text{Sn(II)}}$, если $D_{\text{Sn(IV)}} : D_{\text{Sn(II)}} = 1,27 : 1$. Нарисуйте вольтамперограмму. *Ответ:* $c_{\text{Sn(IV)}} : c_{\text{Sn(II)}} = 2,51 : 1$.

12. Для раствора, содержащего 0,002 М Fe(CN)_6^{3-} и 0,001 М Fe(CN)_6^{4-} , получена обратимая анодно-катодная волна с $E_{1/2} = 0,30$ В. Каков коэффициент диффузии $D_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}$, если предельный диффузионный ток восстановления Fe(CN)_6^{3-} составляет 9,83 мкА, окисления Fe(CN)_6^{4-} соответственно 4,55 мкА, а $D_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Нарисуйте вольтамперограмму. *Ответ:* $7,34 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

13. Предельный диффузионный ток восстановления $4,0 \cdot 10^{-3}$ М TeO_3^{2-} на РКЭ равен 61,9 мкА. Масса 20 капель Hg, вытекающих за 63 с, равна 0,0945 г. Коэффициент диффузии TeO_3^{2-} составляет $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции. *Ответ:* $\text{TeO}_3^{2-} + 6e + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$.

14. Предельный диффузионный ток восстановления BrO_3^- на РКЭ при концентрации 0,0020 М равен 60,48 мкА. За 25 с из капилляра вытекает 10 капель ртути, их масса равна 0,100 г. Коэффициент диффузии BrO_3^- равен $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции. *Ответ:* $\text{BrO}_3^- + 6e + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}$.

15. Предельный диффузионный ток восстановления TeO_3^{2-} на РКЭ при концентрации 0,0040 М равен 58,6 мкА. За 60 с из капилляра вытекает 20 капель ртути, их масса равна 0,150 г. Коэффициент диффузии TeO_3^{2-} составляет $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции. *Ответ:* $\text{TeO}_3^{2-} + 4e + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$.

16. При определении свинца в сточной воде на переменноточковой полярограмме наблюдали пик Pb(II) высотой 75 мм. После добавления 0,50 мл стандартного $2,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора Pb(II) высота пика выросла до 163 мм. Объем анализируемого раствора в ячейке 10,00 мл. На полярограмме фона (0,1 М HNO_3) наблюдается пик высотой 11 мм. Рассчи-

тайте содержание свинца (мг/л) в сточной воде. Мол. масса Pb — 207,19.
Ответ: 1,50 мг/л.

17. Навеску сплава массой 0,8325 г, содержащего примесь сурьмы, растворили в азотной кислоте, затем нейтрализовали аммиаком. Выпавший осадок отделили и растворили в 25,0 мл 5 М H_2SO_4 . Аликвоту раствора 10,00 мл поместили в ячейку и зарегистрировали переменноточковую полярограмму. Высота пика Sb(III) 28 мм. На полярограмме стандартного $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора Sb(III) в аналогичных условиях получили пик высотой 75 мм. Рассчитайте массовую долю (%) сурьмы в сплаве. Мол. масса Sb — 121,75. *Ответ:* $1,36 \cdot 10^{-3}\%$.

18. Электрохимическая ячейка $\text{Pt(Cu)} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{H}^+(1 \text{ М}), \text{O}_2 \mid \text{Pt}$ использована для электролитического осаждения меди на Pt-электроде ($S = 0,71 \text{ см}^2$). Определите толщину медного покрытия, считая его равномерным (удельная масса меди $8,96 \text{ г/см}^3$), если для осаждения потребовалось 0,965 Кл. Для общей реакции электролиза $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ напишите соответствующие полуреакции и укажите их направление. Какой из электродов является катодом (анодом)? *Ответ:* $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$; $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu(Pt)}$, $\text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+(\text{Pt})$.

19. При определении ионов тяжелых металлов методом ИВ на ртутнографитовом электроде (РГЭ), сформированном *in situ* в растворе пробы, содержащей ионы Hg(II) , Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) , Zn(II) , Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , используют в качестве фона растворы NH_4Cl с разными pH. Сначала при pH 3 формируют РГЭ и затем одновременно методом добавок определяют Cu(II) , Pb(II) и Cd(II) ($E_0 = -0,95 \text{ В}$ отн. х. с. э., анодная ступенчатая развертка потенциала), после этого в тот же анализируемый раствор вводят NH_3 до $\text{pH} \approx 9$ и определяют Zn(II) и Mn(II) ($E_0 = -1,8 \text{ В}$, анодная дифференциально-импульсная развертка потенциала), затем добавляют в ячейку раствор диметилглиоксима и, используя адсорбционный вариант метода ИВ, определяют Co(II) и Ni(II) ($E_0 = -0,7 \text{ В}$, катодная развертка потенциала). Обсудите условия эксперимента и последовательность проведения процедуры многоэлементного анализа, выполненного методом ИВ.

20. Изобразите кривые амперометрического титрования: а) As(V) раствором KI по току восстановления I_2 на Pt-электрод; б) Cd(II) раствором $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ по току окисления титранта при 1,0 В на графитовом электроде; в) Ni(II) раствором диметилглиоксима на фоне аммиачного буфера ($E_{1/2} = -0,8 \text{ В}$ для Ni(II) и $-1,4 \text{ В}$ для диметилглиоксима) при $-1,0 \text{ В}$ и $-1,8 \text{ В}$ на РКЭ.

21. Титруют Sn(II) раствором CuSO_4 . При потенциале титрования Sn(II) окисляется, а Cu(II) восстанавливается. Нарисуйте кривую титрования и объясните ее форму. Напишите реакцию титрования.

22. Амперометрически титруют раствор Ni^{2+} раствором ЭДТА на графитовом электроде по току окисления титранта при потенциале 1,0 В. Напишите реакцию титрования, нарисуйте кривую титрования и объясните ее форму.

23. Амперометрически титруют цирконий раствором NaF в присутствии электрохимического индикатора Fe(III) , восстанавливающегося при потенциале титрования. Нарисуйте и объясните вид кривой титрования, если $\beta_{\text{FeF}_5^{2-}} = 1,26 \cdot 10^{16}$; $\beta_{\text{ZrF}_3} = 2,82 \cdot 10^{23}$. Зачем нужен индикатор?

24. На фоне аммиачного буферного раствора Pb(II) образует волну с $E_{1/2} = -0,4$ В, а CrO_4^{2-} — волну с $E_{1/2} = -0,6$ В. При каком потенциале и почему можно оттитровать Pb(II) и Ba(II) в смеси? Нарисуйте и объясните кривую амперометрического титрования. K_S хроматов свинца и бария равны $1 \cdot 10^{-14}$ и $1 \cdot 10^{-10}$ соответственно.

Вопросы

1. Каковы особенности ячейки для вольтамперометрических измерений по сравнению с ячейками, применяемыми в потенциометрии и кулонометрии?
2. Зачем перед регистрацией полярограммы нужно удалить растворенный кислород? Какими способами это можно сделать?
3. Зачем перед регистрацией полярограммы в раствор вводят желатин? Всегда ли это необходимо делать?
4. Назовите реакции на индикаторном электроде, ограничивающие интервал поляризации ртутного электрода: а) в щелочной среде; б) в кислой среде; в) в нейтральной среде.
5. Чем обусловлена высокая воспроизводимость измерений с помощью ртутного капающего электрода?
6. Назовите характеристики полярограмм: а) классической; б) осциллографической; в) переменного тока.
7. На чем основан качественный полярографический анализ?
8. Что такое $E_{1/2}$? Какие факторы влияют на его величину?
9. Что лежит в основе количественного полярографического анализа? Назовите основные способы нахождения концентрации и объясните мотивы выбора того или иного способа.
10. В каких (и почему редких?) случаях классическая полярография может быть безэталонным методом анализа?

11. Каковы условия применимости уравнения полярографической волны? Какую информацию оно позволяет получить? Ответ поясните графически.
12. Назовите способы определения числа электронов, участвующих в электродном процессе.
13. Как можно установить, является ли электродный процесс обратимым: а) в классической, б) осциллографической, в) переменного-токовой полярографии?
14. Докажите, что для обратимого электродного процесса в классической полярографии $E_{3/4} - E_{1/4} = 56,4$ мВ.
15. Как будут различаться классические полярограммы двух деполяризаторов (равны их концентрации и число электронов, участвующих при их восстановлении), один из которых восстанавливается обратимо, другой — необратимо? А в чем они идентичны?
16. Для обратимого восстановления а) M^{2+} и б) M^{3+} изобразите классические полярограммы в координатах $\lg \frac{I}{I_{\text{пр}} - I} - E$ и укажите их характеристики.
17. Для смеси $2,0 \cdot 10^{-4}$ М Тl(I) и $1,0 \cdot 10^{-4}$ М Cd(II) нарисуйте классическую и переменного-токовую полярограммы. $E_{1/2} = -0,46$ В и $-0,64$ В соответственно; восстановление протекает обратимо, $D_{\text{Tl}^+} \approx D_{\text{Cd}^{2+}}$. Рисунок поясните.
18. Какие факторы влияют на величину предельного диффузионного тока?
19. Каковы размерности величин, входящих в уравнение Ильковича? Почему это уравнение применимо и к обратимым, и к необратимым электродным процессам? Какую информацию о деполяризаторе можно получить с его помощью?
20. Что такое константа диффузионного тока? Как ее можно найти из экспериментальных и теоретических данных? Какую информацию о соединениях со сходной структурой она может дать?
21. Каков смысл коэффициента диффузии, какова его размерность? Укажите интервал численных значений коэффициента диффузии в обычных условиях регистрации полярограмм ($20-25$ °С, концентрация фона $0,1-1$ М).
22. Назовите метрологические характеристики (разрешающая способность, предел обнаружения) для классической, осциллографической, дифференциальной импульсной и переменного-токовой полярографии.

23. Как можно повысить разрешающую способность полярографии? Что можно использовать для разделения волн с близкими потенциалами полуволн?
24. Каким образом из полярографических данных можно определить число координированных лигандов и константу устойчивости комплекса?
25. Почему классическая полярография непригодна для определения концентрации деполаризатора ниже $n = 10^{-5}$ М?
26. Какими способами можно улучшить соотношение фарадеевского и емкостного токов?
27. В чем суть временной селекции токов? В какой разновидности полярографии и для чего ее используют?
28. Почему в импульсной полярографии ток измеряют в конце подачи импульса?
29. В чем суть фазовой селекции токов? В какой разновидности полярографии и для чего ее используют?
30. Каковы преимущества полярографии перед другими физико-химическими методами? Назовите ее недостатки и ограничения.
31. Объясните, почему в современной вольтамперометрии в электрохимических ячейках обычно используют трехэлектродные системы. Какие функции выполняют электроды и какие требования к ним предъявляют? Дайте развернутый ответ.
32. Сформулируйте суть метода циклической вольтамперометрии. Назовите критерии обратимости электродного процесса и нарисуйте циклическую вольтамперограмму для обратимого процесса.
33. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии? Назовите основные стадии проведения анализа.
34. Какие индикаторные электроды используют в методе инверсионной вольтамперометрии?
35. Непрерывный вольтамперометрический цикл в ИВ включает стадии регенерации ($E_{\text{рег}}$, $t_{\text{рег}}$), концентрирования (электролиза, E_3 , t_3), успокоения раствора (прекращение перемешивания, $E_{\text{усп}}$, $t_{\text{усп}}$) и развертки напряжения (определенный тип, V , направление: $E_{\text{кон}} = E_{\text{нач}} + Vt$, анодная). Приведите диаграмму изменений потенциала и времени для каждой стадии цикла. Оцените целесообразность введения в цикл стадий модифицирования поверхности при формировании ртутно-графитового рабочего электрода и ее регенерации.

36. Важные для практического применения метода ИВ зависимости $I_{\text{п}} \approx c_0$ ($t_3 = \text{const}$) и $I_{\text{п}} \approx t_3$ ($c_0 = \text{const}$) линейны. Какие причины могут привести к нарушению этих зависимостей? Дайте мотивированный ответ. *Ответ:* Нарушение условий стадии электроконцентрирования (превышение количества вещества на электроде, образование интерметаллических соединений, взаимодействие компонентов, влияние ПАВ и др.).
37. Сформулируйте суть метода амперометрического титрования.
38. Какие типы химических реакций используют в амперометрическом титровании?
39. Какие индикаторные электроды можно применять в амперометрическом титровании?
40. Как определяют конечную точку амперометрического титрования? В каком случае возможно последовательно оттитровать несколько компонентов?
41. От чего зависит форма кривой амперометрического титрования? Изобразите (и объясните) основные виды кривых титрования.

Спектроскопические методы анализа

9.1. Основы спектроскопии

9.1.1. Электромагнитное излучение

Частота ν (см^{-1}) и длина волны λ (нм, мкм, м) электромагнитного излучения связаны соотношением:

$$\nu = c/\lambda, \quad (9.1)$$

где c — скорость света.

В спектроскопии принято называть частотой также и волновое число $\tilde{\nu}$ (см^{-1}):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (9.2)$$

Электромагнитное излучение состоит из отдельных квантов — фотонов. Вследствие этого его энергия всегда равна энергии целого числа квантов. Энергия отдельного кванта излучения определяется его частотой (длиной волны):

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (9.3)$$

Поток (или мощность) излучения Φ (Вт) равен энергии dE , переносимой излучением через некоторую поверхность S за единицу времени dt :

$$\Phi = dE/dt \quad (9.4)$$

9.1.2. Основные характеристики спектров

Переход частицы вещества (атома, молекулы) из одного энергетического состояния в другое сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения. Каждому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия. Частота ν_{ij} и длина волны λ_{ij} спектральной линии определяется выражением:

$$\nu_{ij} = c/\lambda_{ij} = |E_i - E_j|/h, \quad (9.5)$$

где E_i и E_j — энергии исходного и конечного состояний частицы; h — постоянная Планка; c — скорость света.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее спектр. Если спектр обусловлен переходами, при которых

$E_i > E_j$, его называют спектром испускания. Спектр поглощения, или абсорбционный спектр, возникает в случае переходов, у которых $E_i < E_j$.

Для представления спектра частицы в виде разности энергий двух состояний используют понятие термина. Терм — внутренняя энергия частицы, выраженная в см^{-1} :

$$T_i = E_i/(hc) \quad (9.6)$$

Представляя систему энергетических состояний частицы посредством термов, волновое число любой спектральной линии можно получить вычитанием термов:

$$\tilde{\nu}_{ij} = |T_i - T_j| \quad (9.7)$$

Интенсивность линии в спектре испускания определяется энергией, излучаемой возбужденными частицами в единице объема за единицу времени:

$$I_e(\nu_{ij}) = h\nu_{ij}A_{ij}N_i, \quad (9.8)$$

где ν_{ij} — частота спектральной линии, отвечающей переходу $i \rightarrow j$; A_{ij} — коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность перехода с испусканием фотона; N_i — число частиц в состоянии i .

Согласно статистике Максвелла—Больцмана, отношение числа частиц, находящихся в состоянии j — N_j к числу частиц, находящихся в состоянии i — N_i , определяется формулой:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(\frac{E_i - E_j}{kT}\right), \quad (9.9)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; g_i и g_j — статистические веса; E_i и E_j — энергии состояний i и j .

Число частиц, находящихся в данном энергетическом состоянии, называется заселенностью этого состояния.

Для интенсивности линии в спектре поглощения справедливо выражение:

$$I_a(\nu_{ij}) = h\nu_{ij}B_{ij}N_i\rho(\nu_{ij}), \quad (9.10)$$

где ν_{ij} — частота спектральной линии, отвечающей абсорбционному переходу $i \rightarrow j$; B_{ij} — коэффициент Эйнштейна для вынужденного перехода с поглощением; N_i — число частиц в состоянии i ; $\rho(\nu_{ij})$ — плотность мощности поглощаемого излучения, т. е. энергия фотонов с частотой ν_{ij} в единице объема $\rho(\nu_{ij}) = n(\nu_{ij}) h\nu_{ij}$, [$n(\nu_{ij})$ — число поглощаемых фотонов в единице объема в единицу времени].

В такой записи интенсивность абсорбционной спектральной линии соответствует энергии, поглощаемой частицами в единице объема за единицу времени. Произведение $B_{ij}\rho(\nu_{ij})$ характеризует вероятность перехода с поглощением.

На практике спектры поглощения регистрируют, сравнивая мощности падающих на слой вещества и выходящих из него монохроматических лучистых потоков. Ослабление мощности монохроматического потока, вызванное поглощением частицами вещества лучистой энергии, описывается основным законом светопоглощения:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot 10^{-k(\nu)lc}, \quad (9.11)$$

где $\Phi(\nu)$ — мощность монохроматического потока излучения, вышедшего из слоя вещества; $\Phi_0(\nu)$ — мощность монохроматического потока излучения с частотой ν , падающего на слой вещества толщиной l ; $k(\nu)$ — коэффициент поглощения (мера поглощательной способности вещества); c — концентрация поглощающего вещества.

Если концентрация вещества выражена в моль \cdot л $^{-1}$, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент поглощения называют молярным коэффициентом поглощения (ϵ , л \cdot моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$).

Концентрации веществ с неизвестными молярными массами обычно выражают в массовых долях. Если массовую долю измеряют в процентах, а толщину поглощающего слоя в см, то коэффициент поглощения называют удельным коэффициентом поглощения ($E_{1\text{см}}^{1\%}$).

При регистрации спектров поглощения обычно измеряют не $k(\nu)$, а оптическую плотность A :

$$A = \lg[(\Phi_0(\nu)/(\Phi(\nu))] \quad (9.12)$$

или пропускание T :

$$T = \Phi(\nu)/\Phi_0(\nu) \quad (9.13)$$

Величины A и T наряду с коэффициентом $k(\nu)$ служат мерой интенсивности линии в спектре поглощения.

Естественная ширина спектральной линии $\Delta\nu_{ij}$ для перехода $i \rightarrow j$ определяется соотношением:

$$\Delta\nu_{ij} \geq \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right), \quad (9.14)$$

где τ_i и τ_j — время жизни i -го и j -го состояний.

Если один из уровней является основным, например j -й уровень, формула (9.14) принимает вид

$$\Delta\nu_{i0} \geq 1/2\pi\tau_i \quad (9.15)$$

Уширение спектральных линий возникает вследствие теплового движения частиц (доплеровское уширение), столкновения частиц (лоренцевское уширение).

Допплеровское уширение преобладает в случае достаточно разреженных газов. Допплеровскую ширину спектральной линии рассчитывают по формуле:

$$\Delta\nu_D = 0,7 \cdot 10^{-6} \nu_0 \sqrt{T/M}, \quad (9.16)$$

где T — абсолютная температура; M — молярная масса частицы; ν_0 — частота, отвечающая максимуму интенсивности спектральной линии.

При атмосферном давлении на уширение спектральных линий значительное влияние оказывают столкновения частиц (эффект Лоренца).

Поскольку время между столкновениями частиц может быть достаточно мало, то уширение линий может быть весьма значительным. Например, при времени между столкновениями $\approx 10^{-11}$ с получим

$$\Delta\nu \geq 1/(2\pi\tau) \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$$

В этом случае ширина линий, расположенных в видимой области спектра, достигает сотых долей нанометра.

9.1.3. Спектроскопия атомов

Положение линий в спектре атома водорода описывается формулой Бальмера—Ридберга:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (9.17)$$

где R — постоянная Ридберга; n_1 и n_2 — главные квантовые числа, причем $n_2 = n_1 + 1$, $n_1 + 2$ и т. д.

Группа линий с одинаковым главным квантовым числом n_1 называется серией. Серии линий спектра атома водорода: $n_1 = 1$ — серия Лаймана; $n_1 = 2$ — серия Бальмера; $n_1 = 3$ — серия Пашена; $n_1 = 4$ — серия Брекета; $n_1 = 5$ — серия Пфунда; $n_1 = 6$ — серия Хемфри.

Водородоподобными ионами являются ионы He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. д., имеющие один электрон и ядро с зарядом Ze . Для водородоподобных ионов формула (9.17) принимает вид:

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (9.18)$$

где Z — порядковый номер элемента в Периодической системе элементов Менделеева.

Постоянная Ридберга определяется соотношением:

$$R = \frac{2\pi^2 m_e^4}{h^3} (\text{с}^{-1}) = \frac{2\pi^2 m_e^4}{ch^3} (\text{см}^{-1}), \quad (9.19)$$

где $m = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e}$ — приведенная масса ядра (m_n) и электрона (m_e), c — скорость света.

Если обозначить постоянную Ридберга для одноэлектронного атома с бесконечно большой массой ядра R_∞ , то постоянная Ридберга для од-ноэлектронного атома с массой ядра m_n будет равна:

$$R = R_\infty \frac{1}{1 + (m_e/m_n)} \tag{9.20}$$

При сообщении атому достаточно большой энергии возможен от-рыв электрона. Электрон приобретает дополнительную кинетическую энергию, которая не квантуется. В результате этого спектр становится сплошным. Для водорода и водородоподобных ионов энергию иониза-ции можно рассчитать по формулам

$$E_{\text{ион}} = hR \tag{9.21}$$

$$E_{\text{ион}} = hRZ^2 \tag{9.22}$$

Энергетические уровни, или термы атомов, между которыми осущест-вляются электронные переходы, принято обозначать $n^{2S+1}L_J$, где n — главное квантовое число; L — орбитальное квантовое число (состояния с $L = 0, 1, 2, 3$ принято обозначать буквами S, P, D, F); J — квантовое число полного момента количества движения атома; S — квантовое чис-ло, определяющее суммарный спин атома. Величина $2S + 1$ называется мультиплетностью, или расщеплением, термов. Для электронных пере-ходов в атоме существуют следующие правила отбора:

$$\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad \Delta L = \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \tag{9.23}$$

Атомы щелочных металлов имеют один внешний (или оптический) s -электрон. Их спектры испускания являются типичными одноэлектрон-ными спектрами и подобно спектру водорода состоят из нескольких се-рий линий: главная, диффузная (или первая побочная), резкая (или вто-рая побочная), Бергмана (или основная).

Главная серия названа так потому, что наблюдается и при поглоще-нии. Следовательно, она соответствует переходу атома в основное со-стояние, то есть является резонансной. Резкая и диффузная серии со-стоят соответственно из резких и размытых (диффузных) линий. Серия Бергмана часто называется основной за свое сходство с сериями водо-рода. Упрощенно линии в сериях атома натрия можно представить как электронные переходы между термами (рис. 9.1). Если обозначить термы символами nS, nP, nD, nF , то для атома натрия спектральные серии мо-гут быть представлены в виде:

Главная серия	$nP \rightarrow 3S$	$n = 3, 4 \dots$
Диффузная серия	$nD \rightarrow 3P$	$n = 3, 4 \dots$
Резкая серия	$nS \rightarrow 3P$	$n = 4, 5 \dots$
Основная серия	$nF \rightarrow 3D$	$n = 4, 5 \dots$

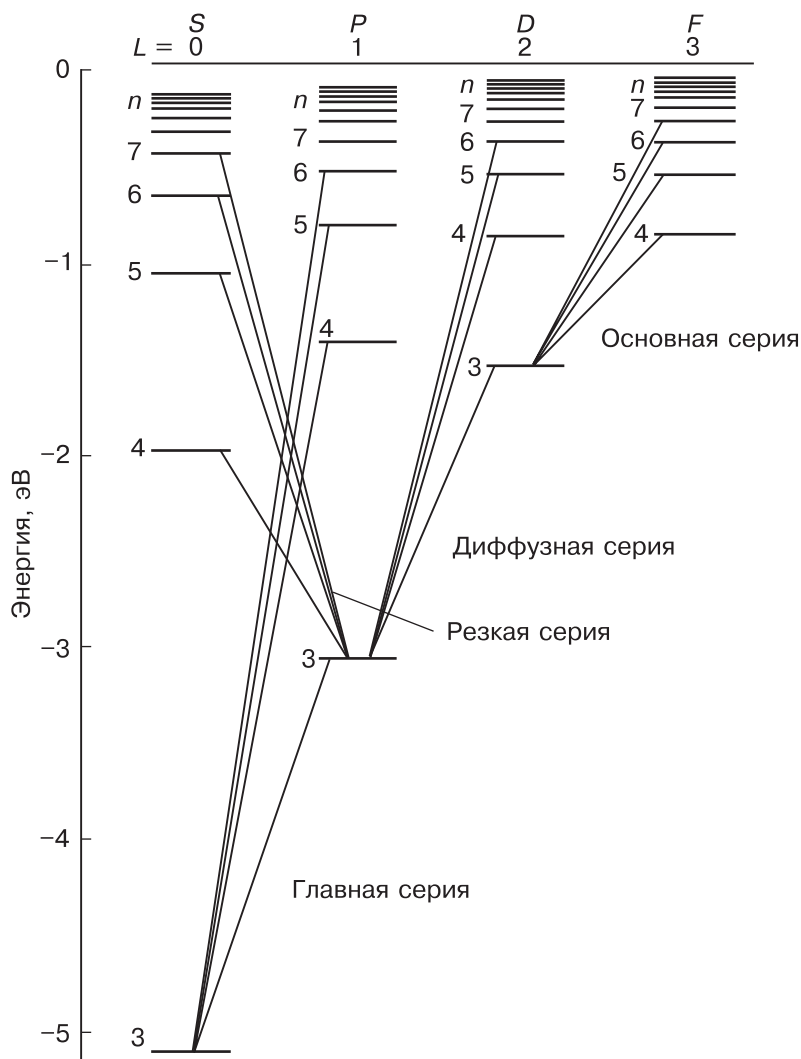


Рис. 9.1. Упрощенная схема энергетических уровней (термов) атома натрия и переходов между ними

Термы атомов щелочных металлов отвечают эмпирической формуле:

$$T(n) = R/(n + a)^2, \quad (9.24)$$

где R — постоянная Ридберга; n — главное квантовое число; a — ридберговская поправка. Последняя имеет постоянное значение для данного ряда термов и обозначается той же буквой, что и соответствующий ряд термов: s для S -терма, p для P -терма и т. д. Значения поправок определяют эмпирически. Для атома натрия эти значения равны: $s = -1,35$; $p = -0,87$; $d = -0,01$; $f = 0,00$.

Используя эти поправки, получаем следующие выражения частот спектральных серий атома натрия:

главная серия $\nu = R \left(\frac{1}{(3+s)^2} - \frac{1}{(n+p)^2} \right)$, где $n = 3, 4 \dots$

диффузная серия $\nu = R \left(\frac{1}{(3+p)^2} - \frac{1}{(n+d)^2} \right)$, где $n = 3, 4 \dots$

резкая серия $\nu = R \left(\frac{1}{(3+p)^2} - \frac{1}{(n+s)^2} \right)$, где $n = 4, 5 \dots$

основная серия $\nu = R \left(\frac{1}{(3+d)^2} - \frac{1}{(n+f)^2} \right)$, где $n = 4, 5 \dots$

Наличие спина у электрона приводит к тому, что у атома водорода и атомов щелочных металлов каждый ряд термов, кроме S -термов, распадается на два ряда, т. е. их структура оказывается дублетной. Термы принято обозначать символами:

$$^2S_{1/2}, \quad ^2P_{3/2}, \quad ^2P_{1/2}, \quad ^2D_{5/2}, \quad ^2D_{3/2}, \quad ^2F_{7/2}, \quad ^2F_{5/2}, \dots$$

Хотя S -термы являются простыми и не расщепляются, в верхнем левом углу символа также ставится цифра 2, чтобы показать, что этот ряд принадлежит к дублетной системе термов. Расщепление энергетических уровней обуславливает расщепление спектральных линий на компоненты. Структура спектра, отражающая расщепление линий на компоненты, называется тонкой структурой.

Теория предсказывает быстрый рост дублетного расщепления атомов с ростом атомного номера. Ниже приведены значения расщепления нижних 2P -термов ($\Delta T = ^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$) щелочных металлов:

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta T, \text{ см}^{-1}$	0,31	17,20	57,72	237,6	554,0

При повышении температуры интенсивность линий в спектре испускания атомов увеличивается вследствие быстрого роста заселенности возбужденного энергетического уровня, а затем, достигнув определенного предельного значения, начинает уменьшаться в результате ионизации атомов. При наличии ионизации формула (9.8) принимает вид:

$$I_e(\nu_{ij}) = h\nu_{ij}A_{ij}N_i(1-x), \quad (9.25)$$

где x — степень ионизации.

Из формул (9.8) и (9.9) следует, что с повышением энергии возбуждения уровня интенсивность линий в спектрах испускания атомов уменьшается. Кроме того, с ростом энергии возбуждения уменьшается и вероятность излучения. Именно поэтому наиболее яркими в спектре испускания являются резонансные линии, отвечающие переходу из первого низшего по энергии возбужденного состояния в основное.

9.1.4. Электронные спектры поглощения молекул

В общем случае молекула характеризуется совокупностью молекулярных и атомных орбиталей, некоторые из них заселены электронами, а остальные являются вакантными. Орбитали, обладающие одинаковой энергией, называются вырожденными.

Электронное состояние молекулы характеризуют мультиплетностью и орбитальным моментом. Если в молекуле все электроны спарены и спины их антипараллельны, то такое состояние называют синглетным, а если электроны в молекуле не спарены и спины их параллельны, то такое состояние называют триплетным, кваттетным и т. д.

По симметрии молекулярные орбитали делятся на два типа: σ - и π -орбитали. Первые симметричны, а вторые антисимметричны относительно оси, связывающей ядра. Атомными орбиталями являются ns -, np -, nd - и nf -орбитали. Их обычно называют n -орбиталями. Электронные переходы осуществляются между заселенными и вакантными молекулярными и атомными орбиталями. В результате молекула переходит в возбужденное состояние. Исходя из рассмотренных типов молекулярных и атомных орбиталей, можно выделить следующие электронные переходы: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (рис. 9.2).

Для электронных переходов в молекуле существуют следующие правила отбора:

- 1) запрещены электронные переходы, при которых происходит возбуждение более чем одного электрона;
- 2) запрещены электронные переходы между состояниями различной мультиплетности, например синглет-триплетный переход;
- 3) при наличии у молекулы центра симметрии запрещены переходы между термами с одной и той же электронной конфигурацией, например переходы с одной d -орбитали на другие.

Интенсивность полосы поглощения характеризуется величиной коэффициента молярного поглощения в точке максимума (ϵ_{\max}).

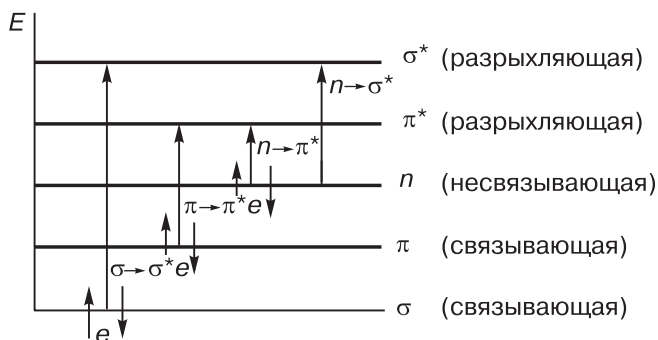


Рис. 9.2. Электронные состояния молекулы и переходы между ними

Полосы поглощения разрешенных электронных переходов характеризуются значениями $\epsilon_{\max} = 10^3 - 10^5$.

Интенсивность полосы поглощения тем выше, чем сильнее изменяется полярность связей при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное.

Области поглощения структурных элементов (хромофоров) органических молекул, отвечающие электронным переходам различных типов, приведены на рисунке 9.3.

Наибольшая энергия требуется для возбуждения $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходов, поскольку σ -связи являются наиболее прочными. Указанные переходы характерны для насыщенных соединений и проявляются преимущественно в вакуумной УФ-области.

Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ наблюдаются у насыщенных молекул, содержащих гетероатомы со свободными электронными парами. Поскольку энергия n -орбитали выше энергии σ -орбитали, полоса поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ -перехода располагается в более длинноволновой области, чем полоса поглощения $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода.

У полос $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов величина ϵ_{\max} достигает значений от сотни до нескольких тысяч.

В молекулах веществ с π -электронной системой связей могут быть возбуждены $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы. У сопряженных π -электронных систем положение и интенсивность соответствующих полос зависит от длины цепи

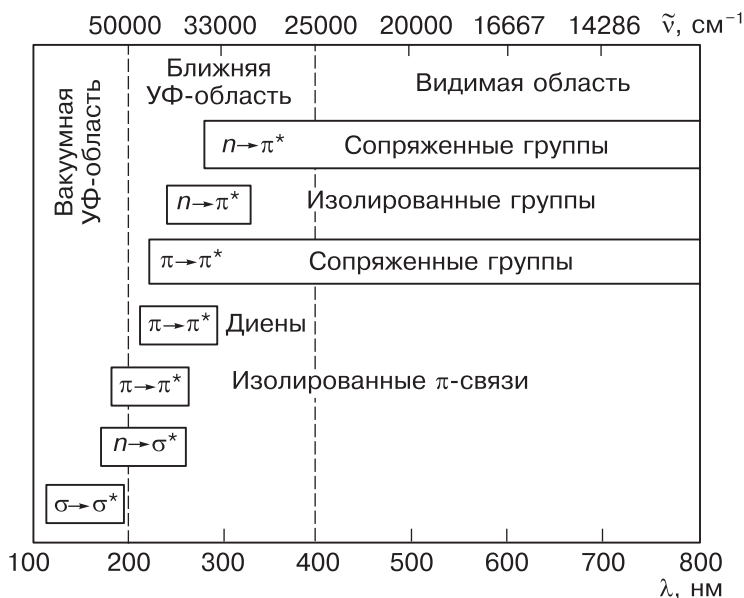


Рис. 9.3. Области поглощения, вызванного электронными переходами различных типов

сопряжения. По мере ее удлинения возрастает и длина волны, и интенсивность полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов.

В ненасыщенных молекулах, содержащих гетероатомы, кроме $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов возможны также и $n \rightarrow \pi^*$ -переходы. Полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов наиболее длинноволновые в спектре поглощения. Удлинение цепи сопряжения ненасыщенных молекул, содержащих гетероатомы, по-разному сказывается на $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходах. Полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода сдвигается в длинноволновую область существенно меньше, чем полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. При достаточно большой длине цепи сопряжения последняя перекрывает полосу $n \rightarrow \pi^*$ -перехода.

Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов существенно различаются по интенсивности. Для полос разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов ϵ_{\max} достигает значений 10^4 и выше, а запрещенных — от 100 до нескольких тысяч.

Полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов характеризуются значениями ϵ_{\max} от нескольких единиц до нескольких сотен. Низкая интенсивность этих полос объясняется тем, что $n \rightarrow \pi^*$ -переходы запрещены по симметрии.

Переход молекулы вещества из газовой фазы в раствор сопровождается изменением всех параметров спектров поглощения: положения, формы и интенсивности.

Разность энергий стабилизации основного и возбужденного состояний молекулы вещества в растворе определяет величину и направление сдвига полосы поглощения (рис. 9.4). Если энергия стабилизации основного состояния выше, чем возбужденного, то наблюдается высокочастотный сдвиг полосы поглощения. Если энергия стабилизации возбужденного состояния выше энергии стабилизации основного состояния, происходит низкочастотный сдвиг полосы поглощения.

Колебательная структура электронных полос поглощения в растворе, как правило, сглаживается или исчезает.

Важным критерием отнесения полос к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам является смещение их в коротковолновую область при переходе от неполярных растворителей к полярным. Причиной этого является уменьшение ди-

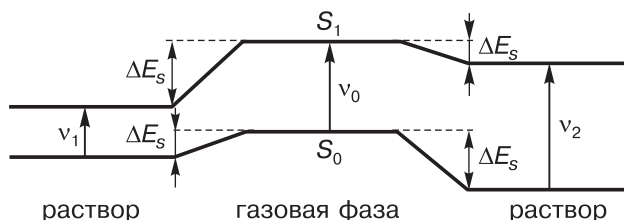


Рис. 9.4. Смещение электронных уровней молекулы под влиянием растворителя (колебательные и вращательные уровни для простоты не рассматриваются): S_0 — основное синглетное состояние; S_1 — возбужденное синглетное состояние; ΔE_s — энергия стабилизации растворителем

польного момента молекулы при $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждении. Второй причиной коротковолнового сдвига может быть образование водородных связей при взаимодействии протона гидроксилсодержащего растворителя с электронами неподеленной пары гетероатома. Энергия поглощения молекулой кванта лучистой энергии в этом случае расходуется как на электронное возбуждение, так и на разрыв водородных связей.

Самым надежным критерием отнесения полосы к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу является ее исчезновение в кислых средах вследствие протонирования молекул вещества.

Окраска комплексов переходных металлов обусловлена $d \rightarrow d$ -переходами.

d -Оболочка атома переходного металла пятикратно вырождена, т. е. в ней имеются пять энергетически эквивалентных орбиталей. Электрон может перейти с одной орбитали на другую без излучения или поглощения энергии.

В комплексах под воздействием поля лигандов пятикратно вырожденные d -орбитали расщепляются на группы с разными энергиями. Электронные переходы с одной группы орбиталей на другую могут осуществляться только с поглощением энергии. Величина энергии расщепления определяет окраску комплекса.

Энергия расщепления d -орбиталей Δ зависит от природы лиганда и симметрии комплекса. В тетраэдрических комплексах орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (их принято обозначать e_g) имеют более низкую энергию, а орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (их принято обозначать t_{2g}) — более высокую (рис. 9.5, а). В октаэдрических комплексах орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , наоборот, обладают меньшей энергией, а орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ — большей (рис. 9.5, б).

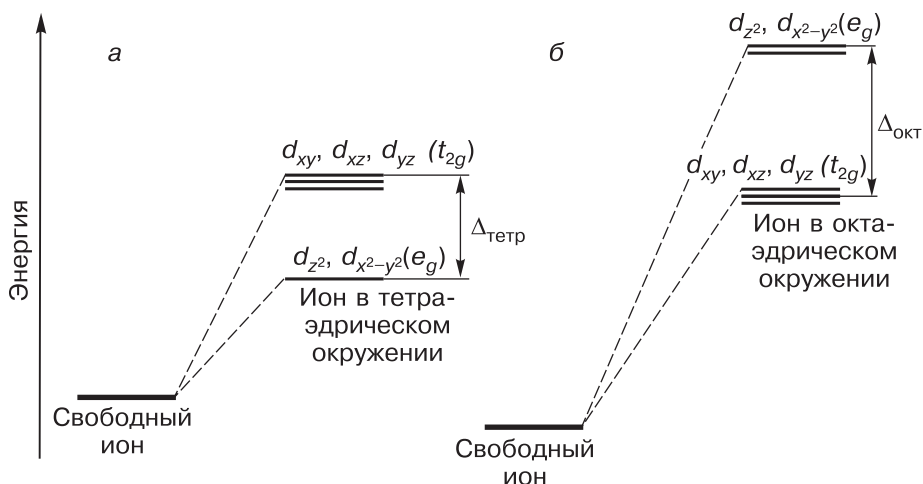
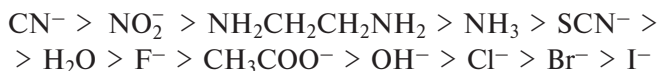


Рис. 9.5. Расщепление энергетических уровней d -электронов в тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) комплексах

У комплексов одного и того же переходного металла величина Δ тем больше, чем сильнее поле лигандов. Сила поля лигандов убывает в ряду:



Этот ряд называют спектрохимическим рядом.

$d \rightarrow d$ -Переходы запрещены правилами отбора. Причину их проявления в спектрах поглощения объясняют частичным смешиванием d - и p -орбиталей. В результате переход электрона осуществляется не просто с одной d -орбитали на другую, а со смешанной d , p -орбитали на d -орбиталь. Переходы же типа $d \rightarrow p$, напротив, разрешены.

Интенсивность полос, отвечающих $d \rightarrow d$ -переходам, характеризуется значениями $\epsilon_{\text{max}} = 1-10^2$.

Кроме $d \rightarrow d$ -переходов в комплексах переходных металлов наблюдаются переходы электронов с d -орбиталей, локализованных преимущественно на атоме металла, на орбитали, локализованные преимущественно на лигандах, или, наоборот, с орбиталей лиганда на орбитали металла. Такие электронные переходы вызывают появление в спектрах поглощения широких, интенсивных полос с $\epsilon_{\text{max}} = 10^3-10^4$, называемых полосами переноса заряда. В частности, интенсивные полосы в спектрах поглощения ионов MnO_4^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} и др. объясняют переходом электрона с общей молекулярной орбитали лигандов на орбиталь, локализованную на атоме металла.

Полоса, наблюдаемая в спектре поглощения 1,10-фенантролината Fe(II) в видимой области, связана с переносом электрона с орбитали железа на одну из вакантных разрыхляющих π^* -орбиталей 1,2-фенантролина.

Большинство лигандов обладает собственным поглощением и до образования комплексов. Они характеризуются наличием определенных электронных переходов и связанных с ними полос поглощения. При образовании комплексов лиганды образуют новые химические связи, а на их электронную систему воздействует поле центрального атома. Под воздействием этих факторов происходит смещение полос поглощения лигандов и изменяется их интенсивность. Полосы такого типа называют интралигандными.

9.1.5. Молекулярная люминесценция

Под люминесценцией понимают излучение света частицами вещества при температуре T , избыточное над тепловым излучением этих частиц при той же температуре.

Люминесцентное излучение является неравновесным процессом и вызывается сравнительно небольшим числом частиц вещества, переходящих в возбужденное состояние под действием источника возбуж-

дения люминесценции. Возвращение возбужденных частиц в основное состояние сопровождается люминесцентным излучением. Длительность этого излучения определяется длительностью (средним временем жизни) возбужденного состояния, зависящей от свойств излучающих частиц и окружающей их среды.

Люминесцирующие вещества называют люминофорами.

По длительности возбужденного состояния и спектральному составу молекулярную люминесценцию подразделяют на флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция — излучательный переход между двумя электронными состояниями одинаковой мультиплетности: $S_1 \rightarrow S_0$ (S_1 — первое возбужденное синглетное состояние, S_0 — основное синглетное состояние). Длительность флуоресценции $\tau \approx 10^{-8} - 10^{-7}$ с.

Фосфоресценция — излучательный переход между электронными состояниями разной мультиплетности: $T_1 \rightarrow S_0$ (T_1 — первое возбужденное триплетное состояние). Длительность фосфоресценции $\tau \approx 10^{-4} - 10^2$ с. Спектр фосфоресценции сдвинут в низкочастотную (длинноволновую) область относительно спектра флуоресценции на величину, равную разности энергий состояний S_1 и T_1 .

Эффективность преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции характеризуют выходом люминесценции. Энергетический выход люминесценции ϕ_E определяется отношением излучаемой люминофором энергии E_e к поглощенной им энергии возбуждения E_a :

$$\phi_E = E_e / E_a \quad (9.26)$$

Для фотолюминесценции, возбуждаемой электромагнитным излучением УФ и видимого спектральных диапазонов, введено понятие квантового выхода ϕ_k , представляющего собой отношение числа квантов люминесценции N_e к числу поглощенных квантов возбуждающего излучения N_a :

$$\phi_k = N_e / N_a \quad (9.27)$$

Энергетический и квантовый выходы связаны соотношениями:

$$\phi_k = \phi_E (v_a / v_e) \quad \text{или} \quad \phi_k = \phi_E (\lambda_e / \lambda_a), \quad (9.28)$$

где v_e , λ_e — частота и длина волны испускаемого кванта, а v_a , λ_a — частота и длина волны поглощенного кванта.

Основные законы молекулярной фотолюминесценции

Правило Каши. Спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света.

Закон Стокса—Ломмеля. Спектр люминесценции в целом и его максимум сдвинуты относительно спектра поглощения и его максимума

в длинноволновую область. Причина этого заключается в превращении энергии поглощенных квантов в тепловую энергию:

$$h\nu_a = h\nu_e + Q, \quad (9.29)$$

где $h\nu_a$ — энергия поглощенного фотона; $h\nu_e$ — энергия фотона люминесценции; Q — энергия теплового движения молекулы.

Антистоксово люминесцентное излучение наблюдается в тех случаях, когда к энергии фотона возбуждающего света $h\nu_a$ добавляется энергия теплового движения молекул люминофора:

$$h\nu_e = h\nu_a + bkT, \quad (9.30)$$

где b — коэффициент, определяемый природой люминофора; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Закон Вавилова. Флуоресценция сохраняет постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинную, чем она сама.

Закон затухания. После прекращения возбуждения интенсивность флуоресценции спадает со временем по экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (9.31)$$

где I_0 — интенсивность свечения в момент прекращения возбуждения люминесценции; I_t — интенсивность свечения в момент времени t , τ — длительность люминесценции, называемая также средним временем жизни, или средней длительностью возбужденного состояния.

Правило Левшина. Спектры поглощения и флуоресценции, представленные в виде графиков $\varepsilon = f(\nu)$ и $I/\nu = f(\nu)$, зеркально симметричны относительно прямой, перпендикулярной к оси частот и проходящей через точку пересечения спектров ν_0 , причем для ν_0 справедливо выражение:

$$\nu_a + \nu_f = 2\nu_0, \quad (9.32)$$

где ν_a и ν_f — симметричные частоты поглощения и флуоресценции.

Пример 1. По официальному определению 11-й Генеральной конференции по мерам и весам 1 метр равен 1650763,73 длины волны излучения, соответствующего переходу между уровнями $2p_{10}$ и $5d_5$ изотопа $^{86}\text{Kг}$ в вакууме. Рассчитайте для этого перехода: а) λ (Å, нм, мкм); б) ν (Гц); в) $\tilde{\nu}$ (см $^{-1}$).

Решение. а) $\lambda = (1/1650763,73) \text{ м} = 6057,80211 \text{ Å} = 605,780211 \text{ нм} = 0,605780211 \text{ мкм}$;

б) $\nu = c/\lambda = 299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} / (1/1650763,73) \text{ м} = 4,94886516 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$;

в) $\tilde{\nu} = 1,65076373 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} = 1,65076373 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Пример 2. В спектре аквакомплекса $V(H_2O)_6^{3+}$ при 565 нм наблюдается полоса $d \rightarrow d$ -перехода. Рассчитайте энергию расщепления d -орбиталей иона V^{3+} в октаэдрическом поле лигандов: а) в Дж и эВ; б) в Дж · моль⁻¹ и кал · моль⁻¹.

Решение. а) $E = hc/\lambda = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} / (565 \times 10^{-9}) \text{ м} = 3,52 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; E = 3,52 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} / (1,60217733 \cdot 10^{-19}) \text{ Дж} \cdot \text{эВ}^{-1} = 2,19 \text{ эВ};$

б) $E = (hc/\lambda) \cdot N_A = 3,52 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2,12 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}; E = 2,12 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} / 4,1868 \text{ Дж} \cdot \text{кал}^{-1} = 5,06 \cdot 10^4 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}.$

Пример 3. Рассчитайте естественную ширину D -линий атома натрия (589,0 и 589,6 нм), соответствующих переходам $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ и $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ с временем жизни в возбужденном состоянии $\tau = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Рассчитайте доплеровское уширение тех же линий при 2500 °С. Рассчитанные величины выразить в Гц и нм.

Решение. а) Естественная ширина спектральных линий: $\Delta\nu_N = 1/2\pi\tau = 1/(2 \cdot 3,14 \cdot 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ с}) = 1,0 \cdot 10^7 \text{ Гц}$ ($\Delta\nu_N(589,0) \approx \Delta\nu_N(589,6)$); $\Delta\lambda_N(589,0) = \Delta\nu_N \lambda^2/c = \lambda^2/2\pi\tau c = (589,0 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 / (2 \cdot 3,14 \cdot 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ с} \times 299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}) = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ м} (1,2 \cdot 10^{-5} \text{ нм}); \Delta\lambda_N(589,6) \approx \Delta\lambda_N(589,0);$

б) доплеровское уширение спектральных линий:

$$\Delta\nu_D, \text{ с}^{-1} = 7,1 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \cdot (T/M)^{1/2} = 2,1 \cdot 10^{11} \cdot (T/M)^{1/2} / \lambda_0,$$

где M — молярная масса частицы, г · моль⁻¹; ν_0, λ_0 — положение максимума линии в спектре в с⁻¹ и нм соответственно;

$$\Delta\nu_D(589,0) = 2,1 \cdot 10^{11} \cdot (2773,15/22,98977)^{1/2} / 589,0 = 3,9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$$

$$\Delta\nu_N(589,6) \approx \Delta\nu_N(589,0)$$

$$\Delta\lambda_D = \Delta\nu_D \cdot \lambda^2/c$$

$$\Delta\lambda_D(589,0) = 3,9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \cdot (589,0 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 / 299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ м} (4,5 \cdot 10^{-3} \text{ нм}) \quad \Delta\lambda_D(589,6) \approx \Delta\lambda_D(589,0)$$

Пример 4. Рассчитайте отношение заселенностей 3^2S и 3^2P термов атома натрия при 2500 °С, если длины волн дублета, обусловленного электронными переходами между этими термами, равны 589,0 и 589,6 нм.

Решение. Линия натрия 589,0 нм отвечает переходу $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$, а линия 589,6 нм — переходу $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$. Статистический вес терма выражается формулой $g = 2J + 1$, а соотношение весов 3^2P и 3^2S термов равно:

$$\frac{g_{3^2P}}{g_{3^2S}} = \frac{(2 \cdot 3/2) + 1 + (2 \cdot 1/2) + 1}{(2 \cdot 1/2) + 1} = 3$$

Примем для упрощения расчетов, что энергии переходов примерно одинаковы и соответствуют некоторой усредненной длине волны $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2 = 589,3$ нм. Тогда для отношения заселенностей получим:

$$\frac{N_{3^2P}}{N_{3^2S}} = 3 \cdot \exp\left(-\frac{hc}{kT\lambda}\right) =$$

$$= 3 \cdot \exp\left(-\frac{6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{589,3 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 2773,15 \text{ К}}\right) = 4,50 \cdot 10^{-4}$$

Задачи

1. Согласно определению 13-й Генеральной конференции по мерам и весам, 1 секунда равна 9192631770 периодам излучения, соответствующего энергетическому переходу между двумя сверхтонкими уровнями изотопа ^{133}Cs . Рассчитайте частоту (Гц), волновое число (см^{-1}) и длину волны (Å, нм, мкм) этого перехода. *Ответ:* $9,1926 \cdot 10^9$ Гц; $0,30644 \text{ см}^{-1}$; $3,2612 \cdot 10^8$ Å, $3,2612 \cdot 10^7$ нм, $3,2612 \cdot 10^4$ мкм.

2. Рассчитайте частоту ν (Гц) и волновое число $\tilde{\nu}$ (см^{-1}), соответствующие каждой из перечисленных ниже длин волн λ электромагнитного излучения: а) 400 нм; б) 17 Å; в) 0,030 см; г) $1,3 \cdot 10^{-7}$ см; д) 6,1 мкм. *Ответ:* а) $7,49 \cdot 10^{14}$ Гц, $2,50 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$; б) $1,8 \cdot 10^{17}$ Гц, $5,9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$; в) $1,0 \cdot 10^{12}$ Гц, $3,3 \cdot 10^1 \text{ см}^{-1}$; г) $2,3 \cdot 10^{17}$ Гц, $7,7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$; д) $4,9 \cdot 10^{13}$ Гц, $1,6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

3. Рассчитайте длину волны λ (нм) и волновое число $\tilde{\nu}$ (см^{-1}) для каждой из перечисленных ниже частот электромагнитного излучения ν (Гц): а) $1,97 \cdot 10^9$; б) $4,75 \cdot 10^{13}$; в) $6,23 \cdot 10^{15}$; г) $9,56 \cdot 10^{19}$. *Ответ:* а) $1,52 \cdot 10^8$ нм, $6,57 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$; б) $6,31 \cdot 10^3$ нм, $1,58 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; в) 48,1 нм, $2,05 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$; г) $3,14 \cdot 10^{-3}$ нм, $3,19 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}$.

4. Оцените энергию фотонов (эВ, Дж, кал \cdot моль $^{-1}$) следующих спектральных диапазонов: а) рентгеновского ($\lambda < 10$ нм); б) ультрафиолетового (10–400 нм); в) видимого (400–750 нм); г) инфракрасного (750 нм–1 мм); д) микроволнового (1 мм–10 см); е) радиочастотного (> 10 см). *Ответ:* а) $> 1,2 \cdot 10^2$ эВ, $> 2 \cdot 10^{-17}$ Дж, $> 3 \cdot 10^6$ кал/моль; б) 3–1,2 $\cdot 10^2$ эВ, $5 \cdot 10^{-19}$ – $2 \cdot 10^{-17}$ Дж, $7 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^6$ кал/моль; в) 1,7–3 эВ, $2,6 \cdot 10^{-19}$ – $5 \cdot 10^{-19}$ Дж, $4 \cdot 10^4$ – $7 \cdot 10^4$ кал/моль; г) $1,2 \cdot 10^{-3}$ –1,7 эВ, $2 \cdot 10^{-22}$ – $2,6 \cdot 10^{-19}$ Дж, $3 \cdot 10^1$ – $4 \cdot 10^4$ кал/моль; д) $1,2 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$ эВ, $2 \cdot 10^{-24}$ – $2 \cdot 10^{-22}$ Дж, $3 \cdot 10^{-1}$ – $3 \cdot 10^1$ кал/моль; е) $< 1,2 \cdot 10^{-5}$ эВ, $< 2 \cdot 10^{-24}$ Дж, $< 3 \cdot 10^{-1}$ кал/моль.

5. Найдите волновые числа, отвечающие энергиям переходов: а) 100 Дж \cdot моль $^{-1}$; б) 1 эВ; в) 1 ккал \cdot моль $^{-1}$. *Ответ:* а) $8,36 \text{ см}^{-1}$; б) $8,1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; в) $3,5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$.

6. Вычислите длину волны излучения, поглощаемого молекулой, если энергия соответствующего перехода в расчете на 1 моль равна: а) 0,001 ккал; б) 1 ккал; в) 30 ккал; г) 100 ккал. Каким спектральным диапазонам отвечают эти длины волн? *Ответ:* а) $2,9 \cdot 10^{-2}$ м, микроволновая; б) $2,9 \cdot 10^{-5}$ м, ИК; в) 953 нм, ИК; г) 286 нм, УФ.

7. В каких областях спектра будут находиться спектральные линии, отвечающие энергиям ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$): а) 200–800; б) 10–20; в) 0,01–1? *Ответ:* а) УФ, видимая; б) ИК; в) микроволновая.

8. В таблице даны некоторые из энергетических уровней гипотетического одноэлектронного атома:

N	1	2	3	4	5	∞
E , эВ	–15,60	–5,30	–3,08	–1,45	–0,80	0

Нарисуйте диаграмму энергетических уровней и определите: а) энергию ионизации; б) коротковолновую границу спектральной серии, заканчивающейся на $n = 2$; в) энергию возбуждения в состоянии с $n = 3$; г) волновое число фотона, излучаемого при переходе из состояния с $n = 3$ в основное состояние; д) какую энергию будет иметь после взаимодействия с этим атомом электрон, если его начальная кинетическая энергия равна 6 эВ; 11 эВ; *Ответ:* а) 15–60 эВ; б) 234 нм; в) 12,52 эВ; г) $1,01 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$; д) 6 эВ; 0,7 эВ.

9. В эмиссионном спектре одноэлектронного атома наблюдаются две линии: при 120 и 100 нм, отвечающие переходам $2^2P \rightarrow 1^2S$ и $3^2P \rightarrow 1^2S$. Пучок электронов с энергией 11 эВ попадает на газ, состоящий из этих атомов: а) с какой энергией электроны будут вылетать из газа; б) как изменится ответ на этот вопрос, если энергия электронов возрастет до 13 эВ? *Ответ:* а) 0,67 эВ; б) 2,67 эВ и 0,60 эВ.

10. На сколько изменится энергия электрона в атоме водорода в результате излучения фотона с $\lambda = 4,86 \cdot 10^{-7} \text{ нм}$? *Ответ:* на 2,55 эВ.

11. При облучении паров ртути электронами энергия атома ртути увеличилась на 4,88 эВ. Какова длина волны излучения атома ртути при переходе в невозбужденное состояние? *Ответ:* 254 нм.

12. При излучении фотона полная энергия атома водорода изменилась на 2,56 эВ. Какова длина волны излучаемого света? *Ответ:* 434 нм.

13. Энергии электронных состояний атома лития составляют (эВ): $2^2P - 1,85$, $3^2P - 3,83$, $4^2D - 4,55$. Энергия основного состояния 2^2S принята за нуль. Найдите длины волн переходов $3^2P \rightarrow 2^2S$ и $4^2D \rightarrow 2^2P$. *Ответ:* 324 нм и 1722 нм.

14. Потенциал ионизации атома рубидия составляет 4,18 эВ. Наблюдаются ли в его эмиссионном спектре линии с $\lambda < 255 \text{ нм}$? Ответ под-

твердите расчетами. *Ответ:* нет, коротковолновая граница составляет 299 нм.

15. Потенциал ионизации атома водорода равен 13,6 эВ. Какова наибольшая длина волны излучения, которое может ионизировать атомы водорода? *Ответ:* 91,2 нм.

16. Найдите расщепление ΔE (эВ) уровня $4p$ атома калия, если длины волн компонент дублета равны 769,898 и 766,491 нм. *Ответ:* $7,16 \cdot 10^{-3}$ эВ.

17. Первый потенциал ионизации атома гелия равен 24,6 В. Какая энергия (эВ) требуется для ионизации атома гелия? До какой температуры следует нагреть гелиевый газ, чтобы его атомы могли ионизировать друг друга при столкновениях?

Указание. Учесть, что средняя кинетическая энергия частиц определяется температурой T : $E = 3/2kT$, где k — константа Больцмана. *Ответ:* $1,90 \cdot 10^5$ К.

18. Рассчитайте величину смещения линий (см^{-1} , Å) в спектре изотопов водорода, отвечающих переходам:

I. С $n_j = 4$ на $n_i = 1$ для изотопов: а) H и D; б) H и T, в) D и T.

II. С $n_j = 4$ на $n_i = 2$ для изотопов: а) H и D; б) H и T.

Ответ: I. а) $30,84 \text{ см}^{-1}$ ($0,29 \text{ Å}$); б) $35,99 \text{ см}^{-1}$ ($0,34 \text{ Å}$); в) $5,15 \text{ см}^{-1}$ ($0,05 \text{ Å}$). II. а) $6,17 \text{ см}^{-1}$ ($1,46 \text{ Å}$); б) $7,20 \text{ см}^{-1}$ ($1,70 \text{ Å}$).

19. В эмиссионном спектре изотопа водорода линия серии Пашена располагается при $\lambda = 1875,11$ нм. Какова длина волны этой же линии в эмиссионном спектре изотопа T? *Ответ:* 1874,45 нм.

20. Рассчитайте естественную ширину (Å) линии, наблюдаемой в эмиссионном спектре при $\lambda = 500,0$ нм, если время жизни возбужденного состояния, отвечающего этой линии, составляет 10^{-9} с. *Ответ:* $1,3 \cdot 10^{-4}$ нм.

21. Оцените величину доплеровского уширения (Å) D-линии атома натрия (589,3 нм) при $T = 2000$ К. *Ответ:* $3,8 \cdot 10^{-3}$.

22. Энергия возбуждения атома лития равна 1,85 эВ, а время жизни возбужденного состояния составляет $6,5 \cdot 10^{-8}$ с. Сопоставьте естественную ширину линии в эмиссионном спектре атома лития с величиной ее доплеровского уширения при а) 2000 К и б) 3000 К (в Å и см^{-1}). *Ответ:* естественное уширение $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$ ($8,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$); доплеровское уширение: а) $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ Å}$ ($0,12 \text{ см}^{-1}$); б) $6,8 \cdot 10^{-2} \text{ Å}$ ($0,15 \text{ см}^{-1}$).

23. Какова естественная ширина спектральной линии (эВ), если время жизни возбужденного состояния 10^{-8} с? *Ответ:* $6,2 \cdot 10^{-6}$ эВ.

24. Атомы натрия в высокотемпературных источниках излучают дублет: 1140,4 нм ($4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$) и 1138,3 нм ($4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$). Рассчитайте

отношение заселенностей 3^2P - и 4^2S -уровней: а) в пламени ацетилен—кислород (3100 °С); б) в наиболее горячей части индуктивно-связанной плазмы (8000 °С). Отношение статистических весов возбужденного и основного состояний принять равным 3. *Ответ:* а) 0,07; б) 0,65.

25. Для ионов Mg^+ сравните отношение числа частиц в возбужденном состоянии 3^2P к числу частиц в основном состоянии 3^2S в пламенах: а) природный газ—воздух (1800 °С); б) водород—кислород (2600 °С); в) ацетилен—кислород (3100 °С) и в индуктивно-связанной плазме (5700 °С). Энергия возбуждения 3^2P -уровней составляет 4,43 эВ. Отношение статистических весов возбужденного и основного состояний примите равным 3. Результаты расчета представьте в виде графика зависимости отношения заселенностей возбужденного и основного уровней от температуры. *Ответ:* а) $5,1 \cdot 10^{11}$; б) $5,1 \cdot 10^{-8}$; в) $7,2 \cdot 10^{-7}$; г) $5,4 \cdot 10^{-4}$.

26. Определите отношение числа атомов газообразного лития в состоянии 2^2P к числу атомов в основном состоянии 2^2S в пламенах: а) природный газ—воздух (1800 °С); б) водород—воздух (2200 °С); в) водород—кислород (2600 °С); г) ацетилен—кислород (3100 °С). Длина волны резонансной линии $2^2P \rightarrow 2^2S$ атома лития $\lambda = 670,78$ нм. Отношение статистических весов возбужденного и основного состояний принять равным 3. Используя результаты расчетов, постройте график зависимости отношения числа атомов в возбужденном и основном состояниях от температуры источника возбуждения. *Ответ:* а) $9,6 \cdot 10^{-5}$; б) $5,4 \cdot 10^{-4}$; в) $1,8 \cdot 10^{-3}$; г) $5,1 \cdot 10^{-3}$.

27. Константа ионизации атомов щелочного металла в пламени ($M = M^+ + e^-$) зависит от температуры пламени следующим образом:

$$\lg K = -5041E/T + 5/2 \lg T - 6,49,$$

где E — потенциал ионизации атома в эВ.

а) Рассчитайте значения константы ионизации атомов калия ($E = 4,34$ эВ) для 2000 К, 2500 К, 3000 К.

б) Выразите константу ионизации щелочного металла через парциальное давление p атомов металла и долю ионизированных атомов α .

в) Для парциального давления $p = 1 \cdot 10^{-6}$ атм рассчитайте доли ионизированных атомов калия при указанных выше температурах и укажите, какая температура подходит для пламенного эмиссионного определения калия.

г) Будет ли влиять на результаты расчетов ионизация газов пламени?

Ответ: а) $6,67 \cdot 10^{-10}$; $1,79 \cdot 10^{-7}$; $8,13 \cdot 10^{-6}$; в) 0,025; 0,34; 0,90.

28. В какой области спектра наблюдаются линии атома натрия, отвечающие переходам: а) $4S \rightarrow 3P$ (резкая серия); б) $4F \rightarrow 3D$ (серия Бергмана); в) $3D \rightarrow 3P$ (диффузная серия)? *Ответ:* а) 1168,3 нм; б) 1846,2 нм; в) 839,5 нм.

29. Вычислите разность энергий между нулевым и первым возбужденным колебательным уровнями молекулы H^{35}Cl в эВ, если волновое число колебательного перехода равно 2890 см^{-1} . *Ответ:* 0,35 эВ.

30. Определите длину волны света, поглощаемого ионом $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, если величина расщепления в поле лигандов $\Delta = 239 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Какова окраска акваиона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$? *Ответ:* 500 нм.

31. В какую область спектра будет смещаться полоса поглощения, наблюдаемая в электронном спектре парообразного вещества при $\lambda = 473 \text{ нм}$ при его растворении, если в растворе энергия основного электронного состояния уменьшается на $4,20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энергия низшего возбужденного состояния уменьшается на $12,55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$? Какова величина этого смещения $\Delta\lambda$ (нм)? *Ответ:* в длинноволновую, $\Delta\lambda = 16 \text{ нм}$.

32. Пользуясь законом распределения Больцмана, рассчитайте отношение числа молекул в колебательном состоянии с $v = 1$ к числу молекул в основном состоянии ($v = 0$) при 25°C : а) для молекул H^{35}Cl (волновое число соответствующего перехода $\tilde{\nu} = 2890 \text{ см}^{-1}$); б) для молекул $^{127}\text{I}_2$ ($\tilde{\nu} = 213 \text{ см}^{-1}$). Отношение статистических весов $g(v=1)/g(v=0)$ принять равным 1. *Ответ:* а) $8,8 \cdot 10^{-7}$; б) 0,36.

33. Люминесцирующее вещество поглощает ультрафиолетовое излучение с длиной волны 280 нм и светится зеленым светом с длиной волны 508 нм. Какую энергию каждый фотон передает люминесцирующему веществу? *Ответ:* 2,00 эВ.

Вопросы

1. Поясните следующие термины: стационарные состояния, энергетические уровни, основное (нормальное) состояние, возбужденное состояние, поглощение, испускание, фотон, длина волны, частота, волновое число, спектральная линия, интенсивность спектральной линии, заселенность энергетических уровней, спектр поглощения, спектр испускания.
2. Объясните происхождение спектров испускания (эмиссионных) и спектров поглощения (абсорбционных) атомов и молекул с позиций квантовой теории.
3. Какими величинами характеризуются линии и полосы, наблюдаемые в спектрах испускания и поглощения?
4. Какие энергетические уровни и переходы изучают в: а) атомной спектроскопии; б) молекулярной спектроскопии?

5. Для каких систем характерно появление: а) линейчатых; б) полосатых спектров?
6. Какие из указанных частиц K , Na , CO , Ar , N_2 , $CaOH$, MnO_4^- , CH_4 имеют в электронных спектрах линии, а какие — полосы?
7. Какой интервал длин волн отвечает оптическому диапазону?
8. Какой области спектра соответствует излучение с длиной волны: а) 703 нм; б) 11,5 см; в) 3,62 мкм; г) 9,25 Å? Каким энергетическим переходам оно отвечает? Какие методы анализа основаны на этих переходах?
9. Спектр газообразного цезия прост и напоминает спектр газообразного лития, а спектр газообразного железа чрезвычайно сложен. Дайте качественное объяснение этого различия.
10. Какие электронные переходы называются резонансными? Почему при определении элементов пламенно-эмиссионным методом используют резонансные линии, соответствующие переходам с первого возбужденного уровня?
11. В какую область спектра будут смещаться резонансные линии в спектрах атомов в ряду $Na-Mg-P$?
12. Какой процент атомов определяемого элемента формирует аналитический сигнал в методе: а) пламенной эмиссионной спектрометрии; б) атомно-абсорбционной спектрометрии в пламени?
13. Какие факторы определяют интенсивность эмиссионной линии?
14. Сформулируйте правила отбора электронных переходов в атомах. Укажите разрешенные переходы для термов: 2S , 2P , 2D .

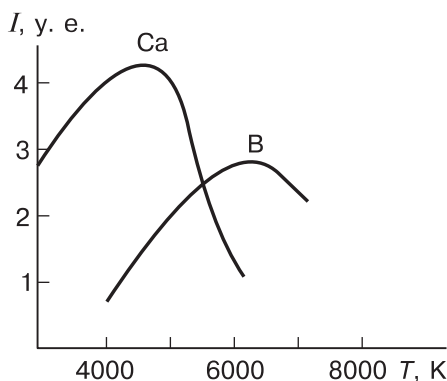


Рис. 9.6. Зависимость интенсивности спектральных линий атомов Ca и B от температуры

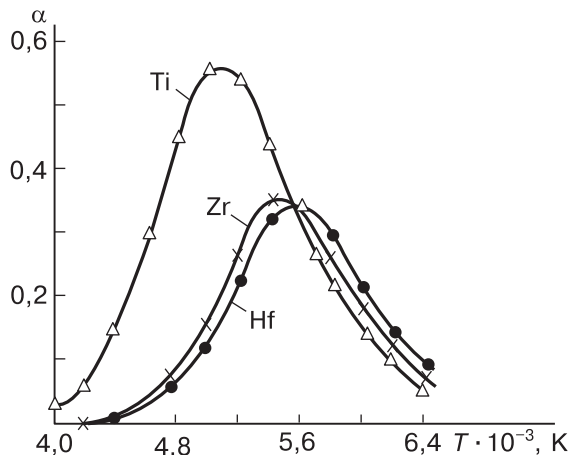


Рис. 9.7. Изменение доли свободных атомов Ti, Zr, Hf в зависимости от температуры

15. На рисунке 9.6 приведены зависимости интенсивности спектральных линий кальция и бора от температуры. Чем объяснить наличие максимумов на кривых?
16. На рисунке 9.7 показано изменение доли свободных атомов Ti, Zr, Hf в зависимости от температуры. Чем объяснить колоколообразный характер приведенных зависимостей?
17. Как меняется величина дублетного расщепления низших 2P -термов атомов щелочных металлов с ростом атомного номера?
18. Какие типы переходов в молекуле вызываются поглощением: а) ультрафиолетового; б) видимого, в) инфракрасного излучения?
19. Изобразите схематически расположение энергетических уровней, соответствующих σ -, π - и n -молекулярным орбиталям, и укажите возможные типы электронных переходов между ними.
20. Почему теплота, выделяющаяся при возвращении молекул из возбужденного электронного состояния в основное, практически не оказывает влияния на состояние фотометрируемой системы?
21. α, β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны характеризуются интенсивной ($\epsilon \approx 10^4$) полосой в области 200–240 нм и низкоинтенсивной ($\epsilon \approx 10^2$) полосой в области 300–320 нм. Используя схему n - и π -энергетических уровней группировки $C=C-C=O$, укажите, какому типу электронных переходов отвечают указанные полосы (рис. 9.8).
22. Как связаны величины пропускания (T , %) и оптической плотности (A)?

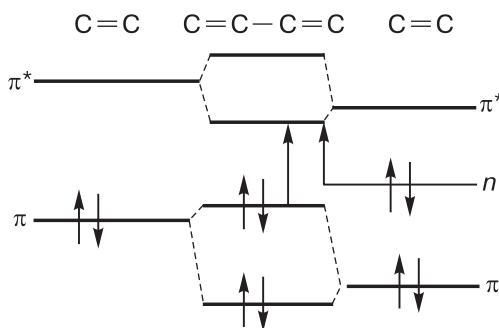


Рис. 9.8. Схема π - и π^* -энергетических уровней группировки $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$

23. В каких единицах измеряются величины A , T , ϵ и k ? Каков физический смысл коэффициентов ϵ и k ?
24. Укажите способы графического представления электронных спектров поглощения. Оцените целесообразность того или иного способа представления.
25. Аквакомплекс $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ поглощает пурпурную компоненту видимого света ($\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ нм}$) и имеет зеленую окраску. Ион $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ поглощает желто-зеленую компоненту света ($\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ нм}$), его окраска фиолетовая. Комплекс никеля с этилендиамином $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (en) состава $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ поглощает зеленый свет ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ нм}$) и окрашен в пурпурный цвет. Как объяснить изменение окраски в ряду $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} - \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} - \text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$?
26. Какие типы электронных переходов возможны для молекулы формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$? Какому переходу отвечает длинноволновая полоса при 310 нм ($\epsilon \approx 5$)? Чем объяснить ее низкую интенсивность?
27. Идентифицируйте спектры поглощения (рис. 9.9) бутена-1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) и бутанона ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$).

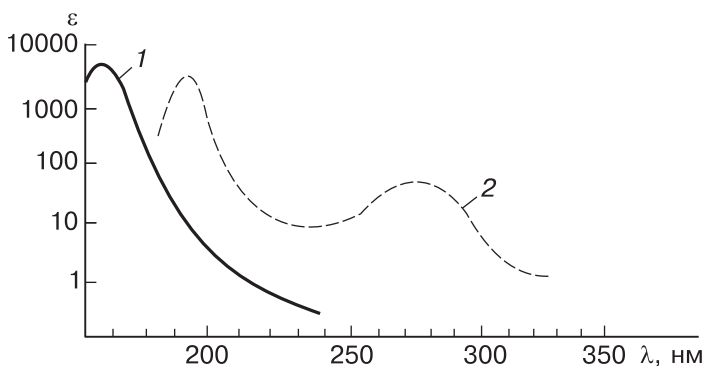


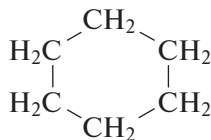
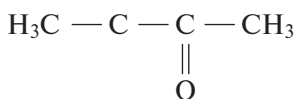
Рис. 9.9. Спектры поглощения бутена-1 и бутанона

28. Почему ионы Cu(I) , Zn(II) , Cd(II) , Hg(II) бесцветны, а ионы Cu(II) , Ni(II) и Co(II) окрашены?
29. Почему полоса поглощения в спектре иона $\text{V(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ находится в более коротковолновой области по сравнению с полосой поглощения иона $\text{V(H}_2\text{O)}_6^{2+}$?
30. Ионы $\text{Mn(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ и MnO_4^- поглощают излучение в видимой области спектра:

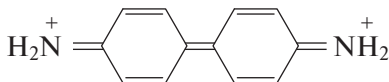
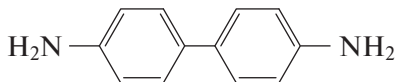
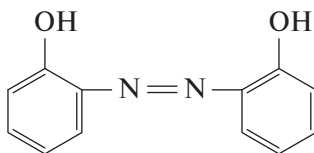
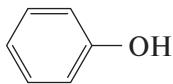
	$\text{Mn(H}_2\text{O)}_6^{2+}$	MnO_4^-
λ_{max} , нм	475	528
ϵ_{max}	≈ 5	$2,9 \cdot 10^3$

Переходы какого типа обуславливают поглощение излучения видимого спектрального диапазона? Чем объяснить весьма низкую интенсивность полосы акваиона $\text{Mn(H}_2\text{O)}_6^{2+}$?

31. Какие из перечисленных ниже веществ обладают поглощением в ближней УФ-области спектра?



32. Какие из перечисленных ниже веществ обладают поглощением в видимой области спектра?



33. Какая из двух молекул — $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ или C_6H_6 — будет поглощать электромагнитное излучение с большей длиной волны? Почему?
34. На рисунке 9.10 приведены спектры поглощения четырех полиеновых кислот $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$ с $n = 1, 2, 3, 4$. Укажите, какая спектральная кривая какой кислоте соответствует. Ответ мотивируйте.

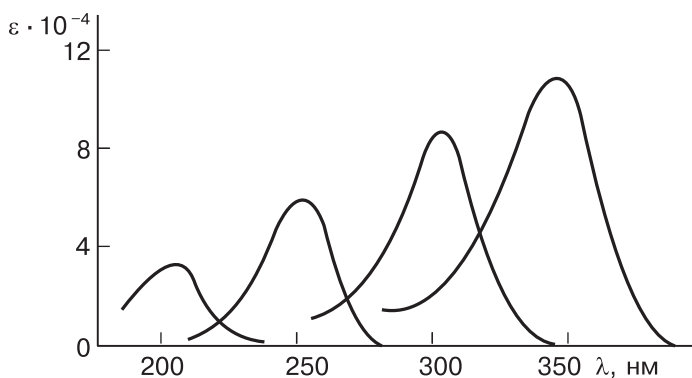


Рис. 9.10. Спектры поглощения полиеновых кислот $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$ с $n = 1, 2, 3, 4$

35. В УФ-спектре $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ наблюдаются две полосы поглощения при 230 и 270 нм. Одна из полос обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в бензольном кольце, а другая отвечает переходу с переносом заряда от неподеленной пары электронов мышьяка к кольцу. Полоса при 230 нм чувствительна к замене растворителя, а полоса при 270 нм не изменяется при замене растворителя. Какую из полос следует отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу?
36. Как влияет замена неполярного растворителя полярным на положение полосы поглощения в электронном спектре, если: а) основное и возбужденное состояния — нейтральные (то есть разделения зарядов не наблюдается); б) основное состояние — нейтральное, а возбужденное — полярное; в) основное — состояние полярное, а возбужденное — нейтральное?
37. На рисунке 9.11 приведены спектры поглощения α -нафтиламина в спиртовом и подкисленном водно-спиртовом растворах. Какому растворителю соответствует каждая спектральная кривая?

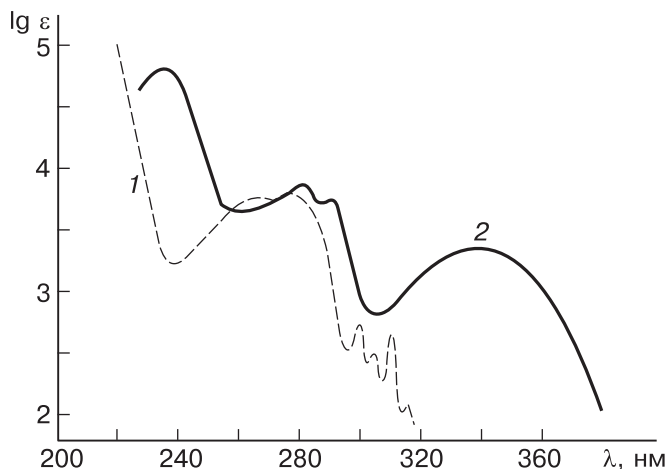


Рис. 9.11. Спектры поглощения α -нафтиламина в спиртовом и подкисленном водно-спиртовом растворах

38. В каком случае проявление тонкой колебательной структуры электронного перехода наиболее вероятно — в CCl_4 или CH_3CN ? Почему?
39. На рисунке 9.12 приведены спектры поглощения бензоилацетона $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—CH}_2\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—CH}_3$ при различных значениях pH: 1 — 2,03–6,58; 2 — 7,80; 3 — 8,40; 4 — 8,90; 5 — 10,02–11,08. Какие выводы можно сделать на основании этих данных?

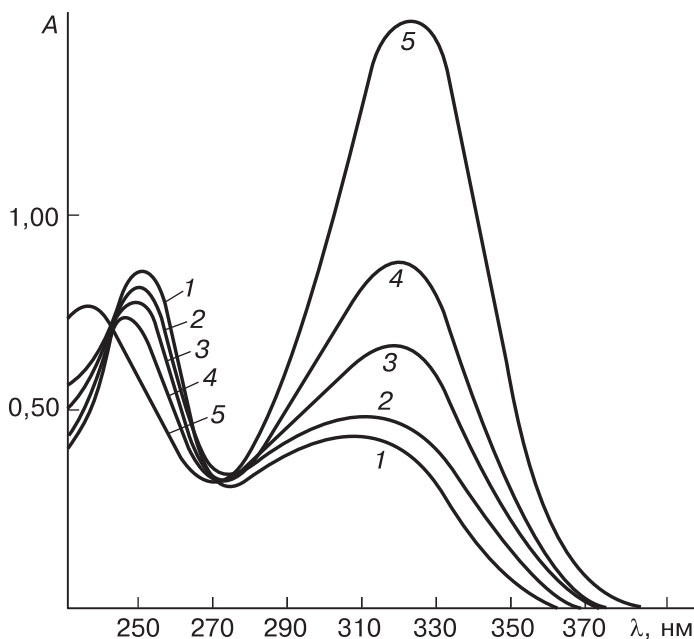


Рис. 9.12. Спектры поглощения бензоилацетона при различных значениях pH

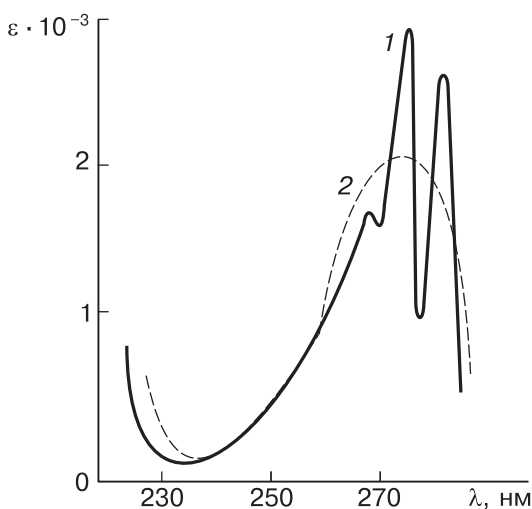
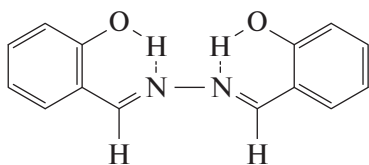
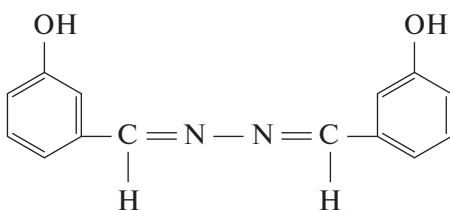


Рис. 9.13. Спектры поглощения фенола в гептане и этаноле

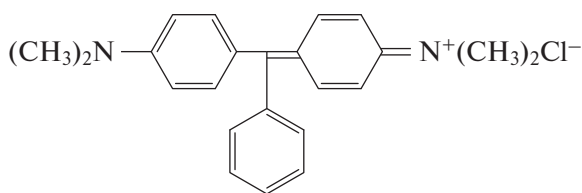
40. На рисунке 9.13 приведены спектры поглощения фенола в гептане (C_7H_{16}) и этаноле. Какой спектр какому растворителю соответствует? Ответ мотивируйте.
41. Что такое люминесценция? Является ли люминесценция равновесным процессом?
42. Дайте определение следующих терминов: флуоресценция, фосфоресценция, внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия, колебательная релаксация, синглетное и триплетное состояния, квантовый и энергетический выход.
43. Как можно классифицировать виды люминесценции: а) по способу (источнику) возбуждения; б) по механизму возникновения свечения?
44. Какие из перечисленных ниже соединений обладают способностью флуоресцировать в водных растворах?



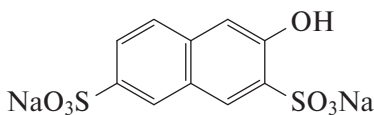
o-оксибензальдазин



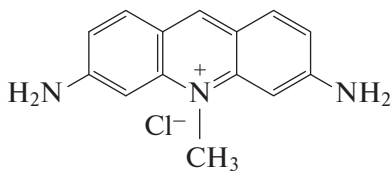
m-оксибензальдазин



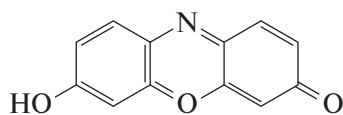
малахитовый зеленый



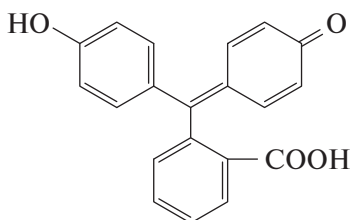
Р-соль



трипфлавин



резорурфин



фенолфталеин

45. Чем объяснить, что спектр флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего света?
46. Изобразите на графике спектры поглощения и флуоресценции одного и того же вещества. Объясните их взаимное расположение.
47. Что представляет собой: а) спектр люминесценции; б) спектр возбуждения люминесценции?
48. Поясните, почему спектр возбуждения люминесценции молекулы подобен ее спектру поглощения.
49. Как зависит от длины волны возбуждающего света: а) квантовый выход люминесценции; б) энергетический выход люминесценции? Ответ иллюстрируйте графически.
50. Что больше: энергетический или квантовый выход люминесценции? Почему?
51. В каких случаях правило зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции молекул не выполняется?
52. Какое влияние оказывает температура на люминесцентные свойства веществ?
53. На рисунке 9.14 приведены спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения флуоресценции триптофана. Какая кривая какому спектру соответствует?

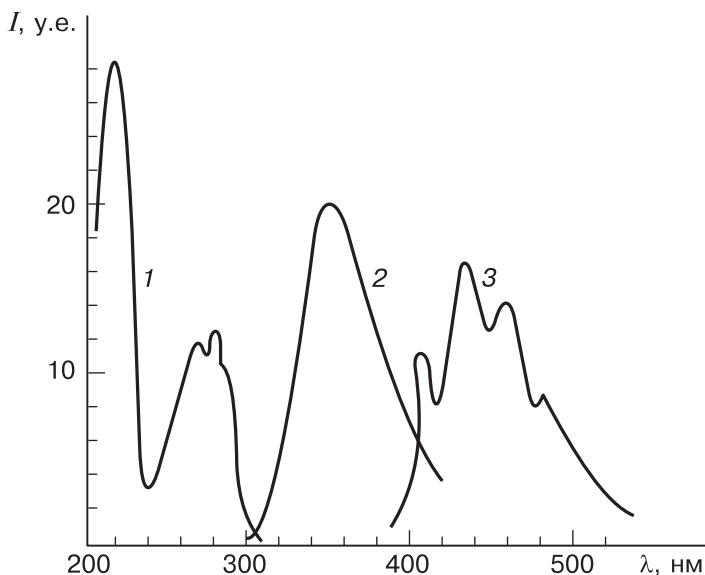


Рис. 9.14. Спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения флуоресценции триптофана

54. Сравните свойства молекулярной люминесценции со свойствами свечения кристаллофосфоров.
55. Чем определяется длительность свечения кристаллофосфоров?
56. Напишите математическое выражение для правила зеркальной симметрии спектров флуоресценции и поглощения Левшина.

9.2. Аналитические методы атомной спектроскопии

9.2.1. Атомно-эмиссионный анализ

Интенсивность линий в атомно-эмиссионном спектре связана с концентрацией определяемого элемента в образце соотношением (формула Ломакина):

$$I = ac^b \quad \text{или} \quad \lg I = \lg a + b \lg c, \quad (9.33)$$

где a , b — константы.

При малых концентрациях $b = 1$ и I пропорциональна c . При больших концентрациях $b \approx 0,5$, т. е. I пропорциональна \sqrt{c} .

Формула (9.33) является математическим обоснованием количественного атомно-эмиссионного анализа.

В атомно-эмиссионном анализе, как правило, измеряют не интенсивность отдельной спектральной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам. Это позволяет снизить требования к постоянству условий возбуждения и регистрации эмиссионных спектров. Линию определяемого элемента называют аналитической, а линию второго элемента — линией сравнения. При анализе образцов, содержащих большие количества какого-либо элемента, в качестве линии сравнения обычно выступает линия основы.

При выборе пары линий руководствуются рядом требований.

1) Энергии возбуждения E и потенциалы ионизации V линий должны быть близки:

$$|\Delta E| \leq 1 \text{ эВ}$$

$$|\Delta V| \leq 1 \text{ В}$$

2) Обе линии должны находиться вблизи друг от друга:

$$|\Delta \lambda| \leq 10 \text{ нм}$$

3) Отношение интенсивностей линии определяемого элемента I и линии сравнения $I_{\text{осн}}$ должно находиться в пределах:

$$0,1 \leq I/I_{\text{осн}} \leq 10$$

Пару линий, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям, называют гомологической.

Для относительной интенсивности гомологической пары линий:

$$I/I_{\text{осн}} = ac^b/I_{\text{осн}} \quad (9.34)$$

Считая концентрацию элемента основы постоянной, после логарифмирования уравнения (9.34) получаем выражение:

$$\lg I/I_{\text{осн}} = b \lg c + \lg (a/I_{\text{осн}}) \quad (9.35)$$

9.2.2. Атомно-абсорбционный анализ

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на селективном поглощении излучения свободными атомами определяемого элемента при прохождении этого излучения через атомный пар анализируемого образца. Поглощая излучение на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного состояния в возбужденное, а интенсивность проходящего через слой атомов излучения на этой частоте ослабляется. Поглощение света свободными атомами описывается основным законом светопоглощения:

$$A = k(\nu)lc_x, \quad (9.36)$$

где A — оптическая плотность (иногда называемая атомным поглощением); $k(\nu)$ — коэффициент атомного поглощения на частоте резонансного перехода ν ; l — толщина поглощающего слоя атомного пара; c_x — концентрация определяемого элемента в атомном паре.

Поскольку концентрация атомов определяемого элемента в атомном паре при фиксированных условиях атомизации пропорциональна концентрации определяемого элемента c в растворе анализируемой пробы, а формируемый атомизатором поглощающий слой атомного пара имеет практически одинаковую толщину, т. е. $l = \text{const}$, уравнение (9.36) можно представить в более простом виде:

$$A = Kc, \quad (9.37)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Коэффициент K определяется условиями анализа и включает в себя коэффициент атомного поглощения, коэффициент перехода от c_x к c , толщину поглощающего слоя атомов l и другие параметры. При изменении условий анализа коэффициент K может меняться в широких пределах.

Пример 1. При определении марганца в стали атомно-эмиссионным методом измерили интенсивности гомологической пары линий: $\lambda_{\text{Mn}} = 293,306$ нм и $\lambda_{\text{Fe}} = 293,690$ нм. Определите массовую долю Mn (ω , %) в стали по следующим данным:

$\omega_{\text{Mn}},\%$	0,16	0,33	0,89	1,90	3,03	?
I_{Mn}	4,6	8,9	11,5	20,0	17,8	10,0
I_{Fe}	15,8	21,4	17,4	21,4	14,8	12,6

Как изменится разброс экспериментальных точек градуировочного графика при переходе от абсолютных интенсивностей к относительным?
Решение. Дополним экспериментальные данные значениями $\lg \omega$ и $\lg (I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}})$:

$\omega_{\text{Mn}},\%$	0,16	0,33	0,89	1,90	3,03	?
$\lg \omega$	-0,80	-0,48	-0,05	0,28	0,48	?
$\lg (I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}})$	-0,54	-0,38	-0,18	-0,03	0,08	-0,10

и построим градуировочные графики $\lg I_{\text{Mn}}-\lg \omega$ и $\lg(I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}})-\lg \omega$ (рис. 9.15). Из рисунка 9.15 (а) находим: $\lg \omega = -0,17$, $\omega, \% = 0,68$; из рисунка 9.15 (б): $\lg \omega = 0,12$, $\omega, \% = 1,32$. Первый результат, скорее всего, менее точен, поскольку он получен из градуировочного графика, характеризующегося значительным разбросом экспериментальных данных. Второй результат, вероятно, более достоверен.

Подтвердим эти предположения статистическим анализом. Степень разброса экспериментальных данных относительно линии регрессии $y = a_0 + a_1x$ ($x = \lg \omega$, $y = \lg I_{\text{Mn}}$, $\lg (I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}})$) оценим с помощью дисперсии:

$$s_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2},$$

где y_i — измеренное значение функции; Y_i — теоретическое значение функции, вычисленное по уравнению регрессии для заданного значения x_i ; n — число пар значений (x_i, y_i), использованных для построения градуировочного графика.

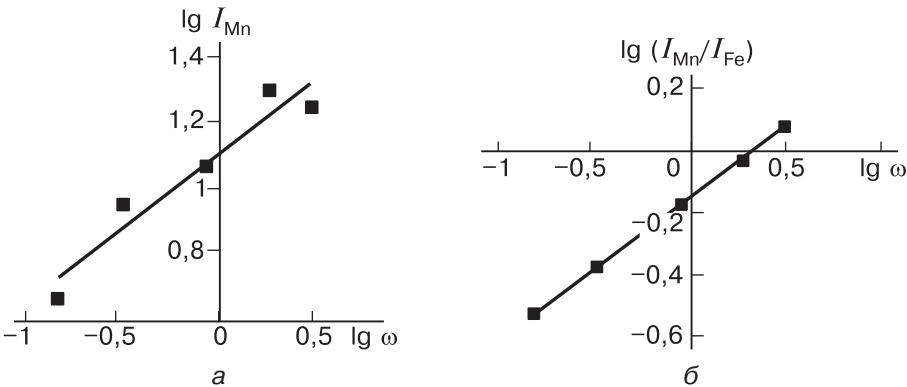


Рис. 9.15. Градуировочный график для определения Mn в стали по результатам измерения абсолютных (а) и относительных (б) интенсивностей

Рассчитаем параметры линейной регрессии a_0 , a_1 , их дисперсии $s^2(a_0)$, $s^2(a_1)$ и доверительные интервалы Δa_0 , Δa_1 по формулам:

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$a_0 = \frac{\sum y_i - a_1 \sum x_i}{n}$$

$$s^2(a_1) = s_0^2 \frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$s^2(a_0) = \frac{\sum x_i^2}{n} s^2(a_1)$$

$$\Delta a_0 = t(P = 0,95; f = n - 2) \cdot s(a_0) = 3,18 \cdot s(a_0)$$

$$\Delta a_1 = t(P = 0,95; f = n - 2) \cdot s(a_1) = 3,18 \cdot s(a_1)$$

Результаты расчетов сведем в таблицу:

	a_0	a_1	s_0^2	$s(a_0)$	$s(a_1)$	$\Delta(a_0)$	$\Delta(a_1)$
$\lg I_{\text{Mn}} - \lg \omega$	1,097	0,468	$6,81 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-2}$	$7,81 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,25
$\lg(I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}}) - \lg \omega$	-0,156	0,478	$4,51 \cdot 10^{-5}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$6,36 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,02

Сопоставляя значения s_0 , видим, что разброс экспериментальных данных в случае измерений абсолютных интенсивностей в 12 раз выше, чем при измерении относительных интенсивностей.

Используя уравнения линейной регрессии, по формуле $x = (y - a_0)/a_1$ определим содержание Mn в пробе.

Для оценки результатов рассчитаем их стандартные отклонения по формуле:

$$s(x) = s_0 \frac{1}{a_1} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_x - \bar{y})^2}{a_1^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}},$$

где $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$; $\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$; y_x — величина сигнала пробы.

Из полученных величин $s(x)$ найдем доверительные интервалы значений $x = \lg \omega$:

$$\Delta x = t(P = 0,95; f = n - 2) \cdot s(x) = 3,18 \cdot s(x)$$

а также относительные погрешности определения концентраций:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega}, \% = 2,3 \cdot \Delta x \cdot 100$$

Результаты расчетов сведем в таблицу:

	$x = \lg \omega$	ω	$s(x)$	Δx	$\Delta \omega / \omega, \%$
$\lg I_{Mn} - \lg \omega$	0,207	0,62	0,194	0,62	143
$\lg (I_{Mn} / I_{Fe}) - \lg \omega$	0,116	1,31	0,0157	0,050	11

Данные таблицы подтверждают высказанное выше предположение, что результаты, полученные из относительных интенсивностей, более точны, чем полученные из абсолютных.

Пример 2. Рассчитайте концентрацию элемента В в растворе при определении его методом атомной эмиссии в пламени с использованием внутреннего стандарта А по следующим данным:

	I	II	III
$c_B, \text{ мкг/мл}$	x	$x + 0,05$	$x + 0,10$
I_B / I_A	1,00	1,62	2,22

При расчетах принять, что величина сигнала контрольного опыта приблизительно равна нулю.

Решение. а) Расчетный вариант. Так как относительная интенсивность пропорциональна концентрации определяемого элемента, то для трех пар значений $c_B - I_B / I_A$ находим:

I—II	$(x + 0,05) / x = 1,62$	$x = 0,081 \text{ мкг/мл}$
I—III	$(x + 0,10) / x = 2,22$	$x = 0,082 \text{ мкг/мл}$
II—III	$(x + 0,05) / (x + 0,10) = 1,62 / 2,22$	$x = 0,085 \text{ мкг/мл}$

$x = 0,083 \text{ мкг/мл}$.

б) Графический вариант. Построив зависимость относительной интенсивности от концентрации добавки и экстраполируя ее на нулевое значение относительной интенсивности (рис. 9.16), находим, что $x = 0,082 \text{ мкг/мл}$.

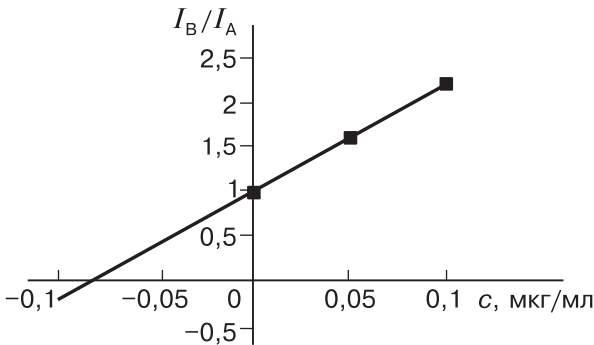


Рис. 9.16. Определение элемента В методом добавок (графический вариант)

Пример 3. При определении углерода в стали измерили интенсивности линий углерода ($\lambda = 229,686$ нм) и железа ($\lambda = 227,992$ нм) стандартных проб в искровом разряде на воздухе и в защитной атмосфере водорода. Были получены следующие результаты:

$\omega_{\text{C}},\%$	0,071	0,10	0,14	0,23	0,38	0,50	0,71	1,00
Возбуждение на воздухе								
I_{C}	1,17	1,20	1,23	1,66	1,86	2,00	2,51	2,82
I_{Fe}	5,89	5,75	5,37	5,89	5,50	5,25	5,75	5,62
Возбуждение в атмосфере водорода								
I_{C}	1,86	2,24	3,31	5,01	8,91	12,02	16,61	20,42
I_{Fe}	9,33	7,94	8,51	7,94	8,91	9,33	9,33	8,13

Какие выводы можно сделать из полученных результатов?

Решение. Дополним экспериментальные данные значениями $\lg \omega$ и $\lg(I_{\text{C}}/I_{\text{Fe}})$:

$\omega_{\text{C}},\%$	0,071	0,10	0,14	0,23	0,38	0,50	0,71	1,00
$\lg \omega$	-1,15	-1,00	-0,85	-0,63	-0,42	-0,30	-0,15	0,00
Возбуждение на воздухе								
$\lg(I_{\text{C}}/I_{\text{Fe}})$	-0,70	-0,68	-0,64	-0,55	-0,47	-0,42	-0,36	-0,30
Возбуждение в атмосфере водорода								
$\lg(I_{\text{C}}/I_{\text{Fe}})$	-0,70	-0,55	-0,41	-0,20	0,00	0,11	0,25	0,40

и построим градуировочные графики $\lg(I_{\text{C}}/I_{\text{Fe}}) - \lg \omega$ для случаев возбуждения проб на воздухе и в защитной атмосфере водорода (рис. 9.17).

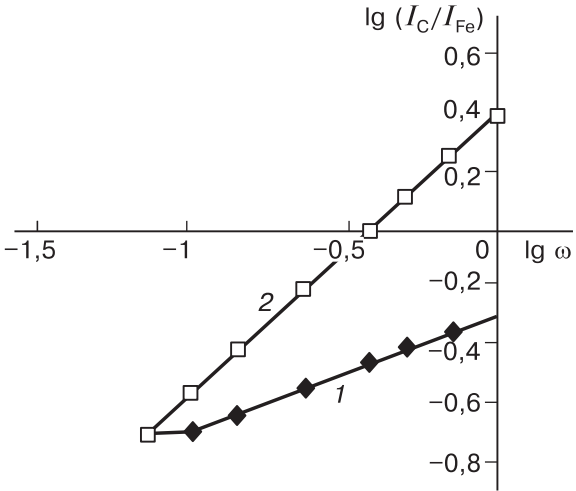


Рис. 9.17. Градуировочные графики для определения углерода в стали при возбуждении в искровом разряде на воздухе (1) и в защитной атмосфере водорода (2)

Из рисунка 9.17 следует, что в указанном диапазоне концентраций углерода в стали градуировочный график, полученный при возбуждении на воздухе, нелинеен. Его тангенс угла наклона изменяется от 0,20 (на начальном участке) до 0,40 (на конечном участке). В защитной атмосфере водорода график линеен, а чувствительность определения углерода заметно выше (тангенс угла наклона равен 0,95). Относительно низкую чувствительность определения углерода на воздухе связывают с образованием трудно диссоциируемых молекул CO и C₂N₂ и радикалов CN. В защитной атмосфере водорода указанные соединения не образуются.

Пример 4. Для определения никеля в сточной воде используют атомно-абсорбционный метод. При измерении оптической плотности контрольного и стандартного растворов никеля по известной методике получены следующие результаты:

$c(\text{Ni})$, мкг/мл	A				
0	0,018	0,013	0,021	0,012	0,015
0,10	0,315	0,310	0,330	0,324	0,308

Какую информацию можно извлечь из полученных результатов?

Решение. Полученные результаты позволяют оценить важнейшие метрологические характеристики — чувствительность и воспроизводимость определения, предел обнаружения.

Для оценки чувствительности рассчитаем коэффициент чувствительности (S) и предел обнаружения (c_{\min}). Для этого найдем:

$$\begin{aligned}\bar{A}_0 &= \frac{\sum_i A_{0,i}}{n} = 0,0158 & \bar{A} &= \frac{\sum_i A_i}{n} = 0,3174 \\ S &= \frac{\bar{A} - \bar{A}_0}{c} = \frac{0,3174 - 0,0158}{0,10} = 3,0 \text{ мл/мкг} \\ s(A_0) &= \sqrt{\frac{\sum_i (A_{0,i} - \bar{A}_0)^2}{n-1}} = 3,70 \cdot 10^{-3} \\ c_{\min} &= \frac{3s(A_0)}{S} = \frac{3 \cdot 3,70 \cdot 10^{-3}}{3,0} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/мл}\end{aligned}$$

Для оценки воспроизводимости рассчитаем относительное стандартное отклонение результатов измерения:

$$\begin{aligned}s_r &= \frac{s(A)}{\bar{A}} & s(A) &= \sqrt{\frac{\sum_i (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} = 9,37 \cdot 10^{-3} \\ s_r &= 9,37 \cdot 10^{-3} / 0,3174 \approx 0,03\end{aligned}$$

Следует иметь в виду, что полученная величина s_r зависит от концентрации определяемого элемента. Поэтому для более корректной оценки воспроизводимости следовало бы провести ряд вычислений s_r и при других концентрациях никеля.

Задачи

1. Для определения содержания сурьмы в свинце измерили интенсивности линий сурьмы (252,85 нм) и свинца (265,8 нм) в спектрах стандартных образцов:

$\omega_{\text{Sb}}, \%$	I_{Sb}	I_{Pb}	$\omega_{\text{Sb}}, \%$	I_{Sb}	I_{Pb}
0,063	3,2	45,7	0,90	30,9	35,5
0,12	7,1	42,7	1,26	51,3	44,7
0,23	10,2	38,9	1,79	42,7	30,9
0,42	15,8	36,3	2,82	67,6	38,0
0,66	26,3	40,7			

Исходя из полученных результатов: а) определите область линейности градуировочного графика; б) рассчитайте коэффициент чувствительности определения сурьмы для линейного участка градуировочного графика. *Ответ:* 0,12–0,66; $S = 0,91$.

2. При измерении эмиссии в пламени стандартных растворов, содержащих ионы калия, получены следующие результаты:

c , мкг/мл	I , у. е.	c , мкг/мл	I , у. е.
5,00	7,5	40,0	61,5
10,00	15,5	50,0	63,0
15,00	23,0	60,0	69,0
20,00	31,0	70,0	74,0
25,00	38,5	80,0	79,0
30,00	46,0	90,0	84,0
35,00	54,0	100,0	89,0

Определите, в каком диапазоне концентраций интенсивность излучения пропорциональна c , а в каком — пропорциональна $c^{1/2}$. *Ответ:* 5–40 мкг/мл; 50–100 мкг/мл.

3. При пламенном эмиссионном определении натрия и калия в их смеси литий используют для подавления ионизации и как внутренний стандарт. При построении градуировочных графиков для определения натрия и калия измеряли эмиссионные сигналы стандартных растворов, содержащих переменные концентрации натрия и калия и постоянную концентрацию лития (1,0 мг/мл). Результаты измерений приведены ниже:

Стандартный раствор	с, мкг/мл		I, у. е.		
	c _{Na}	c _K	I _{Na}	I _K	I _{Li}
1	0,1	0,1	0,11	0,15	86
2	0,5	0,5	0,52	0,68	80
3	1,0	1,0	1,2	1,6	92
4	2,5	2,5	2,6	3,5	80
5	5,0	5,0	5,9	7,9	91
6	7,5	7,5	8,7	11,5	89
7	10,0	10,0	10,5	14,0	81

Постройте градуировочные графики для определения натрия и калия по абсолютным (I_{Na} , I_K) и относительным (I_{Na}/I_{Li} , I_K/I_{Li}) значениям интенсивностей. Как изменяется разброс экспериментальных точек относительно градуировочного графика при переходе от абсолютных значений интенсивностей к относительным? *Ответ:* $s_0(I_{Na}) = 0,63$, $s_0(I_{Na}/I_{Li}) = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $s_0(I_K) = 0,45$, $s_0(I_K/I_{Li}) = 1,9 \cdot 10^{-4}$.

4. При определении меди в алюминии в диапазоне $\omega_{Cu} \leq 4\%$ атомно-эмиссионным методом измерены интенсивности гомологической пары линий Cu (327,396 нм) и Al (305,72 нм) анализируемого и стандартных образцов:

$\omega_{Cu}, \%$	0,20	0,44	0,80	1,60	3,50	?
I_{Cu}	1,58	2,82	3,80	5,01	10,23	3,24
I_{Al}	2,34	2,95	2,63	2,29	2,82	2,45

Постройте градуировочные графики для определения меди на основании измерения абсолютных и относительных интенсивностей аналитической линии меди. Оцените изменение степени разброса экспериментальных точек относительно градуировочной прямой при переходе от абсолютных интенсивностей к относительным. Определите содержание меди в анализируемом образце и оцените погрешность определения при использовании абсолютных и относительных интенсивностей. *Ответ:* при использовании абсолютных интенсивностей: $s_0 = 0,047$; $\omega, \% = 0,62$; $\Delta\omega/\omega = 60\%$; при использовании относительных интенсивностей: $s_0 = 0,023$; $\omega, \% = 0,67$; $\Delta\omega/\omega = 32\%$.

5. Для определения меди в алюминиевых сплавах в эмиссионных спектрах стандартных образцов измерили интенсивности двух гомологических пар линий:

I	$\lambda_{Cu} = 224,7$ нм	$\lambda_{Al} = 232,1$ нм
II	$\lambda_{Cu} = 324,7$ нм	$\lambda_{Al} = 305,0$ нм

Результаты измерений приведены в таблице:

$\omega_{\text{Cu}}, \%$	0,050	0,10	0,18	0,32	0,49	1,0
$\lambda_{\text{Cu}} = 224,7 \text{ нм}; \lambda_{\text{Al}} = 232,1 \text{ нм}$						
I_{Cu}	—	1,20	2,24	3,63	6,03	11,48
I_{Al}	—	2,40	2,51	2,29	2,45	2,29
$\lambda_{\text{Cu}} = 324,7 \text{ нм}; \lambda_{\text{Al}} = 305,0 \text{ нм}$						
I_{Cu}	1,78	3,39	5,25	6,46	7,59	7,94
I_{Al}	2,82	3,02	3,09	2,88	3,02	2,88

Какие выводы можно сделать из полученных результатов? Какую гомологическую пару линий следует использовать для определения меди в алюминиевых сплавах, если ее содержание находится в пределах 0,1–1,0%. *Ответ:* 224,7 и 232,1 нм.

6. При анализе бинарной смеси водород—дейтерий измеряли отношение интенсивностей наиболее ярких линий Бальмеровской серии D_{β} и H_{β} . Были получены следующие результаты:

Параметр	Стандартные смеси						Анализируемый образец
	1	2	3	4	5	6	
Мольная доля, $D_2, \%$	0,015	0,045	0,126	0,250	0,420	1,05	x
I_D/I_H	0,038	0,075	0,152	0,320	0,710	1,76	0,201

Определите содержание дейтерия в анализируемом образце. *Ответ:* $\omega, \% = 0,51 \pm 0,09$.

7. Рассчитайте массовую долю марганца в стали по измерениям интенсивностей аналитических линий марганца (293,911 нм) и железа (294,440 нм) в спектрах анализируемой и трех стандартных проб:

$\omega_{\text{Mn}}, \%$	0,59	0,74	1,43	x
I_{Mn}	7,76	11,75	20,42	12,3
I_{Fe}	5,75	6,31	5,25	5,62

Ответ: $\omega, \% = 0,87; \frac{\Delta\omega}{\omega}, \% = 50$.

8. Кальций в природной воде определяли методом фотометрии пламени по излучению радикалов CaOH при 850 нм. Для анализируемого раствора измерено $I = 31,0$ у. е., для раствора, полученного смешением 50,0 мл анализируемого и 25,0 мл стандартного ($c_{\text{Ca}} = 50,0$ мкг/мл) — 80,2 у. е., а для раствора контрольного опыта — 3,5 у. е. Рассчитайте содержание кальция в анализируемом растворе. *Ответ:* 7,9 мкг/мл.

9. К двум пробам анализируемой воды добавили равные объемы стандартных растворов калия ($c = 50,0$ и $100,0$ мкг/мл соответственно) и измерили интенсивность излучения дублета калия (766,5 и 769,9 нм)

в пламени. Соответствующие значения интенсивностей (у. е.) равны 46,5 и 76,5, а интенсивность излучения контрольного опыта — 5,5. Рассчитайте содержание калия в анализируемом образце. *Ответ:* 18,3 мкг/мл.

10. Навеску удобрения 2,0000 г прокипятили с насыщенным раствором оксалата аммония, охладили, отфильтровали и разбавили водой до 500 мл. Аликвоту этого раствора (5,00 мл) разбавили до 250,0 мл и фотометрировали в пламени в тех же условиях, что и два стандартных раствора KCl. Получили следующие результаты:

c_K , мкг/мл	5,00	10,00	x
I , у. е.	16,0	29,5	24,2

Рассчитайте массовую долю калия (%) в удобрении. *Ответ:* 10,0%.

11. Для определения натрия в стекле три его навески по 0,1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF, растворы упарили, остатки обработали разбавленной HCl и перенесли в мерные колбы объемом 250,0 мл. Во вторую и третью колбы добавили соответственно 10,00 и 20,00 мл стандартного раствора натрия ($c = 250,0$ мкг/мл). Растворы разбавили водой до метки и фотометрировали в пламени светильный газ—воздух. Получили следующие результаты:

Раствор	1	2	3
I , у. е.	17,0	26,0	35,0

Определите массовую долю (%) натрия в стекле. *Ответ:* 4,72%.

12. Навеску стекла массой 0,1500 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF, упарили, остатки обработали разбавленной HCl, перенесли в мерную колбу емкостью 250,0 мл и разбавили до метки. В полученном растворе определили натрий методом добавок. В три мерные колбы емкостью 50,0 мл поместили алиquotы объемом 15,00 мл. Во вторую и третью колбы добавили соответственно 5,00 и 10,00 мл стандартного раствора NaCl (50,0 мкг/мл). Все три раствора разбавили до метки и измерили интенсивность излучения натрия в пламени пропан—воздух:

Раствор	1	2	3
I , у. е.	36,0	56,5	77,0

Интенсивность излучения раствора контрольного опыта составляет 3,5 у. е. Рассчитайте массовую долю (%) натрия в стекле. *Ответ:* 4,28%.

13. Для определения содержания меди в морских донных отложениях измерили эмиссию их кислотных вытяжек в ИСП при $\lambda_{Cu} = 324,754$ нм, а для внесения поправок на фоновый сигнал измерили также эмиссию при 324,719 и 324,789 нм, где испускание меди не наблюдается. Чтобы избежать искажения результатов, вызванных при-

сутствием железа в пробе, измерили также эмиссию линии железа при $\lambda(\text{Fe}) = 324,739 \text{ нм}$. Результаты измерений приведены в таблице:

Проба	I, мкА при λ (нм)			
	324,719	324,739	324,754	324,789
Стандартная проба меди, 50 мкг/г	23,1	—	63,71	8,1
Стандартная проба железа	—	$8,75 \cdot 10^5$	10,5	—
Анализируемая проба, $m = 1 \text{ г}$	27,5	$9,24 \cdot 10^4$	27,49	9,2

Рассчитайте количество меди в пробе. *Ответ:* 8,3 мкг.

14. Результаты измерений эмиссии кальция в стандартном растворе и растворе контрольного опыта приведены ниже:

c_{Ca} , мкг/мл	I, у. е.				
0	16,0	15,0	20,0	12,5	15,0
25,0	95,0	99,0	91,5	97,0	96,0

Какую информацию можно извлечь из полученных результатов, предполагая линейный характер зависимости $I = f(c)$? *Ответ:* $S = 3,2 \text{ мл} \cdot \text{мкг}^{-1}$, $c_{\text{min}} = 2,6 \text{ мкг/мл}$.

15. Коэффициент чувствительности при пламенно-эмиссионном определении таллия равен $85,5 \text{ мл} \cdot \text{мкг}^{-1}$. При измерении эмиссии контрольного раствора получены следующие результаты (I, у. е.): 7,5; 9,5; 10,0; 11,5; 9,0. Какую информацию можно извлечь из этих результатов? *Ответ:* $c_{\text{min}} = 0,05 \text{ мкг/мл}$.

16. Какую максимальную массовую долю ($\omega, \%$) таллия можно определить в образце массой 1,0000 г плазменно-эмиссионным методом, если объем раствора, в который переводится навеска образца, составляет 250,0 мл, измерительная шкала фотометра оцифрована в условных единицах 0—100, а уравнение градуировочного графика имеет вид $I = 5,5 + 85,5c$ (c — концентрация таллия, мкг/мл)? *Ответ:* 0,028%.

17. При косвенном атомно-эмиссионном определении первичных аминов анализируемую пробу массой 2,0000 г обработали смесью Br_2 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Осадок BaCO_3 , выделившийся в результате реакции:



отфильтровали, растворили в 100,0 мл разбавленной азотной кислоты и впрыснули в пламя горелки атомно-эмиссионного спектрометра. Рассчитайте содержание (мкг/г) ацетамида (мол. масса 59,07) в пробе по следующим данным:

c_{Ba} , мкмоль/мл	0	5,0	10,0	15,0	x
I, у. е.	0,3	17,8	34,3	51,3	24,0

Ответ: $(20 \pm 2) \text{ мг/г}$.

18. Ниже приведены результаты фотометрирования стандартных растворов кремния на атомно-абсорбционном спектрометре при двух длинах волн — 250,7 и 251,6 нм.

$c_{\text{Si}}, \text{ мкг/мл}$	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
A ($\lambda = 250,7 \text{ нм}$)	0,030	0,061	0,092	0,122	0,149	0,180	0,215	0,235	0,270	0,301
A ($\lambda = 251,6 \text{ нм}$)	0,074	0,135	0,210	0,270	0,340	0,400	0,463	0,521	0,575	0,602

Оцените область линейности градуировочных графиков. Сравните коэффициент чувствительности определения кремния при указанных длинах волн. *Ответ:* 250,7 нм — область линейности 20–200 мкг/мл, $S = 1,49 \cdot 10^{-3} (\text{мкг/мл})^{-1}$; 251,6 нм — область линейности 20–140 мкг/мл, $S = 3,26 \cdot 10^{-3} (\text{мкг/мл})^{-1}$.

19. В таблице приведены результаты измерений оптической плотности стандартных растворов рубидия на атомно-абсорбционном спектрофотометре с использованием в качестве источников излучения лампы с полым катодом (I) и безэлектродной разрядной лампы (II).

Источник I		Источник II	
$c_{\text{Rb}}, \text{ мкг/мл}$	A (780,0 нм)	$c_{\text{Rb}}, \text{ мкг/мл}$	A (780,0 нм)
5,0	0,106	10,0	0,145
10,0	0,210	20,0	0,298
15,0	0,317	30,0	0,450
20,0	0,422	40,0	0,574
25,0	0,531	50,0	0,629
30,0	0,635	60,0	0,752
35,0	0,739	70,0	0,797
40,0	0,850		

Какая из ламп более пригодна для аналитических целей? Ответ мотивируйте. *Ответ:* источник I (шире диапазон линейности, выше чувствительность).

20. Ниже приведены результаты фотометрирования растворов магния на атомно-абсорбционном спектрофотометре с горелками, различающимися длиной оптического пути l :

$l = 2,4 \text{ см}$		$l = 4,8 \text{ см}$		$l = 7,5 \text{ см}$	
$c_{\text{Mg}}, \text{ мкг/мл}$	A	$c_{\text{Mg}}, \text{ мкг/мл}$	A	$c_{\text{Mg}}, \text{ мкг/мл}$	A
2	0,118	1	0,113	0,5	0,091
4	0,325	8	0,230	1,5	0,275
6	0,362	3	0,341	2,5	0,453
8	0,480	4	0,457	3,5	0,638

Окончание табл.

$l = 2,4$ см		$l = 4,8$ см		$l = 7,5$ см	
c_{Mg} , мкг/мл	A	c_{Mg} , мкг/мл	A	c_{Mg} , мкг/мл	A
10	0,594	5	0,575	4,5	0,809
12	0,710	6	0,680	5,5	0,986
14	0,839	7	0,805	6,5	1,17
		8	0,918		

Пропорциональна ли чувствительность определения магния длине оптического пути горелки? *Ответ:* да.

21. Для определения содержания серебра в технологическом растворе каждые три часа отбирали пробы объемом 1 л и упаривали до 10 мл. Полученные пробы распыляли в пламени ацетилен — воздух и измеряли поглощение при 328,1 нм. Результаты измерений приведены ниже:

Время суток, ч	A	Время суток, ч	A
0–3	0,071	12–15	0,155
3–6	0,051	15–18	0,070
6–9	0,108	18–21	0,050
9–12	0,292	21–24	0,046

Постройте диаграмму, характеризующую изменение содержания серебра в технологическом растворе в течение суток, используя результаты фотометрирования стандартных растворов серебра:

c_{Ag} , мкг/мл	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0	0,043	0,097	0,175	0,263	0,350	0,440

Ответ: с 9 до 12 ч c_{Ag} — 3,3 мкг/мл; в остальное время c_{Ag} меняется в пределах от 0,5 до 1,6 мкг/мл.

22. Два образца нефти (стандартный с содержанием ванадия 0,10% (масс.) и анализируемый) массой 1,0000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетон и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрометра. Оптические плотности при длине волны линии ванадия составили 0,740 и 0,520 соответственно. Вычислите массовую долю (%) ванадия в анализируемом образце. *Ответ:* 0,07%.

23. Для контроля содержания ртути в воздухе ртутную лампу установили на расстоянии 4,00 м от фотоприемника и измерили оптическую плотность при 253,7 нм. Для градуировки эту лампу и фотоприемник расположили рядом друг с другом, поместив между ними герметически закрывающуюся кварцевую кювету с $l = 2,000$ см. При температуре кюветы 100 °С капля ртути, помещенная внутрь кюветы, создала давление паров 0,273 мм рт. ст. Каково парциальное давление паров ртути в воздухе, если оптическая плотность при измерении в воздухе достигает 1%

от величины, отвечающей поглощению паров ртути в кювете? *Ответ:* $1,4 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

24. Для определения содержания свинца обработали пробу крови объемом 5,00 мл трихлоруксусной кислотой для коагуляции белка и отцентрифугировали. В полученном растворе установили pH 3, добавили раствор пирролидиндитиокарбамината аммония, экстрагировали образующееся внутрикомплексное соединение свинца двумя порциями по 5,00 мл метилизобутилкетона. Экстракты объединили, распылили в пламени ацетилен—воздух. Оптическая плотность, измеренная при 283,3 нм, составила 0,502. Для двух аликвот по 5,00 мл стандартных растворов, содержащих 0,40 и 0,60 мкг Рb и обработанных аналогично, оптические плотности составили 0,396 и 0,599. Рассчитайте количество свинца (мкг) в пробе крови. *Ответ:* 1,08 мкг.

25. Для определения палладия по методу двух стандартов навеску образца массой 1,0000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,00 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 100 мкл поместили в электротермический атомизатор атомно-абсорбционного спектрофотометра и записали сигнал поглощения в виде пика высотой 28,0 мм. Аликвоты по 100 мкл стандартных растворов палладия с концентрациями 0,01 и 0,05 мкг/мл в тех же условиях дали пики с высотами 8,5 и 45,0 мм. Рассчитайте массовую долю (%) палладия в анализируемом образце. *Ответ:* $3,1 \cdot 10^{-5}\%$.

26. Для атомно-абсорбционного определения меди в руде навеску 1,0000 г растворили в царской водке и полученный раствор разбавили до 100,0 мл. Определите массовую долю меди (%) в двух пробах руды, исходя из регистрограмм линии Cu 324,7 нм (рис. 9.18). *Ответ:* $\omega_1, \% = 0,012$; $\omega_2, \% = 0,051$.

27. При определении свинца в моче атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен—воздух применили метод добавок. В три делительные воронки ввели одинаковые пробы мочи по 50,00 мл и добавили к ним соответственно 0,00, 0,25 и 0,50 мл стандартного раствора свинца (50 мг/л). Пробы подкислили до pH 2,8 и проэкстрагировали 1,0 мл 4% раствора пирролидиндитиокарбамата аммония в метил-*n*-амилкетоне. Органическую фазу отделили, распылили в пламя ацетилен—воздух и измерили оптическую плотность при 283,31 нм. Измеренные значения составили 0,214, 0,435 и 0,650 соответственно, а оптическая плотность раствора контрольного опыта составила 0,045. Определите концентрацию свинца в моче (мг/л). *Ответ:* $0,25 \pm 0,06$ мг/л.

28. Определение хрома в воде проводили атомно-абсорбционным методом по способу добавок. В мерные колбы 50,00 мл ввели пробы анализируемого и стандартного (12,0 мкг/мл) растворов хрома, разбавили

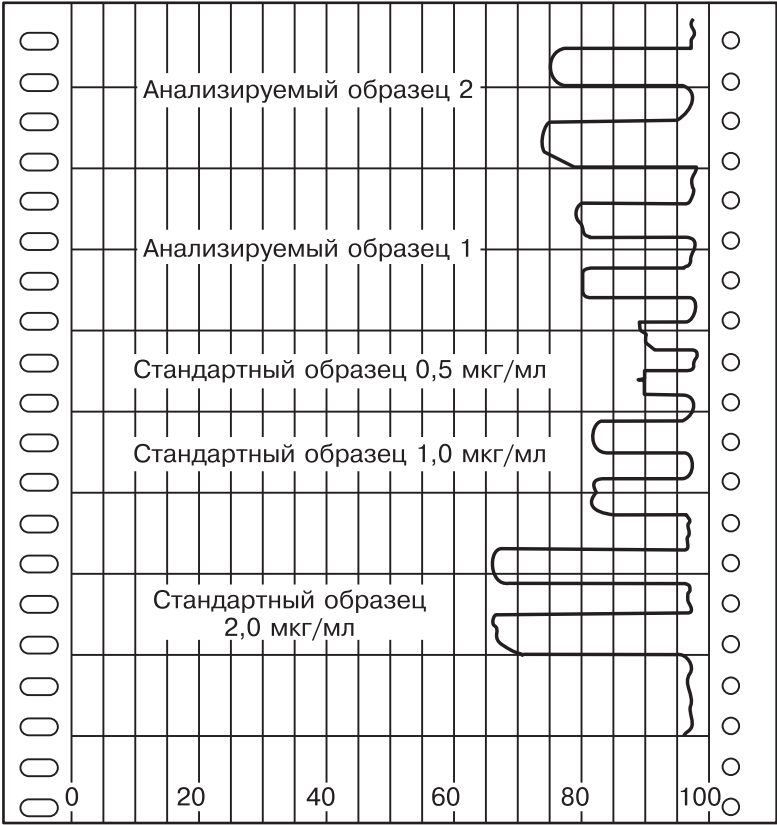


Рис. 9.18. Регистрограммы линии меди с $\lambda = 324,7$ нм, полученные в результате атомно-абсорбционного определения меди в рудах

до метки водой, распылили в пламя ацетилен—закись азота и измерили оптическую плотность при 357,9 нм. Результаты приведены ниже:

Объем раствора, мл		A	Объем раствора, мл		A
анализируемого	стандартного		анализируемого	стандартного	
10,0	0	0,205	10,0	20,0	0,383
10,0	10,0	0,296	10,0	30,0	0,472

Какова концентрация (мкг/мл) хрома в анализируемом растворе? *От-
вет:* 28 ± 1 мкг/мл.

29. Косвенный атомно-абсорбционный метод определения альдегидов основан на восстановлении альдегидами ионов Ag^+ до металлического серебра. Выделившееся серебро отделяют, растворяют в азотной кислоте, разбавляют до 10,00 мл и фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре при 328,1 нм в пламени ацетилен—кислород. Напишите уравнение реакции взаимодействия альдегидов с иона-

ми серебра. Рассчитайте интервал определяемых количеств альдегидов (мкмоль), если интервал определяемых концентраций серебра составляет 2–20 мкг/мл. *Ответ:* 0,09–0,9 мкмоль.

30. Для определения микроколичеств меди в природной воде использовали атомно-абсорбционный метод. При измерении поглощения раствора контрольного опыта и стандартного раствора получены следующие результаты:

c_{Cu} , мкг/мл	A
0,0	0,040; 0,050; 0,035; 0,045; 0,040
1,0	0,110; 0,100; 0,105; 0,108; 0,102

Какую информацию можно извлечь из приведенных результатов? *Ответ:* $S = 0,063 \text{ мл} \cdot \text{мкг}^{-1}$; $c_{\text{min}} = 0,3 \text{ мкг/мл}$.

Вопросы и задания

1. Перечислите факторы, которые влияют на эффективность распыления анализируемого раствора в пламени газовой горелки.
2. От каких факторов зависит десольватация частиц аэрозоля в пламени газовой горелки?
3. Какие факторы влияют на степень атомизации вещества в пламени?
4. Как влияет ионизация атомов определяемого элемента на величину аналитического сигнала в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном анализе? Какими приемами можно подавить ионизацию атомов?
5. Как влияет температура распыляемого раствора на величину аналитического сигнала в атомных спектроскопических методах анализа при пламенном способе атомизации?
6. Как избежать образования труднолетучих соединений определяемого элемента при пламенном способе атомизации пробы?
7. Как увеличить диссоциацию оксидов и гидроксидов металлов, образующихся в пламени?
8. Что такое анионный матричный эффект?
9. Что такое ионизационный буфер? Приведите примеры его использования.
10. В какой части пламени протекает процесс горения? Какая часть пламени дает сплошной спектр?
11. Какие элементы можно определять пламенным эмиссионным методом с высокой чувствительностью?

12. Какие элементы определяют косвенным пламенным эмиссионным методом?
13. Почему галогены и инертные газы нельзя определять пламенным эмиссионным спектроскопическим методом?
14. Почему для качественного элементного анализа рекомендуют использовать дуговой разряд, а для количественного — искровой?
15. Дайте сравнительную характеристику методов атомно-эмиссионного анализа с пламенным и электрическими (дуговой, искровой) способами атомизации и возбуждения.
16. Почему при дуговом возбуждении спектров веществ электроды разогреваются до более высокой температуры, чем при искровом?
17. Какие горючие смеси используют для пламенного эмиссионного определения щелочных и щелочно-земельных металлов?
18. Какому источнику атомизации и возбуждения — дуге постоянного тока или высоковольтной искре — следует отдать предпочтение при анализе неомогенных материалов?
19. Какой способ ввода пробы в электрический источник атомизации применяется для быстрого маркировочного анализа сплавов черных и цветных металлов?
20. При каком способе генерации (пламя, дуга постоянного тока, высоковольтная искра) спектральные линии будут шире?
21. Что такое внутренний стандарт? Для чего его используют?
22. Каким требованиям должна удовлетворять гомологическая пара линий?
23. На рисунке 9.19 приведены участки эмиссионного спектра, содержащие линии определяемого элемента X и внутреннего стандарта S. Какое из сочетаний более всего подходит для целей эмиссионного анализа?

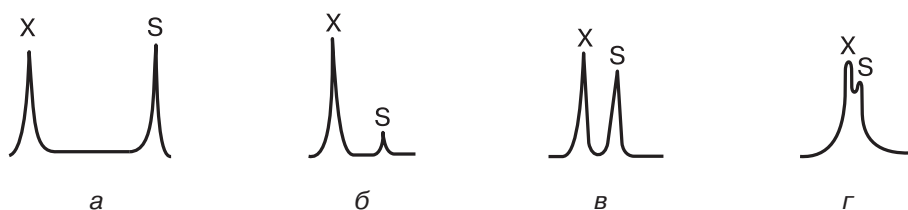


Рис. 9.19. Участки эмиссионного спектра, содержащего линии определяемого элемента X и внутреннего стандарта S

24. При качественном анализе образцов двух сплавов исследовали участок спектра 250–290 нм. Наиболее интенсивные линии были идентифицированы и сведены в таблицу:

Образец 1		Образец 2	
λ , нм(I, у. е.)	Металл	λ , нм(I, у. е.)	Металл
261,42 (2)	Pb	259,81 (3)	Sb
263,00 (5)	Cu	261,42 (6)	Pb
266,12 (3)	Sn	265,12 (3)	Ge
276,64 (4)	Cu	266,32 (5)	Pb
281,36 (5)	Sn	268,51 (3)	Ta
282,44 (6)	Cu	279,83 (4)	Mn
285,11 (3)	Sb	280,20 (6)	Pb

Используя данные таблицы, укажите, какой элемент составляет основу каждого сплава.

25. При определении примесей олова и кремния в оксиде тантала использовали эмиссионный метод в дуге постоянного тока. Из данных рисунка 9.20 определите промежуток времени, которым следует ограничить время экспозиции, чтобы избежать наложения линий основы на линии определяемых примесей.

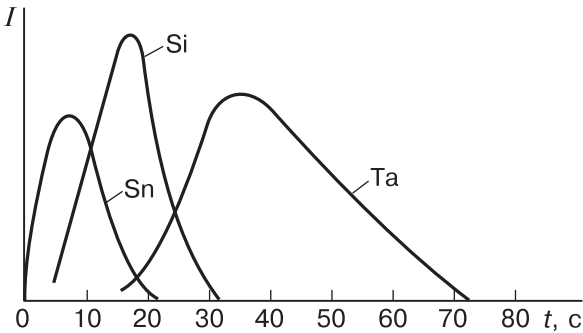


Рис. 9.20. Кривые испарения Si, Sn, Ta из смеси их оксидов

26. На рисунке 9.21 приведены градуировочные графики для определения меди в алюминиевых сплавах, построенные на основании измерения относительных интенсивностей аналитических пар линий: $\lg(I_{Cu}/I_{Al})$:

$\lambda(Cu)$, нм	$\lambda(Al)$, нм	
324,75	305,0	(кривая 1)
224,7	232,1	(кривая 2)
282,4	305,0	(кривая 3)

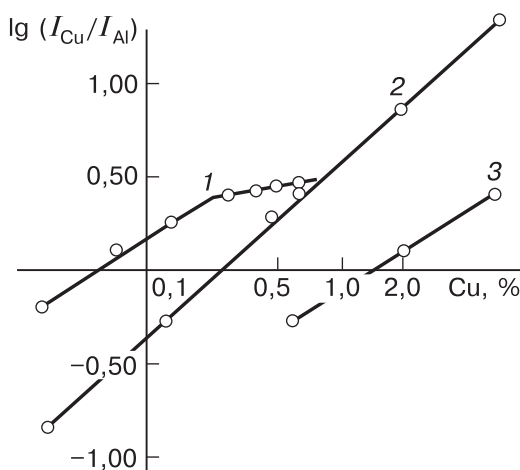


Рис. 9.21. Градуировочные графики для определения Cu в Al для различных гомологических пар линий

Линии при 282,4 и 324,75 нм принадлежат атомному спектру меди, а линия при 224,7 нм — ее ионному спектру. Как объяснить излом на кривой 1? Какая из двух линий, наблюдаемых в атомном спектре меди, является резонансной? Какую линию предпочтительнее использовать при определении содержания меди: а) 0,2–0,5%; б) более 1%; в) 0,005–0,02%?

27. Как влияет присутствие солей алюминия в растворе на результаты определения кальция и стронция пламенным эмиссионным методом?
28. Влияние фосфат-иона на результаты определения кальция методом АЭС в пламени иллюстрирует рисунок 9.22. Кривые на рисунке относятся к сигналам, измеренным на различной высоте (h) от сопла горелки. Объясните наблюдаемый эффект. Почему в нижней зоне пламени этот эффект выражен сильнее, чем в верхней?

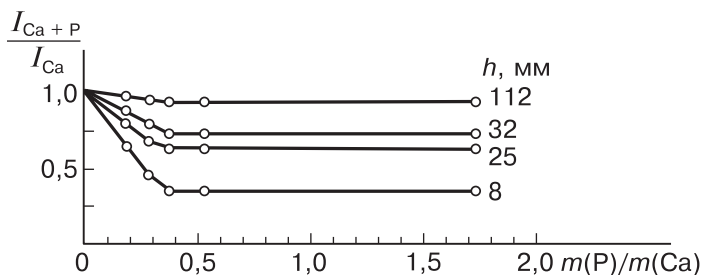


Рис. 9.22. Иллюстрация помехи, вызванной фосфат-ионом при пламенно-эмиссионном определении Ca. Кривые на графике относятся к сигналам, измеренным на различной высоте h от сопла горелки

29. Чем объяснить, что при измерении эмиссионных спектров при распылении в пламени газовой горелки: а) раствора хлорида кальция; б) раствора хлорида кальция той же концентрации, содержащего фосфорную кислоту, во втором случае сигнал кальция меньше? Появление какого эффекта можно предсказать, если добавить к каждому из растворов некоторое количество нитрата лантана или ЭДТА?
30. Изобразите градуировочные графики определения кальция пламенным эмиссионным методом: 1) в растворе хлорида кальция; 2) в растворе хлорида кальция, содержащем фосфат-ион; 3) в растворе хлорида кальция, содержащем фосфат-ион и ЭДТА.
31. Зависимость $I = f(c)$ при пламенном эмиссионном определении элемента изображена на рисунке 9.23. Чем вызвано нарушение линейности графика в области малых и больших концентраций? Укажите способы устранения нелинейности графика в области малых концентраций.

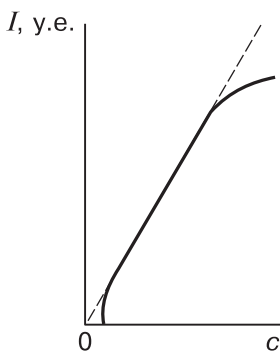


Рис. 9.23. Зависимость интенсивности излучения от концентрации элемента при определении его эмиссионным методом в пламени

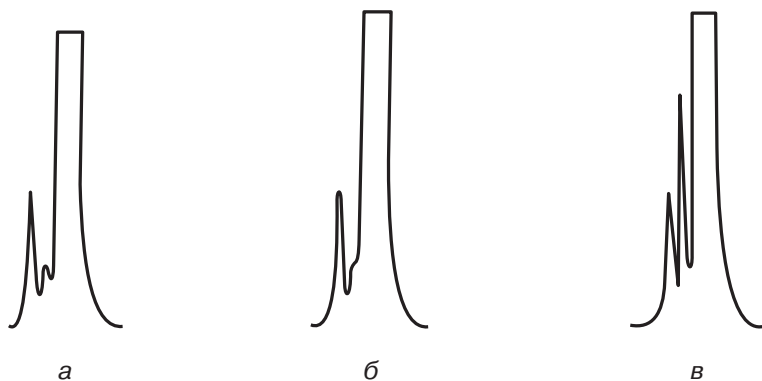


Рис. 9.24. Эмиссионные спектры смеси водород—дейтерий с различным содержанием дейтерия %, (об.)

32. На рисунке 9.24 представлены эмиссионные спектры смеси водород—дейтерий с содержанием дейтерия (% об.): 0,015; 0,200; 0,900. Какой спектр какому содержанию дейтерия соответствует?
33. Зависимость интенсивности излучения калия в пламени ацетилен—воздух от концентрации хлорида цезия представлена на рисунке 9.25. Как можно интерпретировать представленные результаты?
34. Зависимость интенсивности излучения цезия от его концентрации в присутствии и при отсутствии хлорида натрия представлена на рисунке

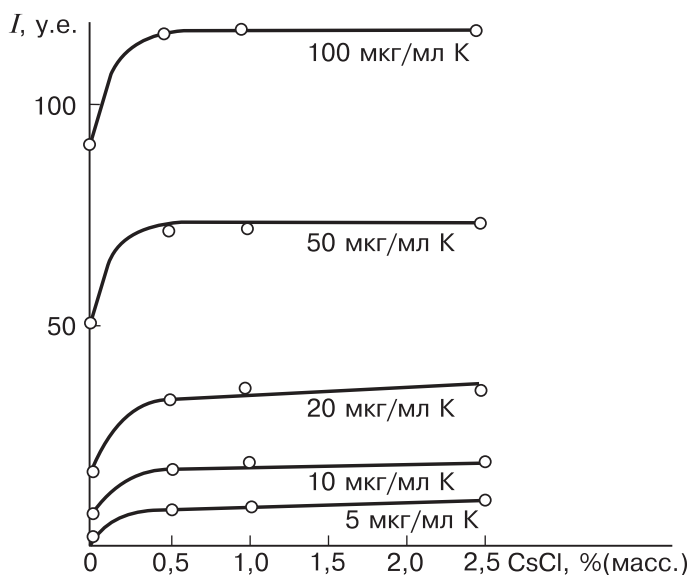


Рис. 9.25. Зависимость интенсивности излучения калия в пламени ацетилен—воздух от концентрации присутствующего в растворе CsCl

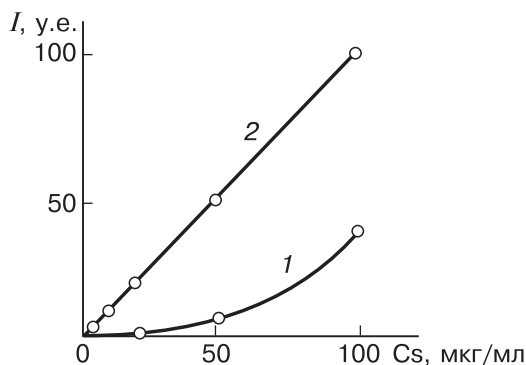


Рис. 9.26. Зависимость интенсивности излучения Cs от его концентрации в пламени ацетилен—воздух при отсутствии (1) и в присутствии (2) NaCl

сунке 9.26. Как можно объяснить изменение характера зависимости $I = f(c_{Cs})$ при добавлении хлорида натрия?

35. Одновременное определение Rb и K методом эмиссионной фотометрии пламени затруднено, поскольку результаты определения зависят от их соотношения в анализируемом растворе. Как в данном случае избежать эффекта взаимного влияния определяемых компонентов?
36. В каких случаях в методе атомной абсорбции нарушается линейный характер зависимости оптической плотности от концентрации?
37. Каковы основные источники погрешностей в атомно-абсорбционном методе? Укажите способы борьбы с ними.
38. В чем преимущества электротермического способа атомизации по сравнению с пламенным в атомно-абсорбционном анализе?
39. Какой атомизатор предпочтительнее при проведении анализа органических растворителей и масел атомно-абсорбционным методом: пламенный или непламенный? Почему?
40. Чем обусловлены более низкие пределы обнаружения, достигаемые в методе атомно-абсорбционной спектроскопии при использовании электротермических атомизаторов?
41. Пригодна ли дуга постоянного тока или высоковольтная искра в качестве непламенной атомизирующей системы в атомно-абсорбционной спектроскопии? Ответ мотивируйте.
42. Выберите спектральную линию кадмия, по чувствительности наиболее подходящую для его определения атомно-абсорбционным методом:

λ , нм	228,80	326,11	643,85	930,60
Нижний уровень, эВ	0	0	5,42	5,42
Верхний уровень, эВ	5,42	3,80	8,29	7,30
Интенсивность, у. е.				
дуга	1500 (самообращение)	300	2000	8
искра	300 (самообращение)	300	1000	3

43. Влияние концентрации фосфорной кислоты в растворе на величину оптической плотности атомов магния ($\lambda = 285,2$ нм) иллюстрирует рисунок 9.27. Как можно объяснить наблюдаемый эффект?
44. Градуировочные графики для определения кальция в присутствии фосфат-ионов представлены на рисунке 9.28. Объясните взаимное расположение этих графиков.
45. Графики, иллюстрирующие влияние калия на определение стронция атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен—закись азота приведены на рисунке 9.29. Объясните, какие факторы обуславливают наблюдаемый эффект.

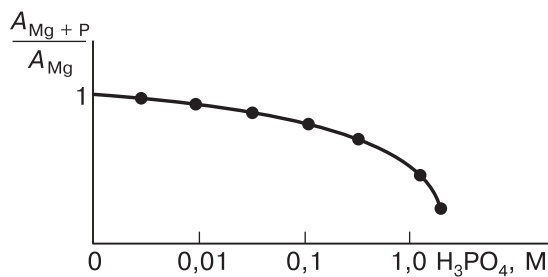


Рис. 9.27. Влияние концентрации фосфорной кислоты на величину атомного поглощения Mg при $\lambda = 285,2$ нм

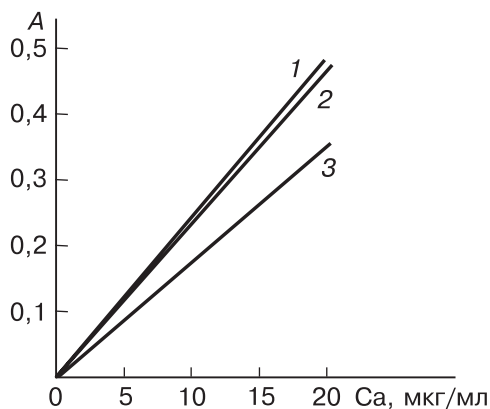


Рис. 9.28. Градуировочные графики для определения Ca в присутствии фосфат-ионов: 1 — 20 мкг/мл P + 2,5 мг/мл Sr; 2 — 2,5 мг/мл Sr; 3 — 20 мкг/мл P

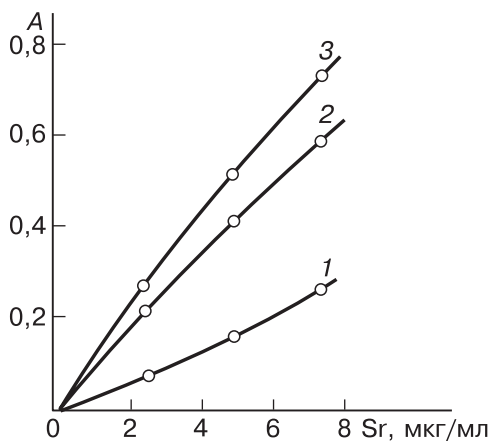


Рис. 9.29. Градуировочные графики для атомно-абсорбционного определения Sr в присутствии K, c_K , г/л: 1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 25,0

46. Влияние концентрации спиртов (в объемных %) на результаты определения железа методом атомно-абсорбционной спектрометрии в пламени показано на рисунке 9.30. Объясните, какие факторы обуславливают увеличение поглощения с увеличением доли спирта в растворе.

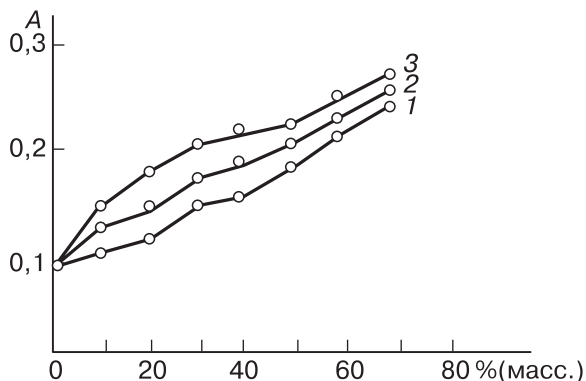


Рис. 9.30. Влияние органических растворителей на атомное поглощение железа ($c_{\text{Fe}} = 20$ мкг/мл): 1 — CH_3OH ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

47. Какой из методов пригоден для проведения полного качественного анализа: атомно-абсорбционный или атомно-эмиссионный?
48. Объясните, почему одновременное определение нескольких элементов атомно-абсорбционным методом намного сложнее, чем атомно-эмиссионным.
49. Почему для определения свинца и цинка предпочтительнее пламенный атомно-абсорбционный, а не пламенный атомно-эмиссионный метод?
50. Какой из методов — пламенный атомно-абсорбционный или пламенный атомно-эмиссионный — предпочтительнее для определения K, Ca, Pb, Ti?
51. Перечислите достоинства и недостатки атомно-абсорбционного метода анализа по сравнению с атомно-эмиссионным.
52. Определение следов ванадия в нефтепродуктах является достаточно сложным ввиду того, что ванадий в нефтепродуктах присутствует в низких концентрациях и, кроме того, главным образом в виде прочных порфириновых комплексов. Предложите атомно-спектроскопический метод быстрого определения ванадия в нефтепродуктах. Какая подготовка пробы при этом необходима?
53. Присутствие незначительных количеств меди в растительном масле сильно изменяет его вкусовые качества. Предложите атомно-спектроскопический метод для быстрого определения меди в масле. Какая пробоподготовка требуется при выполнении анализа?

9.3. Аналитические методы молекулярной спектроскопии

9.3.1. Аналитическая абсорбционная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ- и видимой областях спектра

Анализ однокомпонентных систем и точность результатов анализа. Определение одного вещества методом абсорбционной молекулярной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра основано на использовании основного закона светопоглощения [см. уравнение (9.11)].

Поглощение исследуемого раствора обычно измеряют относительно раствора сравнения, поглощение которого условно принимают равным нулю. Если раствор сравнения представляет собой чистый растворитель или так называемый раствор контрольного опыта (то есть раствор, подвергнутый той же обработке и содержащий все компоненты измеряемого раствора за исключением определяемого вещества), то такой метод измерения называют абсолютным.

Относительная погрешность определения концентрации при фотометрических измерениях выражается формулой:

$$\Delta c/c = (\Delta A/A) + (\Delta k/k) + (\Delta l/l), \quad (9.42)$$

где Δc , ΔA , Δk , Δl — абсолютные погрешности определения концентрации, оптической плотности, коэффициента поглощения и толщины поглощающего слоя соответственно.

Наибольший вклад в суммарную погрешность определения концентрации по формуле (9.42) вносит погрешность измерения оптической плотности. При абсолютном методе измерения последняя определяется формулой Туаймена—Лотиана:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434\Delta T}{TA} = \frac{0,434\Delta T}{A \cdot 10^{-A}}, \quad (9.43)$$

где ΔT — абсолютная погрешность измерения пропускания.

Если величина ΔT постоянна по всей шкале пропускания и достигает значения $\pm 0,003$, то оптимальный интервал измерения оптической плотности ограничен значениями 0,12–1,2. Минимальная погрешность измерения оптической плотности достигается при значении $A_{\text{опт}} = 0,434$ ($T_{\text{опт}} = 36,8\%$).

У высококачественных спектрофотометров величина ΔT на разных участках шкалы пропускания неодинакова и растет с ростом T . В этом случае оптимальный интервал измерения оптических плотностей расширяется вплоть до значений $A \approx 3$, а минимальная погрешность измерения оптической плотности наблюдается при $A_{\text{опт}} \approx 1$.

С целью повышения точности молекулярного абсорбционного анализа и расширения диапазона определяемых концентраций используют диф-

ференциальные методы. В аналитической практике наибольшее распространение получил метод определения высоких концентраций веществ. В этом методе в качестве раствора сравнения используют стандартный раствор с концентрацией c_0 . Измеряемая этим методом относительная оптическая плотность исследуемого раствора $A_{\text{отн}}$ с концентрацией вещества c_x равна:

$$A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = k(c_x - c_0), \quad (9.44)$$

где A_x и A_0 — оптические плотности исследуемого раствора и раствора сравнения, измеренные абсолютным методом.

Выбор раствора сравнения является наиболее ответственной процедурой при выполнении дифференциальных измерений. При выборе раствора сравнения руководствуются положениями теории погрешностей фотометрических измерений. В соответствии с этой теорией относительная погрешность измерения оптической плотности дифференциальным методом определяется формулой:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434\Delta T}{(klc_0 + A_{\text{отн}}) \cdot 10^{-A_{\text{отн}}}}, \quad (9.45)$$

при условии, что ΔT постоянна во всем диапазоне измерения пропусканий.

Из формулы (9.45) следует, что для достижения максимальной точности определения концентрации вещества при дифференциальных измерениях следует использовать раствор сравнения, для которого значение условной оптической плотности klc_0 максимально. Точность дифференциальных определений приближается к точности классических методов анализа, характеризующихся погрешностями 0,2–0,5%.

Анализ многокомпонентных систем. Оптическая плотность смеси веществ (A^λ), не взаимодействующих друг с другом и поглощающих электромагнитное излучение при длине волны λ , определяется законом аддитивности оптических плотностей:

$$A^\lambda = \sum_i A_i^\lambda = l \sum_i k_i^\lambda c_i, \quad (9.46)$$

где $A_i^\lambda = k_i^\lambda c_i l$ — парциальная оптическая плотность i -го вещества; k_i — коэффициент поглощения i -го вещества; c_i — концентрация i -го вещества.

Количественный анализ смеси двух веществ с известными коэффициентами поглощения был впервые осуществлен Фирордтом. Оптическая плотность смеси двух веществ при двух длинах волн λ_1 и λ_2 выражается двумя уравнениями Фирордта:

$$\begin{cases} A^{\lambda_1} = k_1^{\lambda_1} c_1 l + k_2^{\lambda_1} c_2 l \\ A^{\lambda_2} = k_1^{\lambda_2} c_1 l + k_2^{\lambda_2} c_2 l. \end{cases} \quad (9.47)$$

Решениями системы будут:

$$c_1 = \frac{\begin{vmatrix} A^{\lambda_1} & k_2^{\lambda_1} l \\ A^{\lambda_2} & k_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^{\lambda_1} l & k_2^{\lambda_1} l \\ k_1^{\lambda_2} l & k_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}} = \frac{k_2^{\lambda_2} A^{\lambda_1} - k_2^{\lambda_1} A^{\lambda_2}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}) l}$$

$$c_2 = \frac{\begin{vmatrix} k_1^{\lambda_1} l & A^{\lambda_1} \\ k_1^{\lambda_2} l & A^{\lambda_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^{\lambda_1} l & k_2^{\lambda_1} l \\ k_1^{\lambda_2} l & k_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}} = \frac{k_1^{\lambda_1} A^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} A^{\lambda_1}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}) l}$$

Ответственным моментом при использовании метода Фирордта является выбор длин волн λ_1 и λ_2 , называемых аналитическими. В качестве аналитических можно использовать длины волн с максимальными значениями разностей $k_1^{\lambda_1} - k_2^{\lambda_1}$ и $k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2}$. Найденные значения λ_1 и λ_2 могут не совпадать с максимумами поглощения компонентов смеси, лежать в неудобных для измерений областях спектра (крутовосходящие, крутоспадающие участки спектральных кривых) или наблюдаться в таких областях спектра, где значения k_1^{λ} или k_2^{λ} малы и измеряются с малой точностью. Поэтому при окончательном выборе аналитических длин волн λ_1 и λ_2 следует учитывать все факторы, обеспечивающие повышение чувствительности и точности анализа двухкомпонентных смесей.

Чтобы относительная погрешность определения концентраций компонентов $\Delta c/c$ была наименьшей, значения A^{λ_1} и A^{λ_2} должны лежать в интервале 0,1–1,0.

При анализе двухкомпонентных смесей с известной суммарной концентрацией компонентов:

$$c_1 + c_2 = c \quad (9.48)$$

или с известным отношением концентраций компонентов:

$$\frac{c_1}{c_2} = q \quad (9.49)$$

система уравнений (9.46) может быть трансформирована соответственно в систему:

$$\begin{cases} A^{\lambda} = k_1^{\lambda} c_1 l + k_2^{\lambda} c_2 l \\ c_0 = c_1 + c_2 \end{cases} \quad (9.50)$$

$$c_1 = \frac{\begin{vmatrix} A^\lambda & k_2^\lambda l \\ c_0 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^\lambda l & k_2^\lambda l \\ 1 & 1 \end{vmatrix}} = \frac{A^\lambda - c_0 k_2^\lambda l}{(k_1^\lambda - k_2^\lambda)l}$$

$$c_2 = \frac{\begin{vmatrix} k_1^\lambda l & A^\lambda \\ 1 & c_0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^\lambda l & k_2^\lambda l \\ 1 & 1 \end{vmatrix}} = \frac{c_0 k_1^\lambda l - A^\lambda}{(k_1^\lambda - k_2^\lambda)l}$$

или в систему:

$$\begin{cases} A^\lambda = k_1^\lambda c_1 l + k_2^\lambda c_2 l \\ 0 = c_1 - c_2 q \end{cases} \quad (9.51)$$

$$c_1 = \frac{\begin{vmatrix} A^\lambda & k_2^\lambda l \\ 0 & -q \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^\lambda l & k_2^\lambda l \\ 1 & -q \end{vmatrix}} = \frac{A^\lambda q}{(k_1^\lambda q - k_2^\lambda)l}$$

$$c_2 = \frac{\begin{vmatrix} k_1^\lambda l & A^\lambda \\ 1 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^\lambda l & k_2^\lambda l \\ 1 & -q \end{vmatrix}} = \frac{A^\lambda}{(k_1^\lambda q + k_2^\lambda)l}$$

включающими лишь одно уравнение Фирордта.

Зная значение оптической плотности смеси веществ при длине волны, отвечающей изобестической точке $\lambda_{\text{ИТ}}$ (где $k_1^{\text{ИТ}} = k_2^{\text{ИТ}}$), можно рассчитать суммарную концентрацию смеси двух веществ:

$$c = c_1 + c_2 = \frac{A^{\lambda_{\text{ИТ}}}}{k^{\lambda_{\text{ИТ}}} l} \quad (9.52)$$

Метод Фирордта может быть распространен и на многокомпонентные смеси. Для уменьшения погрешностей анализа в этом случае иногда приходится увеличивать число аналитических длин волн, переходя к переопределенной системе уравнений.

Нередко в аналитической практике возникает необходимость определения одного вещества в сложной смеси, не прибегая к его выделению. Для таких случаев предложено несколько методов.

1. Когда содержание определяемого вещества в смеси велико, а поглощением посторонних компонентов можно пренебречь, то содержание определяемого вещества можно рассчитать по уравнению основного закона светопоглощения:

$$c = \frac{A}{kl} \quad (9.53)$$

2. Если вблизи максимума поглощения определяемого вещества поглощение посторонних компонентов смеси аппроксимируется линейной зависимостью от длины волны $A = a_0 + a_1\lambda$, концентрацию определяемого вещества можно рассчитать, используя метод базовой линии. Для этого на кривой светопоглощения анализируемого раствора между двумя минимумами по обеим сторонам от полосы поглощения определяемого вещества проводят прямую линию (рис. 9.31) и считают, что отрезок BD в выбранном масштабе равен оптической плотности определяемого вещества, а отрезок DE — оптической плотности посторонних компонентов смеси. Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$c = \frac{BD}{kl} \quad (9.54)$$

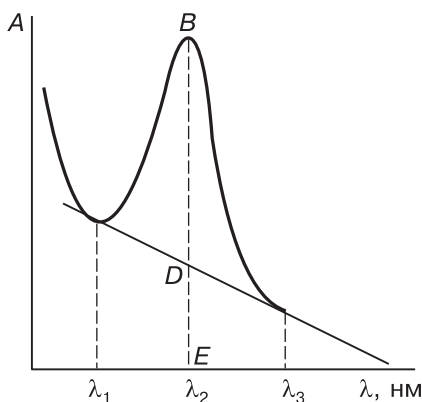


Рис. 9.31. Иллюстрация метода базовой линии

3. При линейном характере поглощения посторонних компонентов от длины волны концентрацию определяемого вещества в сложной смеси можно определить методом Брайса—Швайна. Для этого измеряют оптическую плотность анализируемого раствора при трех равноотстоящих длинах волн в области максимума поглощения определяемого вещества (рис. 9.31). Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{2A^{\lambda_2} - A^{\lambda_1} - A^{\lambda_3}}{(2k^{\lambda_2} - k^{\lambda_1} - k^{\lambda_3})l}, \quad (9.55)$$

где k^{λ_i} — молярный коэффициент поглощения определяемого вещества при выбранных длинах волн λ_i .

Определение числа компонентов. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии позволяет определить число поглощающих компонентов в их смеси.

Если измеряемая система однокомпонентна, то должны выполняться следующие условия.

1. Отношение оптических плотностей одного и того же раствора при любых двух длинах волн постоянно для всех остальных растворов исследуемой системы:

$$A^{\lambda_1}/A^{\lambda_2} = k^{\lambda_1}/k^{\lambda_2} = \text{const} \quad (9.56)$$

2. Отношение оптических плотностей двух растворов при любой длине волны постоянно:

$$A_1^{\lambda}/A_2^{\lambda} = c_1/c_2 = \text{const} \quad (9.57)$$

3. В координатах $\lg A - \lambda$ (или $\lg A - \tilde{\nu}$) спектры любых двух растворов сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на постоянную величину:

$$\lg A_1^{\lambda} - \lg A_2^{\lambda} = \lg c_1 - \lg c_2 \quad (9.58)$$

Следовательно, эти кривые должны совпадать при наложении.

Разработаны тесты для двух-, трех- и четырехкомпонентных систем. Для более строгой оценки числа компонентов в фотометрируемой системе привлекают методы матричной алгебры.

Исследование кислотно-основных равновесий. Определение констант химических и, в частности, кислотно-основных равновесий методом молекулярной абсорбционной спектроскопии основывается на использовании трех законов: закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей.

Предположим, что полосы поглощения молекулярной и ионизированной форм кислоты НА находятся в различных областях спектра (рис. 9.32). С увеличением рН раствора интенсивность полосы поглощения молекулярной формы (НА) уменьшается, а интенсивность полосы поглощения ионизированной формы (А), напротив, возрастает. Спектры поглощения эквимоларных растворов с различным соотношением молекулярной и ионизированной форм обычно пересекаются в изобестической точке. В этой точке коэффициенты поглощения молекулярной и ионизированной форм равны.

Используя результаты абсорбционных и рН-метрических измерений, константу диссоциации кислоты НА рассчитывают по формуле:

$$K_a = \frac{A - A_{\text{НА}}}{A_{\text{А}} - A} \cdot 10^{-\text{pH}}, \quad (9.59)$$

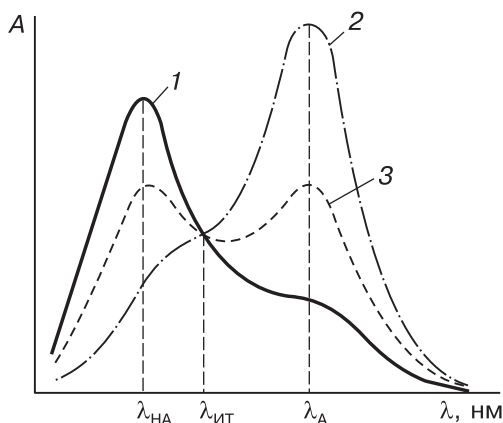


Рис. 9.32. Спектры поглощения эквимольных растворов кислоты HA : 1 — молекулярная форма HA ; 2 — ионизированная форма A^- ; 3 — смесь молекулярной и ионизированной форм

где A_{HA} , A_{A} — оптические плотности растворов, содержащих исключительно формы HA и A ; A — оптическая плотность раствора, содержащего молекулярную и ионизированную формы.

Константу диссоциации можно определить графическим методом на основании изучения зависимости оптической плотности растворов при выбранной длине волны от величины их pH . Из уравнения (9.59) в результате преобразований получим:

$$A = (A_{\text{HA}} \cdot 10^{-\text{pH}} + A_{\text{A}} \cdot 10^{-\text{p}K_{\text{a}}}) / (10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{p}K_{\text{a}}}) \quad (9.60)$$

Функция (9.60) 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. 9.33). В точке перегиба в соответствии с выражениями (9.59) и (9.60) $[\text{HA}] = [\text{A}]$ и $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$. Таким образом, опустив перпендикуляр из точки перегиба кривой $A = f(\text{pH})$ на ось абсцисс, можно найти значение $\text{p}K_{\text{a}}$.

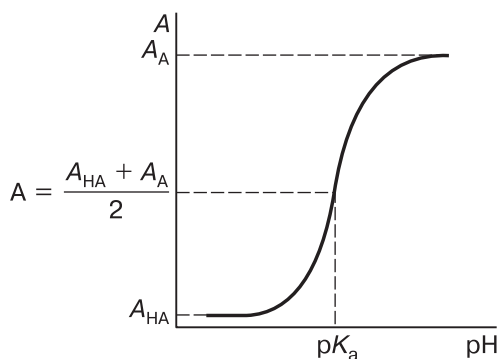


Рис. 9.33. Зависимость оптической плотности раствора кислоты HA от pH при длине волны, отвечающей максимуму полосы поглощения ионизированной формы

Исследование комплексных соединений. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии широко используют для исследования комплексных соединений: установления состава комплексов и определения констант их устойчивости.

Метод изомольных серий заключается в приготовлении серии растворов с переменными концентрациями металла c_M и лиганда c_L , при этом их суммарная концентрация в растворе остается все время одной и той же, т. е. $c_M + c_L = \text{const}$. Измеряют оптические плотности приготовленных растворов и строят график зависимости оптической плотности от мольной доли лиганда α_L в растворе (рис. 9.34). Максимальным поглощением обладает тот раствор, в котором соотношение концентраций компонентов отвечает их стехиометрическому соотношению в комплексе. Чем менее устойчив комплекс, тем более сглажен максимум на кривой. Метод позволяет получать удовлетворительные результаты при соотношении компонентов в комплексе 1 : 1 ($\alpha_L = 0,5$), 1 : 2 ($\alpha_L = 0,67$), 2 : 1 ($\alpha_L = 0,33$).

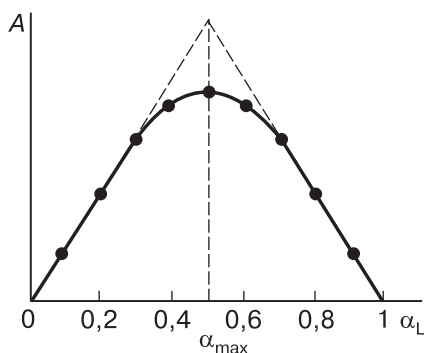


Рис. 9.34. Зависимость оптической плотности от состава изомольного раствора

По величине отклонения экспериментальной кривой от касательных, обозначенных на рисунке 9.34 пунктирными линиями, можно рассчитать константу устойчивости комплекса.

Метод молярных соотношений. В этом методе готовят серию растворов с постоянной концентрацией одного из компонентов (обычно иона металла) и переменной концентрацией другого. Измерив поглощение приготовленных растворов, строят график зависимости оптической плотности от молярного соотношения компонентов в растворе (рис. 9.35). Полученную кривую называют кривой насыщения. Абсцисса точки пересечения двух касательных (пунктирные линии) отвечает молярному соотношению компонентов в комплексе. Горизонтальный участок кривой позволяет рассчитать молярный коэффициент поглощения.

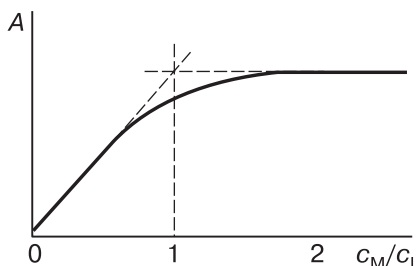
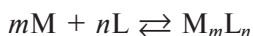


Рис. 9.35. Исследование комплексообразования методом молярных отношений

Константу устойчивости можно рассчитать по отклонениям экспериментальной кривой от касательных.

Метод отношения кривой наклона обычно используют для определения состава малоустойчивых комплексов. Он основан на допущении, что в присутствии большого избытка одного компонента второй компонент практически полностью связан в комплекс. В частности, если в избытке находится лиганд L, то для реакции комплексообразования:



можно записать, что

$$A = \varepsilon / [M_mL_n] = \frac{\varepsilon l}{m} c_M, \quad (9.61)$$

т. е. A линейно зависит от c_M .

При избытке металла оптическая плотность линейно зависит от c_L :

$$A = \varepsilon / [M_mL_n] = \frac{\varepsilon l}{m} c_L \quad (9.62)$$

Отношение углов наклона прямых равно отношению M и L в комплексе:

$$\frac{\varepsilon l}{m} : \frac{\varepsilon l}{n} = n : m \quad (9.63)$$

Пример 1. Молярный коэффициент поглощения водорастворимого комплекса никеля с диметилглиоксимом при 470 нм равен $1,30 \cdot 10^4$.

Рассчитайте: а) оптическую плотность раствора комплекса, в 1 мл которого содержится 1 мкг никеля, при толщине поглощающего слоя $l = 1,00$ см; б) его пропускание; в) толщину слоя, необходимую для десятикратного ослабления падающего на него монохроматического потока с $\lambda = 470$ нм, если концентрация комплекса в растворе равна $1,0 \cdot 10^{-5}$ М; г) концентрацию никеля в растворе (мкг/мл), если оптическая плотность раствора, содержащего диметилглиоксиматный комплекс и помещенного в кювету с $l = 3,00$ см, равна 0,190 при 470 нм.

Решение.

а) $A = \epsilon l c = [1,30 \cdot 10^4 \text{ л/((моль} \cdot \text{см))}] \cdot (1 \text{ см}) \cdot \frac{[(c_{\text{мкг/мл}}) \cdot 10^{-3} \text{ г/л}]}{M_{\text{Ni}} \text{ г/моль}} =$
 $= \frac{1,30 \cdot 10^4 \cdot 1,000 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}}{58,69} = 0,222;$
б) $T = 10^{-A} = 10^{-0,222} = 0,600 \text{ (60\%);}$
в) $l = \frac{\lg(\Phi_0/\Phi)}{\epsilon c} = \frac{\lg 10}{1,30 \cdot 10^4 \cdot 1,00 \cdot 10^{-5}} = 7,69 \text{ см;}$
г) $c = \frac{A}{\epsilon l} = \left(\frac{0,190}{\frac{1,30 \cdot 10^4 \cdot 3,00}{\text{л}} \cdot \text{моль}} \right) (M_{\text{Ni}} \cdot 10^6 \text{ мкг/мл}) / (10^3 \text{ мл/л}) =$
 $= 4,87 \cdot 10^{-7} \cdot 58,69 \cdot 10^3 = 0,286 \text{ мкг/мл.}$

Пример 2. Для определения содержания одного из компонентов технологической смеси, используемой для промышленного синтеза органического продукта, измерили поглощение стандартных смесей с известным содержанием определяемого компонента в УФ-области спектра в кювете с $l = 1,00 \text{ мм}$. Результаты измерения приведены ниже:

$\omega, \%$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$T, \%$	63,0	61,5	53,5	50,0	48,5	44,0	38,5	37,0

Какую информацию можно получить из приведенных данных? Какие характеристики можно рассчитать?

Решение.

а) Построив по экспериментальным данным зависимость A от $\omega, \%$ (рис. 9.36), можно сделать вывод о подчинении смесей основному закону светопоглощения во всем диапазоне концентраций исследуемого компонента.

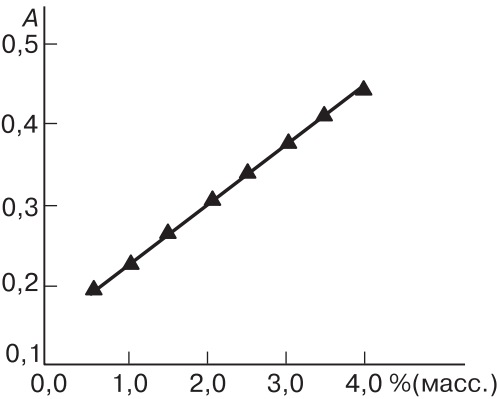


Рис. 9.36. Зависимость оптической плотности определяемого компонента от его концентрации в технологической смеси

б) Уравнение линии регрессии для зависимости вида $A = a_0 + a_1\omega$ имеет параметры:

$$a_0 = 0,157 \quad s_{a_0} = 7,9 \cdot 10^{-4} \quad \Delta a_0 = t(P = 0,95; f = 6)$$

$$s_{a_0} = 2,45 \cdot 7,9 \cdot 10^{-4} = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

$$a_1 = 0,0691 \quad s_{a_1} = 4,0 \cdot 10^{-3} \quad \Delta a_1 = t(P = 0,95; f = 6)$$

$$s_{a_1} = 2,45 \cdot 4,0 \cdot 10^{-3} = 9,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{следовательно, } a_0 = 0,157 \pm 0,002, \quad a_1 = 0,07 \pm 0,01.$$

Отличие коэффициента a_0 от нуля указывает на то, что при аналитической длине волны помимо определяемого поглощают и другие компоненты смеси.

в) Чувствительность определения компонента в технологической смеси можно охарактеризовать коэффициентом чувствительности:

$$S = dA/d\omega = a_1 = 0,07 \pm 0,01 (\%)^{-1}$$

Удельный коэффициент поглощения для определяемого компонента в этих условиях составляет:

$$E_{1\text{см}}^{1\%} = (a_1 \pm \Delta a_1)/l(\text{см}) = (0,07 \pm 0,01)/0,1 = 0,7 \pm 0,1 (\%)^{-1} \text{ см}^{-1}$$

Пример 3. Ионы $\text{Co}(\text{II})$ образуют с нитрозо-Р-солью в ацетатном буферном растворе (рН 5,20) комплекс $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3$. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса по следующим данным:

$c_{\text{Co}} \cdot 10^4, \text{ М}$	$c_{\text{НЛ}} \cdot 10^4, \text{ М}$	$A (\lambda = 570 \text{ нм}, l = 2,00 \text{ см})$
1,00	3,00	0,600
1,33	4,00	0,915
1,67	5,00	1,21

Решение. Для комплекса состава $\text{M} : \text{L} = 1 : n$ из выражений материального баланса имеем:

$$[\text{M}] = c_{\text{M}} - [\text{ML}_n] \quad (9.64)$$

$$[\text{L}] = n(c_{\text{M}} - [\text{ML}_n])$$

Подставим соотношение (9.64) в выражение константы устойчивости:

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} = \frac{[\text{ML}_n]}{n^n (c_{\text{M}} - [\text{ML}_n])^{n+1}} \quad (9.65)$$

Отсюда

$$c_{\text{M}} = [\text{ML}_n] + \sqrt[n+1]{\frac{[\text{ML}_n]}{n^n \beta_n}} \quad (9.66)$$

Умножив обе части равенства (9.66) на l/A и заменив выражение lc_M/A на $1/\sqrt{\epsilon}$ и $l[ML_n]/A$ на $1/\epsilon$, получим уравнение прямой в координатах $1/\sqrt{\epsilon} - \frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}}$:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} + n+1 \sqrt[n]{\frac{l^n}{\epsilon^n \beta_n}} \cdot \frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \tag{9.67}$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/\epsilon$.
Для нахождения молярного коэффициента поглощения комплекса CoL_3 , используя данные, приведенные в таблице, рассчитываем значения $1/\sqrt{\epsilon}$ и $\frac{1}{\sqrt[4]{A^3}}$:

$c_M \cdot 10^4, M$	$\frac{1}{\epsilon} \cdot 10^4$	$\frac{1}{\sqrt[4]{A^3}}$
1,00	3,33	1,44
1,33	2,91	1,03
1,67	2,76	0,866

и строим график зависимости $\frac{1}{\epsilon} = f\left(\frac{1}{\sqrt[4]{A^3}}\right)$ (рис. 9.37). Из графика находим, что отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1,87 \cdot 10^{-4}$. Отсюда $\epsilon = 5,35 \cdot 10^{-4}$.

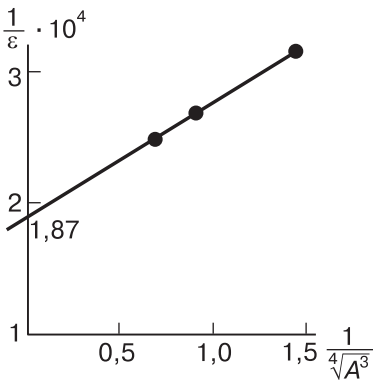


Рис. 9.37. Определение молярного коэффициента поглощения комплекса $Co(III)$ с нитрозо-Р-солью

Пример 4. Константа диссоциации кислоты HA равна $K_a^0 = 1,00 \cdot 10^{-4}$. При длине волны λ молярный коэффициент поглощения ионизированной формы $\epsilon_A^\lambda = 250$, а молекулярная форма HA не поглощает. При указанной длине волны и $l = 1,00$ см рассчитайте: а) оптическую плот-

ность 0,1000 М раствора НА; б) оптическую плотность 0,0100 М раствора НА. Вычислите величину относительного отклонения от основного закона светопоглощения при десятикратном разбавлении 0,1000 М раствора НА.

Решение.

а) Для 0,1000 М НА $\alpha < 0,05$

$$[A^-] = \sqrt{K_{ac}} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1000} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$A = \varepsilon_A \cdot l[A^-] = 250 \cdot 1,000 \cdot 3,16 \cdot 10^{-3} = 0,790$$

б) Для 0,0100 М НА $\alpha > 0,05$

$$[A^-]^2 + 1,00 \cdot 10^{-4}[A^-] - 1,00 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$[A^-] = \frac{-1,00 \cdot 10^{-4} + \sqrt{1,00 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 1,00 \cdot 10^{-6}}}{2} = 9,51 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$A = \varepsilon_A \cdot l[A^-] = 250 \cdot 1,000 \cdot 9,51 \cdot 10^{-4} = 0,238$$

Величину относительного отклонения от основного закона светопоглощения δ рассчитываем как:

$$\delta = \frac{qA_p - A_0}{A_0} 100\%, \quad (9.68)$$

где q — степень разбавления раствора, A_p и A_0 — оптические плотности разбавленного и исходного растворов соответственно.

Подставляя полученные значения в формулу (9.68), находим:

$$\delta = \frac{10 \cdot 0,238 - 0,790}{0,790} 100 = 201\%$$

Значение δ указывает на положительный характер отклонения от основного закона светопоглощения.

Пример 5. В процессе экстракции хлорофилла из растений диэтиловым эфиром получено четыре раствора неизвестной концентрации, оптические плотности которых при пяти длинах волн для кювет с $l = 1,00$ см приведены в таблице:

Номер раствора	A при λ , нм				
	568	581	600	613	642
1	0,710	0,805	0,995	0,805	0,575
2	0,357	0,401	0,500	0,401	0,285
3	0,212	0,343	0,300	0,241	0,172
4	0,496	0,561	0,679	0,562	0,445

Содержится ли в этих растворах одно и то же вещество?

Решение. У однокомпонентных систем спектры поглощения любых двух растворов в координатах $\lg A-\lambda$ сдвинуты друг относительно друга по оси ординат на постоянную величину:

$$\Delta_{ij} = \lg A_i - \lg A_j = \lg c_i - \lg c_j$$

В таблице приведены значения $\lg A$, рассчитанные из результатов измерений:

Номер раствора	$\lg A$ при λ , нм				
	568	581	600	613	642
1	-0,149	-0,094	-0,002	-0,094	-0,240
2	-0,447	-0,397	-0,301	-0,397	-0,545
3	-0,674	-0,614	-0,523	-0,618	-0,764
4	-0,305	-0,251	-0,157	-0,250	-0,352

На рисунке 9.38 приведены значения Δ_{ij} , отвечающие соседним растворам. Из рисунка видно, что кривые 1–3 сдвинуты относительно друг друга на постоянную величину и, следовательно, должны совпадать при наложении. Это указывает на присутствие в растворах только одного поглощающего вещества, т. е. они являются однокомпонентными.

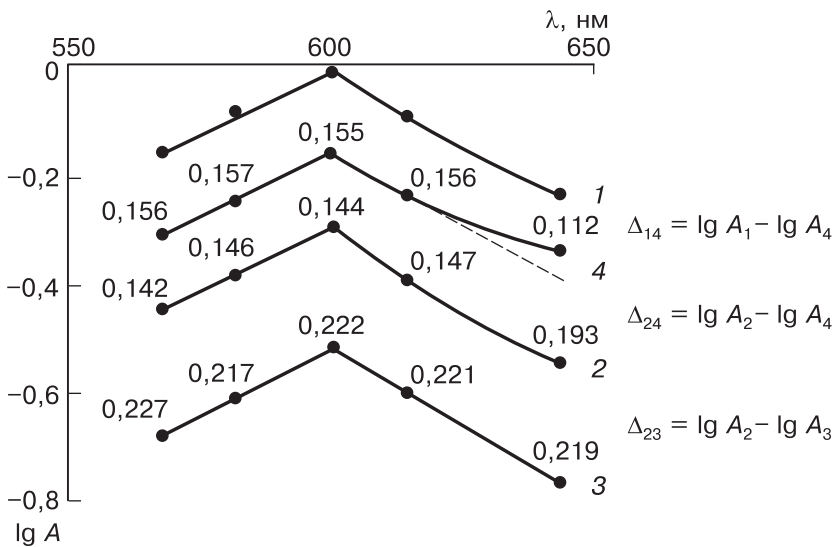


Рис. 9.38. Проверка экстрактов хлорофилла на однокомпонентность

В четвертом растворе, вероятно, присутствует второй компонент, заметно поглощающий в длинноволновой области.

Для подтверждения гипотезы рассчитаем отношения оптических плотностей A^{568}/A^{600} , A^{581}/A^{613} , A^{642}/A^{600} , A^{642}/A^{548} :

Номер раствора	A^{568}/A^{600}	A^{581}/A^{613}	A^{642}/A^{600}	A^{642}/A^{548}
1	0,71	1,00	0,58	0,81
2	0,72	1,00	0,57	0,80
3	0,71	1,01	0,57	0,81
4	0,71	1,00	0,64	0,92

В случае однокомпонентной системы отношение оптических плотностей одного и того же раствора при любых двух заданных длинах волн не зависит от концентрации. Это наблюдается для растворов 1–3. Для четвертого раствора отношения A^{642}/A^{600} и A^{642}/A^{548} заметно отличаются от соответствующих значений для первых трех растворов. Таким образом, и эти данные указывают на присутствие в четвертом растворе второго компонента, отсутствующего в растворах 1–3.

Пример 6. Рассчитайте относительную погрешность определения концентрации методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в условиях оптимального режима измерения поглощения, если:

а) абсолютная погрешность измерения пропускания постоянна и составляет 0,5%;

б) коэффициент поглощения определен с относительной погрешностью 1%;

в) измерение поглощения проводят в кюветах с $l = 10,00 \pm 0,01$ мм.

Решение. Относительная погрешность определения концентрации методом молекулярной абсорбционной спектроскопии вычисляется по формуле (9.42). Поскольку погрешность ΔT постоянна, в соответствии с формулой Туаймена—Лотиана [см. формулу (9.43)] $A_{\text{опт}} = 0,434$, $T_{\text{опт}} = 36,8\%$ и

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \Delta T}{AT} = \frac{0,434 \cdot 0,005}{0,434 \cdot 0,368} = 0,14$$

Подставляя полученное значение в формулу (9.42) и учитывая погрешности измерения коэффициента поглощения и толщины поглощающего слоя, окончательно получаем:

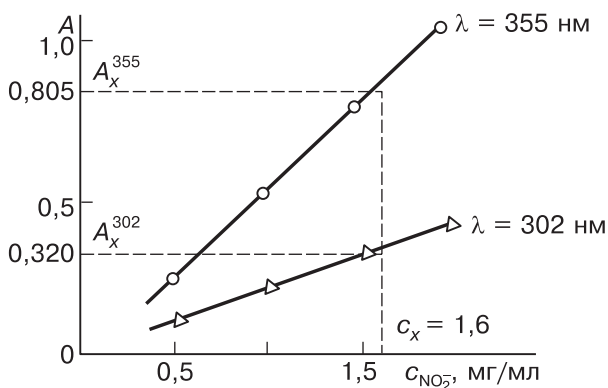
$$\frac{\Delta c}{c} = 0,014 + 0,01 + 0,001 = 0,025 (2,5\%)$$

Пример 7. Для определения содержания нитрит- и нитрат-ионов в водном растворе измерили оптические плотности стандартных растворов KNO_2 и KNO_3 при 302 и 355 нм в кварцевых кюветах с $l = 1,000$ см и получили следующие результаты:

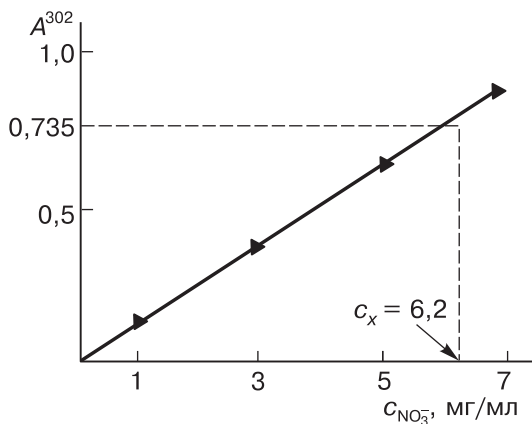
A	Соль, с, мг/мл							
	KNO_2				KNO_3			
	0,5	1,0	1,5	2,0	1,0	3,0	5,0	7,0
A^{302}	0,102	0,202	0,305	0,405	0,117	0,350	0,583	0,817
A^{355}	0,254	0,506	0,760	1,010	—	—	—	—

Рассчитайте концентрации нитрит- и нитрат-ионов в анализируемом растворе, если при измерении его в одних и тех же условиях $A^{302} = 1,055$; $A^{355} = 0,805$.

Решение. При $\lambda = 355$ нм поглощает только нитрит-ион, концентрацию которого в анализируемом растворе находим из градуировочного графика $A^{355} = f(c_{\text{NO}_2^-})$ на рисунке 9.39, а: $c_{\text{NO}_2^-} = 1,6$ мг/мл.



а



б

Рис. 9.39. Градуировочные графики для определения NO_2^- (а) и NO_3^- (б) в водных растворах

При $\lambda = 302$ нм поглощают как нитрит-, так и нитрат-ионы. Пользуясь градуировочным графиком $A^{302} = f(c_{\text{NO}_2^-})$ на рисунке 9.39, а и учитывая, что оптическая плотность смеси $A_{\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-}^{302} = 1,055$, находим парциальную оптическую плотность нитрат-иона:

$$A_{\text{NO}_3^-}^{302} = A_{\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-}^{302} - A_{\text{NO}_2^-}^{302} = 1,055 - 0,320 = 0,735$$

Концентрацию нитрат-иона в анализируемом растворе находим из градуировочного графика $A^{302} = f(c_{\text{NO}_3^-})$ на рисунке 9.39, б: $c_{\text{NO}_3^-} = 6,2$ мг/мл.

Пример 8. Присутствующие в неочищенном препарате антибиотика септаидина примеси характеризуются вблизи полосы септаидина линейным поглощением от длины волны. Для определения содержания септаидина в неочищенном препарате приготовили $2,50 \cdot 10^{-3}\%$ стандартный раствор антибиотика в метаноле. Измерили поглощение неочищенного и стандартного растворов септаидина в метаноле в кюветах с $l = 1,00$ см при девяти длинах волн:

λ , нм	Оптическая плотность раствора	
	стандартного	анализируемого
245	0,342	0,517
250	0,462	0,602
255	0,592	0,684
260	0,699	0,775
265	0,766	0,815
270	0,642	0,728
275	0,488	0,580
280	0,190	0,344
285	0,062	0,222

Рассчитайте массовую долю (%) септаидина в неочищенном препарате.

Решение. Для нахождения массовой доли септаидина в неочищенном препарате воспользуемся трехволновым методом [см. формулу (9.55)]. В качестве аналитических выберем следующие длины волн: $\lambda_1 = 250$ нм; $\lambda_2 = 265$ нм (максимум полосы поглощения септаидина); $\lambda_3 = 280$ нм.

По результатам измерения оптических плотностей при указанных длинах волн стандартного раствора септаидина рассчитаем коэффициенты удельного поглощения:

$$E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_1 = 250 \text{ нм}) = \frac{0,462}{2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00} = 184,8$$

$$E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_2 = 265 \text{ нм}) = \frac{0,766}{2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00} = 306,4$$

$$E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_3 = 280 \text{ нм}) = \frac{0,190}{2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00} = 76,0$$

$$\omega, \% = \frac{2A^{\lambda_1} - A^{\lambda_2} - A^{\lambda_3}}{2[E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_2) - E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_1) - E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_3)]} = \frac{2 \cdot 0,815 - 0,602 - 0,344}{2 \cdot 306,4 - 184,8 - 76,0} = 1,94 \cdot 10^{-3}$$

Пример 9. Ниже приведены результаты измерений оптической плотности в кювете с $l = 1,00$ см при длине волны λ для серии растворов, содержащих постоянные количества металла $c_M = 3,70 \cdot 10^{-5}$ М и переменные количества лиганда L:

Номер раствора	$c_L \cdot 10^5, \text{ М}$	A^λ	Номер раствора	$c_L \cdot 10^5, \text{ М}$	A^λ
1	0,00	0,001	8	5,00	0,445
2	0,50	0,067	9	6,00	0,492
3	1,00	0,133	10	8,00	0,499
4	1,50	0,191	11	10,00	0,500
5	2,00	0,270	12	12,00	0,501
6	3,00	0,640	13	14,00	0,500
7	4,00	0,405			

Какую информацию и каким образом можно извлечь из приведенных результатов?

Решение. Экспериментальные данные запишем в виде таблицы:

c_L/c_M	A^λ	c_L/c_M	A^λ
0,00	0,001	1,35	0,445
0,135	0,067	1,62	0,492
0,270	0,133	2,16	0,499
0,405	0,191	2,70	0,500
0,541	0,270	3,24	0,501
0,811	0,340	3,78	0,500
1,08	0,405		

Построим график зависимости оптической плотности от молярного соотношения компонентов c_L/c_M (рис. 9.40).

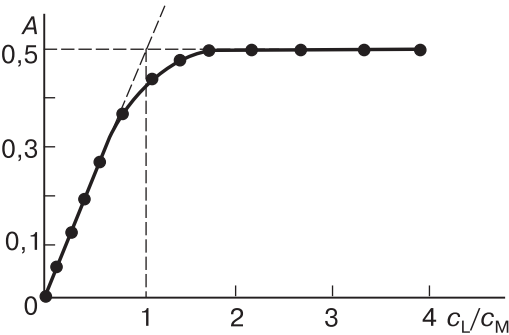


Рис. 9.40. Определение соотношения L : М в комплексе методом молярных отношений

Точка пересечения касательных, проведенных к наклонному и горизонтальному участкам кривой насыщения, указывает на образование комплекса состава ML.

Так как горизонтальный участок кривой насыщения соответствует практически полному связыванию в комплекс иона металла, то из экспериментальных данных и рисунка 9.40 можно рассчитать молярный коэффициент поглощения образующегося комплекса при длине волны λ :

$$\epsilon^l = \frac{A^\lambda}{lc} = \frac{0,500}{1,00 \cdot 3,70 \cdot 10^{-5}} = 1,35 \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$$

Отклонение кривой насыщения от проведенных к ней касательных позволяет рассчитать константу устойчивости комплекса ML:

№ р-ра	$c_M, \text{ М}$	$c_L, \text{ М}$	$\beta_1 = \frac{\frac{A^\lambda}{\epsilon^\lambda l}}{\left(c_M - \frac{A^\lambda}{\epsilon^\lambda l}\right)\left(c_L - \frac{A^\lambda}{\epsilon^\lambda l}\right)}$
6	$3,70 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$	$\beta_1 = \frac{\frac{0,340}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}}{\left(3,70 \cdot 10^{-5} - \frac{0,340}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}\right)\left(3,00 \cdot 10^{-5} - \frac{0,340}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}\right)} = 4,43 \cdot 10^5$
7	$3,70 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$\beta_1 = \frac{\frac{0,405}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}}{\left(3,70 \cdot 10^{-5} - \frac{0,405}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}\right)\left(4,00 \cdot 10^{-5} - \frac{0,405}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}\right)} = 4,29 \cdot 10^5$
8	$3,70 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$\beta_1 = \frac{\frac{0,445}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}}{\left(3,70 \cdot 10^{-5} - \frac{0,445}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}\right)\left(5,00 \cdot 10^{-5} - \frac{0,445}{1,35 \cdot 10^4 \cdot 1,00}\right)} = 4,79 \cdot 10^5$
$\beta_1 = \left(\bar{\beta}_1 \pm \frac{t(P=0,95; n=3)s_{\bar{\beta}_1}}{\sqrt{3}}\right) = (4,50 \pm 0,65) \cdot 10^5$			

Пример 10. Значения оптической плотности при $\lambda = 475$ нм получены при исследовании окрашенного продукта взаимодействия иона Cu(II) с лигандом L методом изомолярных серий.

Номер раствора	Объем компонентов, мл		$A (\lambda = 475 \text{ нм}, l = 1,00 \text{ см})$
	$c_{Cu} = 8,00 \cdot 10^{-5}, \text{ М}$	$c_L = 8,00 \cdot 10^{-5}, \text{ М}$	
1	10	0	0,002
2	9	1	0,104
3	8	2	0,210
4	7	3	0,314
5	6	4	0,419
6	5	5	0,507
7	4	6	0,571
8	3,33	6,67	0,600

Окончание табл.

Номер раствора	Объем компонентов, мл		A ($\lambda = 475$ нм, $l = 1,00$ см)
	$c_{Cu} = 8,00 \cdot 10^{-5}$, М	$c_L = 8,00 \cdot 10^{-5}$, М	
9	3	7	0,574
10	2	8	0,423
11	1	9	0,211
12	0	10	0,000

Определите состав, константу устойчивости и значение молярного коэффициента поглощения образующегося комплекса.

Решение. Как следует из приведенных в таблице данных, в системе $Cu^{2+}-L$ при $\lambda = 475$ нм поглощает только комплексное соединение меди. По данным таблицы строим график зависимости $A-V_L/(V_M + V_L)$ (рис. 9.41). Максимум кривой $A = f\{A-V_L/(V_M + V_L)\}$ и точка пересечения касательных к восходящей и нисходящей ветвям этой кривой отвечает составу комплекса CuL_2^{2+} .

Экспериментальные точки на касательной к восходящей ветви кривой $A = f\{A-V_L/(V_M + V_L)\}$ соответствуют поглощению комплекса CuL_2^{2+} при условии, что весь присутствующий в растворе лиганд нацело связан в комплекс. Рассчитаем значения ϵ комплекса по точкам, лежащим на касательной к восходящей ветви кривой:

Номер раствора	$\frac{V_L}{V_M + V_L}$	$\epsilon = A/[CuL_2^{2+}]l = A/(c_l/2)l = \frac{A}{\left[8,00 \cdot 10^{-5} \frac{V_M}{2(V_M + V_L)}\right]l}$
1	0,1	$\epsilon_1 = \frac{0,104}{\left[\frac{8,00 \cdot 10^{-6}}{2}\right] \cdot 1} = 2,60 \cdot 10^4$
2	0,2	$\epsilon_2 = \frac{0,210}{\left[\frac{1,60 \cdot 10^{-5}}{2}\right] \cdot 1} = 2,625 \cdot 10^4$
3	0,3	$\epsilon_3 = \frac{0,314}{\left[\frac{2,40 \cdot 10^{-5}}{2}\right] \cdot 1} = 2,617 \cdot 10^4$
4	0,4	$\epsilon_4 = \frac{0,419}{\left[\frac{3,20 \cdot 10^{-5}}{2}\right] \cdot 1} = 2,619 \cdot 10^4$

Экспериментальные точки на касательной к нисходящей ветви кривой $A = f\{A-V_L/(V_M + V_L)\}$ соответствуют поглощению комплекса при условии, что весь присутствующий в растворе металл нацело связан в комплекс CuL_2^{2+} . Рассчитаем значения ϵ комплекса по точкам, лежащим на касательной к нисходящей ветви кривой:

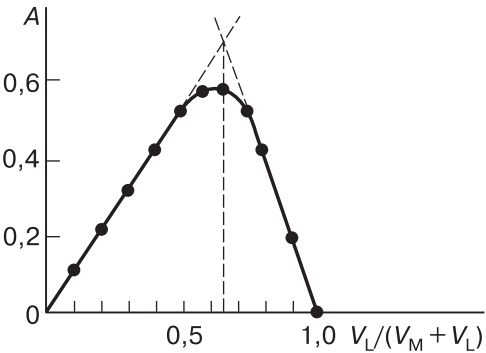


Рис. 9.41. Определение соотношения L : Cu²⁺ в комплексе методом изомолярных серий

Номер раствора	$\frac{V_L}{V_M + V_L}$	$\epsilon = A / [\text{CuL}_2^{2+}] l = A / (c_M / 2) l = \left[\frac{A}{8,00 \cdot 10^{-5} \frac{V_M}{2(V_M + V_L)}} \right] l$
5	0,8	$\epsilon_5 = \frac{0,423}{1,60 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 2,644 \cdot 10^4$
6	0,9	$\epsilon_6 = \frac{0,211}{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 2,638 \cdot 10^4$
$\epsilon = \left(\bar{\epsilon} \pm \frac{t(P=0,95; n=6)}{\sqrt{6}} \right) = (2,62 \pm 0,02) \cdot 10^4$		

По результатам измерения оптических плотностей растворов изомолярной серии, у которых равновесные концентрации свободного металла и свободного лиганда сравнимы с равновесной концентрацией комплекса, можно рассчитать значение константы устойчивости комплекса. Для этих растворов оптические плотности наиболее сильно отстают от касательных к кривой $A = f\{A - V_L / (V_M + V_L)\}$. Рассчитаем значения β_2 по результатам измерения следующих растворов:

Номер раствора	$\frac{V_L}{V_M + V_L}$	$[\text{CuL}_2^{2+}] = \frac{A}{\epsilon l}; [\text{Cu}^{2+}] = \left[8,00 \cdot 10^{-5} \frac{V_M}{V_M + V_L} \right] - [\text{CuL}_2^{2+}];$ $[\text{L}] = \left[8,00 \cdot 10^{-5} \frac{V_M}{V_M + V_L} \right] - 2[\text{CuL}_2^{2+}]; \beta_2 = [\text{CuL}_2^{2+}] / ([\text{Cu}^{2+}][\text{L}]^2)$
7	0,6	$[\text{CuL}_2^{2+}] = \frac{0,571}{2,62 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 4}{10} - 2,18 \cdot 10^{-5} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{L}] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 6}{10} - 2 \cdot 2,18 \cdot 10^{-5} = 0,44 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\beta_2 = \frac{2,18 \cdot 10^{-5}}{1,02 \cdot 10^{-5} (0,44 \cdot 10^{-5})^2} = 1,10 \cdot 10^{11}$

Окончание табл.

Номер раствора	$\frac{V_L}{V_M + V_L}$	$[CuL_2^{2+}] = \frac{A}{\epsilon l}; [Cu^{2+}] = \left[8,00 \cdot 10^{-5} \frac{V_M}{V_M + V_L} \right] - [CuL_2^{2+}];$ $[L] = \left[8,00 \cdot 10^{-5} \frac{V_M}{V_M + V_L} \right] - 2[CuL_2^{2+}]; \beta_2 = [CuL_2^{2+}] / ([Cu^{2+}][L]^2)$
8	0,667	$[CuL_2^{2+}] = \frac{0,600}{2,62 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 2,29 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ $[Cu^{2+}] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 3,33}{10} - 2,29 \cdot 10^{-5} = 0,37 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ $[L] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 6,67}{10} - 2 \cdot 2,29 \cdot 10^{-5} = 0,76 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ $\beta_2 = \frac{2,29 \cdot 10^{-5}}{0,37 \cdot 10^{-5} (0,76 \cdot 10^{-5})^2} = 1,07 \cdot 10^{11}$
9	0,7	$[CuL_2^{2+}] = \frac{0,574}{2,62 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 2,19 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ $[Cu^{2+}] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 3}{10} - 2,19 \cdot 10^{-5} = 0,21 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ $[L] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 7}{10} - 2 \cdot 2,19 \cdot 10^{-5} = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ $\beta_2 = \frac{2,19 \cdot 10^{-5}}{0,21 \cdot 10^{-5} (1,22 \cdot 10^{-5})^2} = 7,01 \cdot 10^{10}$
$\beta_2 = \left(\bar{\beta}_2 \pm \frac{t(P=0,95; n=3)s_{\beta_2}}{\sqrt{3}} \right) = (10 \pm 6) \cdot 10^{10}$		

Задачи

1. В процессе выделения робенитина (3,7,3',4',5'-пентаоксифлаво-на) из растений было получено пять этанольных растворов неизвестной концентрации. Оптические плотности полученных растворов при шести длинах волн в кювете с $l = 1,00$ см приведены в таблице:

Номер раствора	A при λ , нм					
	242	252	282	316	328	368
1	0,407	0,439	0,136	0,366	0,305	0,725
2	0,175	0,166	0,087	0,126	0,106	0,250
3	0,519	0,636	0,197	0,533	0,442	1,055
4	0,191	0,206	0,064	0,173	0,144	0,344
5	0,272	0,293	0,091	0,246	0,201	0,485

Содержится ли в растениях одно и то же вещество? *Ответ:* во всех растворах, кроме раствора 2, содержится одно и то же вещество.

2. При выделении из моркови β -каротина и последующей его хро-матографической очистки было получено пять гексановых растворов.

Какие выводы можно сделать относительно эффективности очистки β -каротина от примесей на основании результатов измерения оптических плотностей полученных растворов при шести длинах волн в кювете с $l = 1,00$ см:

Номер раствора	А при λ , нм					
	400	430	440	451	468	480
1	0,208	0,454	0,526	0,642	0,508	0,561
2	0,102	0,222	0,257	0,313	0,246	0,272
3	0,158	0,349	0,402	0,493	0,388	0,430
4	0,264	0,574	0,667	0,810	0,643	0,707
5	0,354	0,771	0,895	1,086	0,863	0,948

Ответ: очистка эффективна, во всех растворах одно и то же вещество.

3. Навеску n -нитроанилина массой 0,0325 г растворили в метаноле в мерной колбе емкостью 50,0 мл. Аликвоту полученного раствора 1,00 мл разбавили метанолом в мерной колбе емкостью 100,0 мл. Оптическая плотность этого раствора при $\lambda = 368$ нм в кювете с $l = 1,00$ см равна 0,802. Рассчитайте значения молярного (ϵ) и удельного ($E_{1\text{см}}^{1\%}$) коэффициентов поглощения n -нитроанилина в метаноле при указанной длине волны. Мол. масса $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = 138,1$; $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,792$ г/см³. *Ответ:* $\epsilon = 1,70 \cdot 10^4$; $E_{1\text{см}}^{1\%} = 9,77 \cdot 10^2$.

4. При определении железа в виде моносulfосалицилатного комплекса пропускание раствора, содержащего 0,115 мг металла в 25,0 мл раствора, равно 54,5% при толщине поглощающего слоя $l = 2,00$ см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса. *Ответ:* $\epsilon = 1,60 \cdot 10^3$.

5. Ион металла M^+ образует с лигандом L^- комплекс состава ML , имеющий интенсивную полосу поглощения при длине волны λ . Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса при указанной длине волны по результатам измерения оптических плотностей растворов, содержащих равные концентрации металла и лиганда:

$(c_{\text{M}} = c_{\text{L}}) \cdot 10^5$, М	5,37	7,50	11,0	19,4	31,4
А при $l = 1,00$ см	0,150	0,250	0,440	0,960	1,800

Ответ: $\epsilon = 1,00 \cdot 10^4$.

6. Из аммиачно-цитратных буферных растворов, содержащих медь и диэтилдитиокарбаминат натрия, извлекают равными объемами хлороформа диэтилдитиокарбаминатный комплекс состава CuL_2 . Экстракты фотометрируют в кювете с $l = 3,00$ см при $\lambda = 460$ нм. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса, пользуясь следующими результатами:

$c_{\text{Cu}} \cdot 10^5, \text{ М}$	1,15	3,30	5,00	8,00
$c_{\text{NaL}} \cdot 10^5, \text{ М}$	2,30	6,60	10,00	16,00
A	0,040	0,180	0,320	0,500

Ответ: $\varepsilon = 1,70 \cdot 10^4$.

7. Пропускание водного раствора с концентрацией вещества 3,75 мг в 100,0 мл, измеренное в кювете с $l = 1,00$ см при $\lambda = 480$ нм, составляет 54,5%. Рассчитайте удельный коэффициент поглощения этого вещества.

Ответ: $E_{1\text{см}}^{1\%} = 70,3$.

8. Раствор, содержащий 1,00 мг красителя в 100,0 мл, пропускает 80% с $\lambda = 436$ нм в кювете с $l = 1,00$ см. Рассчитайте: а) пропускание этого раствора в кювете с $l = 5,00$ см; б) толщину кюветы, чтобы пропускание раствора с удвоенной концентрацией оставалось прежним (80%); в) оптическую плотность раствора, содержащего 2 мг красителя в 100,0 мл в кювете той же толщины; г) концентрацию красителя в растворе (мг/л), при которой пропускание света в кюветах той же толщины достигает 50%; д) коэффициент поглощения раствора красителя ($\text{л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).
 Ответ: а) $T = 32,8\%$; б) $l = 0,5$ см; в) $A = 0,192$; г) $c = 31,1$ мг/л; д) $k = 9,69 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

9. Молярный коэффициент поглощения 8-гидроксихинолината алюминия в хлороформе при $\lambda = 395$ нм равен $6,7 \cdot 10^3$. Рассчитайте: а) толщину слоя хлороформного раствора комплекса, содержащего в 1 мл 1,62 мкг алюминия, если его оптическая плотность равна 0,201; б) величину пропускания $2,50 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса в хлороформе, помещенного в кювету с $l = 3,00$ см; в) концентрацию алюминия (мг/мл) в хлороформном растворе комплекса, если оптическая плотность этого раствора в кювете с $l = 2,00$ см равна 0,213. Мол. масса Al — 26,98.
 Ответ: а) $l = 0,50$ см; б) $T = 31,4\%$; в) $c = 0,43$ мг/мл.

10. Пропускание растворов брома в тетрахлориде углерода при $\lambda = 436$ нм в кювете с $l = 2,00$ см составляет:

$c, \text{ мг/мл}$	0,032	0,101	0,190	0,320	0,532	0,829
$T, \%$	84,0	57,0	34,5	16,5	5,0	1,0

Определите: а) подчиняются ли растворы основному закону светопоглощения; б) величину пропускания раствора брома с концентрацией $1,50 \cdot 10^{-3}$ М, помещенного в кювету с $l = 1,00$ см; в) значение молярного коэффициента поглощения брома в тетрахлориде углерода при $\lambda = 436$ нм. Мол. масса Br_2 — 159,81. Ответ: а) да; б) $T = 51,2\%$; в) $\varepsilon = 1,93 \cdot 10^2$.

11. Для определения кобальта в стали экстракционно-фотометрическим методом измерили на спектрофотометре в кювете с $l = 1,00$ см относительно чистого хлороформа оптические плотности хлороформных

экстрактов, содержащих различные количества 2-нитрозо-1-нафтолата кобальта. Последние получили путем двукратной экстракции 2-нитрозо-1-нафтолатного комплекса кобальта из растворов стандартных образцов стали с известным содержанием определяемого металла. Результаты измерений сведены в таблицу:

c_0 , мкг/10 мл CHCl_3	A	c_0 , мкг/10 мл CHCl_3	A
1	0,170	6	0,633
2	0,275	7	0,697
3	0,331	8	0,795
4	0,454	9	0,908
5	0,515	10	0,990

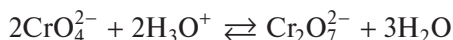
Какую информацию и какие характеристики можно получить из приведенных в таблице данных? *Ответ:* а) растворы подчиняются основному закону светопоглощения во всем диапазоне исследуемых концентраций; б) коэффициент чувствительности определения $S = 0,908 \text{ мл} \cdot \text{мкг}^{-1}$; в) молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 5,35 \cdot 10^4$.

12. В таблице приведены молярные коэффициенты поглощения *n*-нитроанилина (ПНА) и 2,4-динитроанилина (ДНА) при семи длинах волн, а также измеренные в кювете с $l = 1,00 \text{ см}$ при этих длинах волн значения оптических плотностей раствора, содержащего смесь ПНА с концентрацией $1,38 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ и ДНА с концентрацией $4,13 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Подчиняется ли смесь нитроанилинов принципу аддитивности?

λ , нм	$\epsilon_{\text{ПНА}}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	$\epsilon_{\text{ДНА}}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	A
325	5210	11470	0,549
330	6315	12690	0,616
338	8480	13280	0,665
350	11650	11220	0,621
368	14590	7420	0,508
380	13790	6860	0,469
390	11430	6320	0,418

Ответ: да.

13. Константа равновесия реакции



равна $4,20 \cdot 10^{14}$. Молярные коэффициенты поглощения форм CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ равны:

λ , нм	$\epsilon_{\text{CrO}_4^{2-}}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	$\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹
345	$1,84 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$
370	$4,81 \cdot 10^3$	$7,28 \cdot 10^3$
400	$1,88 \cdot 10^3$	$1,89 \cdot 10^3$

Рассчитайте оптические плотности водных растворов дихромата калия ($l = 1,00$ см) в буферном растворе, имеющем рН 5,60, при указанных длинах волн, если общая концентрация дихромата калия в буферном растворе составляет: а) $4,00 \cdot 10^{-4}$ М; б) $3,00 \cdot 10^{-4}$ М; в) $2,00 \cdot 10^{-4}$ М; г) $1,00 \cdot 10^{-4}$ М. *Ответ:*

c , М	A при λ , нм		
	345	370	400
$4,00 \cdot 10^{-4}$	1,17	2,80	1,08
$3,00 \cdot 10^{-4}$	0,918	2,25	0,873
$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,641	1,60	0,622
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,304	0,744	0,288

14. Молярные коэффициенты поглощения кислотной (НА) и основной (A^-) форм бензойной кислоты при $\lambda = 286$ нм равны: $\epsilon_{\text{НА}} = 450$, $\epsilon_A = 50$ соответственно. Константа диссоциации бензойной кислоты составляет $K_a^0 = 6,30 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте для $\lambda = 286$ нм: а) оптическую плотность $2,00 \cdot 10^{-2}$ М раствора бензойной кислоты в кювете с $l = 1,00$ мм; б) оптическую плотность раствора, полученного разбавлением предыдущего в 100 раз и помещенного в кювету с $l = 10,00$ см. Какова величина относительного отклонения от основного закона светопоглощения при стократном разбавлении раствора? *Ответ:* а) $A = 0,856$; б) $A = 0,560$; в) $\delta = -34,6\%$.

15. Раствор красителя с $pK_a = 6,23$ имеет оптическую плотность 0,312 при рН 5,85 и 0,514 при рН 6,85. Какова оптическая плотность этого раствора при рН 6,10? *Ответ:* $A = 0,364$.

16. Оптическая плотность водного раствора органического реагента НА, помещенного в кювету с $l = 5,00$ мм и имеющего рН 8,40, при длине волны λ равна 0,325. Рассчитайте общую концентрацию органического реагента в растворе, если $K_{a,\text{НА}}^0 = 1,61 \cdot 10^{-8}$; $\epsilon_{\text{НА}}^\lambda = 7,50 \cdot 10^3$; $\epsilon_A^\lambda = 1,75 \cdot 10^3$. *Ответ:* $c = 2,25 \cdot 10^{-4}$ М.

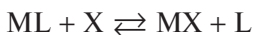
17. Водный раствор метилового красного с концентрацией $8,00 \cdot 10^{-5}$ М, помещенный в кювету с $l = 1,00$ см, при $\lambda = 384$ нм имеет оптическую плотность 0,736. Рассчитайте рН водного раствора метилового красного, если: а) константа его кислотной диссоциации $K_a^0 = 8,71 \cdot 10^{-6}$; б) кислотная (НА) и основная (A^-) формы метилового красного при $\lambda = 384$ нм характеризуются молярными коэффициентами поглощения: $\epsilon_{\text{НА}}^\lambda = 6,71 \cdot 10^2$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$; $\epsilon_A^\lambda = 1,29 \cdot 10^4$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$. *Ответ:* рН 5,42.

18. Ион металла M^{2+} образует с лигандом L комплекс ML^{2+} . Определите при длине волны λ оптическую плотность раствора, образовавшегося в результате смешивания равных объемов растворов соли металла

($c_M = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) и лиганда ($c_L = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ М}$) и помещенного в кювету с $l = 1,00 \text{ см}$, если $\epsilon_{M^{2+}}^\lambda = 0$; $\epsilon_L^\lambda = 10,0$; $\epsilon_{ML^{2+}}^\lambda = 3,00 \cdot 10^2$; $\beta_{1,ML^{2+}}^0 = 2,50 \cdot 10^3$. *Ответ:* $A = 0,484$.

19. Выделенный в твердом виде комплекс ML растворили в воде. Какую оптическую плотность будет иметь $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствор этого комплекса в кювете с $l = 1,00 \text{ см}$ при длине волны λ , если его константа устойчивости $\beta_1^0 = 2,5 \cdot 10^2$, а молярный коэффициент поглощения при этой длине волны $\epsilon_{ML}^\lambda = 1,25 \cdot 10^3$? Образующиеся при диссоциации комплекса ионы M^+ и L^- не поглощают электромагнитное излучение при указанной длине волны и не подвергаются в водных растворах заметному протолиту. *Ответ:* $A = 0,670$.

20. Раствор окрашенного комплекса ML обрабатывают раствором лиганда X, и в результате обменной реакции



образуется бесцветный комплекс MX. Определите концентрацию лиганда X в растворе, если: а) оптическая плотность раствора ($l = 100 \text{ см}$) окрашенного комплекса ML при длине волны λ в результате обесцвечивания снижается с 0,810 до 0,324; б) константы устойчивости комплексов ML и MX равны $5,0 \cdot 10^5$ и $5,0 \cdot 10^6$ соответственно; в) $\epsilon_{ML}^\lambda = 7,20 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. *Ответ:* $c_X = 7,76 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

21. Оптическая плотность $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора вещества X в кювете с $l = 5,00 \text{ мм}$ при некоторой длине волны λ равна 0,250. Оптическая плотность эквимольного раствора вещества Y, измеренная в тех же условиях, в два раза больше. Вещества X и Y реагируют с образованием продукта Z, который поглощает электромагнитное излучение при той же длине волны. Константа равновесия реакции



равна $6,67 \cdot 10^7$. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения продукта реакции Z при длине волны λ , если известно, что оптическая плотность раствора, полученного смешением равных объемов вышеуказанных растворов веществ X и Y, в кювете с $l = 5,00 \text{ мм}$ при этой длине волны равна 0,825. *Ответ:* $\epsilon_Z^\lambda = 7000$.

22. Ион металла образует с органическим реагентом водорастворимый комплекс состава 1 : 1, имеющий интенсивную полосу поглощения при $\lambda = 550 \text{ нм}$. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса, если поглощение $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора реагента при 550 нм в кювете с $l = 3,00 \text{ см}$ равно 0,110, а поглощение раствора $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ по металлу и $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ по реагенту в кювете с $l = 1,00 \text{ см}$ при 550 нм равно 0,810. *Ответ:* $\epsilon = 8,1 \cdot 10^3$.

23. При определении кадмия в сточных водах к анализируемому раствору добавляют девятикратный объем органического реагента L с концентрацией $1,00 \cdot 10^{-3}$ М и измеряют поглощение образующегося комплекса CdL_2^{2+} в кюветах с $l = 1,00$ см при $\lambda = 610$ нм. Поглощение раствора, приготовленного смешением раствора соли кадмия, содержащего 2,81 мкг металла в 1 мл, и раствора реагента оказалось равным 0,150. Поглощение раствора реагента при $\lambda = 610$ нм равно 0,040. Рассчитайте молярные коэффициенты поглощения комплекса кадмия и органического реагента при указанной длине волны. *Ответ:* $\epsilon_{\text{CdL}_2^{2+}} = 4,56 \cdot 10^4$; $\epsilon_L = 40$.

24. Спектрофотометрический способ определения примеси хлората в перхлорате аммония основан на восстановлении хлората хлорид-ионами до свободного хлора и последующим взаимодействием образовавшегося хлора с бензидином, в результате чего образуется окрашенный продукт, интенсивно поглощающий электромагнитное излучение при $\lambda = 438$ нм. Градуировочная функция определения хлорат-ионов имеет вид:

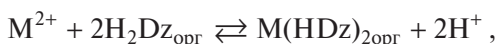
$$A_{l=1 \text{ см}} = -0,186 + 1,17 \cdot 10^3 c,$$

где c — концентрация ClO_3^- -иона, моль/л.

Пробу перхлората аммония массой 6,0000 г растворили в воде, добавили все реагенты, разбавили водой до 100,0 мл и измерили оптическую плотность при 438 нм в кювете с $l = 1,00$ см. Она оказалась равной 0,426. а) Рассчитайте массовую долю (%) хлората аммония в образце; б) чем объяснить, что свободный член градуировочной функции имеет отрицательное значение $-0,186$? *Ответ:* а) $\omega, \% = 8,8 \cdot 10^{-2}$.

25. Оптическая плотность раствора, содержащего 1,00 мг кофеина $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 100,0 мл 0,005 М H_2SO_4 , равна 0,510 при 272 нм в кювете с $l = 1,00$ см. Навеску растворимого кофе массой 2,5000 г растворили в воде и разбавили до 500,0 мл. Аликвоту полученного раствора 25,0 мл поместили в мерную колбу емкостью 500,0 мл, добавили 25,0 мл 0,1 М H_2SO_4 , осветлили, а затем разбавили раствор до метки. Оптическая плотность этого раствора, измеренная в тех же условиях, оказалось равной 0,415. Рассчитайте массу кофеина в фунте (453,6 г) растворимого кофе. Мол. масса $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 212,1$. *Ответ:* 14,8 г.

26. Определение суммарного содержания тяжелых металлов (Cu, Cd, Pb и др.) в воде спектрофотометрическим методом основано на извлечении их в виде дитизонатных комплексов тетрахлоридом углерода:



обработке экстракта, свободного от избытка дитизона, солью ртути(II) с целью перевода дитизонатов металлов в дитизонат ртути(II):



и последующего фотометрирования экстракта дитизоната ртути(II) при $\lambda = 485$ нм. Оптическая плотность экстракта дитизоната ртути, полученного в результате обработки 1 л сточной воды, в кювете с $l = 1,00$ см равна 0,275. Стандартный раствор ($V = 1$ л), содержащий 15 мкг меди, и анализируемую пробу сточной воды провели через все стадии обработки. Измеренная в тех же условиях оптическая плотность экстракта, полученного при обработке стандартного раствора, оказалась равной 0,482. Каково содержание тяжелых металлов в сточной воде (ммоль/л)? *Ответ:* $c = 1,35 \cdot 10^{-4}$ ммоль/л.

27. Концентрацию органического вещества X в н-октане определяют методом УФ-спектроскопии при $\lambda = 250$ нм ($\epsilon^{250} = 1,0 \cdot 10^4$). Фотометрирование растворов проводят на спектрофотометре, имеющем постоянную погрешность измерения по всей шкале пропускания. Какую кювету нужно взять для достижения минимальной погрешности определения органического вещества X в растворе, если концентрация его колеблется в пределах 1–4 мкг/мл, а в распоряжении аналитика имеются кюветы с $l = 0,10; 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00$ и $5,00$ см. Мол. масса X — 100,0. *Ответ:* $l = 2,00$ см.

28. Для определения меди в гипофосфите натрия рекомендован экстракционно-фотометрический метод, основанный на фотометрировании при $\lambda = 436$ нм хлороформных экстрактов, содержащих диэтилдитиокарбаминат меди ($\epsilon^{436} = 1,28 \cdot 10^4$). Какое минимальное количество меди (мкг) можно определить указанным способом, если: а) навеску гипофосфита натрия массой 2,5 г переводят в 50,0 мл раствора; б) из аликвоты полученного анализируемого раствора $V_a = 20,0$ мл диэтилдитиокарбаминатный комплекс меди экстрагируют двумя порциями хлороформа, по 5 мл каждая; в) хлороформные экстракты объединяют в мерную колбу емкостью 25,0 мл и разбавляют раствор в колбе до метки хлороформом; г) раствор фотометрируют в кювете с $l = 5,00$ см при $\lambda = 436$ нм; д) измеряемая спектрофотометром минимальная оптическая плотность, при которой погрешность измерения не превышает 10%, равна 0,020? *Ответ:* $m = 1,2$ мкг.

29. Какую массовую долю меди (%) можно определить дитизонатным способом, если из навески пробы массой 1,0000 г получают 20,0 мл раствора дитизоната меди в CCl_4 и измеряют его оптическую плотность в кювете с $l = 5,00$ см при $\lambda = 550$ нм. Молярный коэффициент поглощения дитизоната меди в CCl_4 при указанной длине волны равен $4,52 \cdot 10^4$, а минимальная оптическая плотность, при которой погрешность измерения не превышает 10%, составляет 0,020. *Ответ:* $\omega, \% = 1 \cdot 10^{-5}$.

30. Образец стали содержит 0,5% кремния. Какую навеску стали (г) следует растворить в 100,0 мл, чтобы, отобрав 25,0 мл этого раство-

ра в колбу на 50,0 мл, получить раствор β -кремнемолибденовой гетерополиокислоты $\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon = 2,2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 400 \text{ нм}$), поглощение которого в кювете с $l = 1,00 \text{ см}$ отвечало бы минимальной погрешности фотометрических измерений ($A_{\text{опт}} = 0,434$)? *Ответ: $m = 0,2 \text{ г}$.*

31. Концентрацию *n*-нитроанилина в метаноле определяют спектрофотометрическим методом при $\lambda = 368 \text{ нм}$ ($\epsilon^{368} = 1,46 \cdot 10^4$). Фотометрирование растворов осуществляют на спектрофотометре, регистрирующем оптические плотности в диапазоне 0,01–2,00 и снабженным набором кювет от 0,10 мм до 10,00 см. Рассчитайте интервал определяемых концентраций *n*-нитроанилина (мг/мл) в метаноле, если мол. масса $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ — 138,1. *Ответ: $c_{\min} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл}$; $c_{\max} = 2 \text{ мг/мл}$.*

32. Концентрацию никеля в анализируемом растворе определяют спектрофотометрическим методом, используя полосу поглощения его воднорастворимого комплекса с диметилглиоксимом при $\lambda = 470 \text{ нм}$ ($\epsilon^{470} = 1,30 \cdot 10^4$). Для определения никеля аликвоту анализируемого раствора помещают в мерную колбу емкостью 50,0 мл, добавляют необходимые реагенты, разбавляют раствор до метки водой и фотометрируют в кюветах с $l = 1,00$ и $3,00 \text{ см}$ на спектрофотометре, регистрирующем оптические плотности в интервале 0,01–1,00. Оцените диапазон определяемых концентраций никеля в анализируемом растворе (мкг/мл), если для отбора его аликвоты используются пипетки емкостью 1,00; 2,00; 5,00; 10,00; 15,00 и 25,00 мл. *Ответ: $c_{\min} = 0,03 \text{ мкг/мл}$; $c_{\max} = 225 \text{ мкг/мл}$.*

33. Аналитику необходимо определить содержание железа в таллии на уровне $\omega_{\text{масс}},\% = 1 \cdot 10^{-5}$. Каким минимальным молярным коэффициентом поглощения должно обладать фотометрируемое комплексное соединение железа, если: а) в 50,0 мл раствора переводится навеска анализируемого образца массой не более 3,5 г; б) максимальная толщина кюветы $l = 5,00 \text{ см}$; в) объем фотометрируемого раствора, необходимого для промывки и заполнения этой кюветы, составляет 25,0 мл; г) аликвота анализируемого раствора, требующаяся для приготовления такого количества фотометрируемого раствора, не может превышать 15,0 мл; д) минимальное значение оптической плотности, регистрируемое спектрофотометром, 0,020. Мол. масса Fe — 55,85. *Ответ: $\epsilon = 5,3 \cdot 10^4$.*

34. Для определения железа в концентрированной соляной кислоте используется реакция переведения его в ферроин-иодид, экстрагируемый хлороформом. Хлороформный экстракт фотометрируют в кювете с $l = 1,00 \text{ см}$ при $\lambda = 520 \text{ нм}$. Молярный коэффициент поглощения ферроин-иодида в хлороформе при $\lambda = 520 \text{ нм}$ равен $1,15 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитайте аликвоту концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), необходимую для анализа, если: а) объем хлороформа для экстракции ферроин-иодида равен 10,0 мл; б) оптимальный диапазон

оптических плотностей, измеряемых спектрофотометром, составляет 0,1–1,7; в) массовая доля железа в соляной кислоте $\omega, \% \approx 1 \cdot 10^{-5}$. *Ответ:* $V_{a,\min} = 40$ мл; $V_{a,\max} = 700$ мл.

35. В результате фотометрирования на спектрофотометре раствора органического вещества X (рис. 9.42) с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-5}$ М при $\lambda = 240$ нм ($\epsilon^{240} = 2,60 \cdot 10^4$) и $\lambda = 271$ нм ($\epsilon^{271} = 2,00 \cdot 10^4$) были получены следующие результаты ($l = 1,00$ см):

A^{240}	0,715	0,650	0,590	0,675	0,620
A^{271}	0,510	0,495	0,500	0,506	0,497

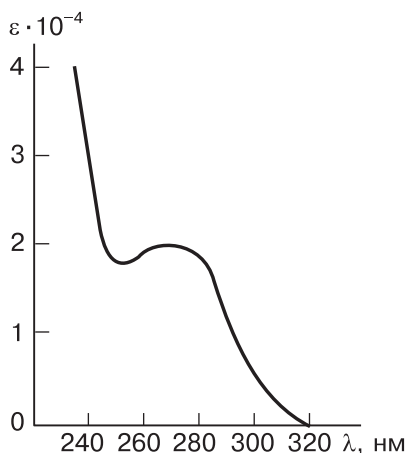


Рис. 9.42. Спектр поглощения органического вещества X

Каждому полученному результату предшествовала процедура настройки спектрофотометра на нужную длину волны. Рассчитайте относительные погрешности определения вещества X при двух длинах волн и объясните, чем вызвано различие относительных погрешностей определения при указанных длинах волн. Какая из длин волн предпочтительнее для целей анализа? *Ответ:* $s_r = 0,07$ (240 нм); $s_r = 0,01$ (271 нм).

36. В результате погрешности, допущенной при градуировке шкалы пропускания спектрофотометра, величина пропускания дистиллированной воды оказалась равной 92%. Измеренное на этом спектрофотометре пропускание анализируемого раствора равно 41,5%. Каково истинное значение пропускания этого раствора? *Ответ:* $T = 45,1\%$.

37. Для некоторого раствора получены следующие значения пропускания $T, \%$: 41,2; 42,0; 41,8; 41,0; 42,5. Рассчитайте относительную погрешность измерения оптической плотности для указанного раствора. *Ответ:* $s_r = 0,017$.

38. Получаемое электролизом вещество А содержит примесь вещества В, имеющего в УФ-спектре полосу поглощения при длине волны λ с молярным коэффициентом поглощения, равным 900 ± 80 . Рассчитайте концентрацию вещества В в веществе А, если при длине волны λ пропускание пробы в кювете с $l = 5,00$ см составляет 45,0%, а вещество А при этой длине волны не поглощает. Оцените максимальную погрешность (относительную и абсолютную) определения вещества В, если погрешность измерения пропускания $\Delta T, \% = \pm 1,0$, а отклонение толщины кюветы от номинального значения не превышает 0,5 мм. *Ответ:* $c = 8 \cdot 10^{-5}$ М; $\Delta c = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $\Delta c/c = 0,13$.

39. Как изменится относительная погрешность фотометрических измерений, если при фотометрировании раствора с оптической плотностью $A = 2,00$ обычный (абсолютный) способ измерения заменить дифференциальным, взяв в качестве раствора сравнения раствор с оптической плотностью 1,90? Погрешность измерения по шкале пропускания при обычном и дифференциальном способах принять равной 0,5%. *Ответ:* при обычном способе измерений $s_r = 0,11$; при дифференциальном способе измерений $s_r = 0,0014$.

40. Для выбора оптимальной концентрации раствора сравнения при определении титана в виде пероксидного комплекса приготовили серию стандартных растворов с концентрацией титана от 0,03 до 0,21 мг/мл ($\Delta c = c_i - c_{i-1} = 0,03$ мг/мл). При $\lambda = 425$ нм ($l = 1,00$ см) измеряли оптические плотности каждого раствора c_i относительно предыдущего c_{i-1} .

c_{i-1}	c_i	$A_{\text{отн}}$
0	0,03	0,456
0,03	0,06	0,458
0,06	0,09	0,446
0,09	0,12	0,428
0,12	0,15	0,405
0,15	0,18	0,337
0,18	0,21	0,262

Выберите оптимальную концентрацию раствора сравнения. *Ответ:* $c_0 = 0,15$ мг/мл.

41. Для дифференциального фотометрического определения содержания антрацена в бензоле приготовили серию из 40 растворов с концентрациями от 2,5 до 100 мг/л с $\Delta c = 2,5$ мг/л. При фотометрических измерениях относительно различных растворов сравнения (c_{i-1}) для различных диапазонов концентраций ($c_{i-1} - c_i$) найдены углы наклонов (k) градуировочных графиков:

Диапазон концентраций, мг/л	k , л/мг	Диапазон концентраций, мг/л	k , л/мг
0–10	0,046	50–60	0,020
10–20	0,044	60–70	0,015
20–30	0,039	70–80	0,014
30–40	0,031	80–90	0,012
40–50	0,027	90–100	0,011

Выберите оптимальную концентрацию раствора сравнения. Объясните уменьшение угла наклона градуировочных графиков с увеличением концентрации антрацена в растворе сравнения. *Ответ:* $c_0 = 40$ мг/мл.

42. Анализируемый раствор содержит марганцовую кислоту, интенсивно поглощающую при $\lambda = 528$ нм: $\epsilon^{528} = 2,9 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. Оптическая плотность этого раствора, измеренная относительно воды, при $\lambda = 528$ нм равна 2,25. Какое количество марганца должен содержать раствор сравнения ($V = 100,0$ мл) в виде марганцовой кислоты, чтобы оптическая плотность анализируемого раствора относительно раствора сравнения при указанной длине волны оказалась равной 0,400? Мол. масса Mn — 54,94. *Ответ:* $m = 3,50$ мг.

43. Содержание антрацена в растворе определяли по его поглощению при $\lambda = 253$ нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35,0 мг/л антрацена, $A_{ст} = 0,412$. У анализируемого раствора эта величина $A_{ан} = 0,396$. В кювете сравнения в обоих случаях находился раствор с содержанием антрацена 30,0 мг/л. Вычислите концентрацию (мг/л) антрацена в анализируемом растворе. *Ответ:* $c = 34,8$ мг/л.

44. Относительная оптическая плотность моносulfосалицилатного комплекса железа при $\lambda = 510$ нм в кювете с $l = 5,00$ см равна 0,225. Раствор сравнения содержал 0,050 мг железа в объеме 50,0 мл. Определите концентрацию железа (мг/л) в растворе, если молярный коэффициент поглощения комплекса при $\lambda = 510$ нм $\epsilon = 1,8 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. *Ответ:* $c = 2,40$ мг/л.

45. Для определения циркония в сплаве растворили навеску массой 0,2000 г и полученный раствор разбавили до 100,0 мл. В мерную колбу емкостью 50,0 мл отобрали 2,00 мл исследуемого раствора, добавили раствор цирконина и разбавили раствор в колбе до метки водой. Оптическая плотность этого раствора при $\lambda = 610$ нм относительно раствора сравнения, содержащего 1,00 мг циркония в 50,0 мл, равна 0,380. Оптические плотности стандартных растворов, содержащих в 50,0 мл 1,25; 1,50; 1,75 и 2,00 мг циркония, оказались соответственно равными 0,300; 0,350; 0,410; 0,465. Рассчитайте содержание циркония в сплаве. *Ответ:* $\omega, \% = 65,5$.

46. В пять мерных колб емкостью 250,0 мл поместили 8,00; 9,00; 10,00; 11,00; 12,00 мл стандартного раствора, содержащего 1,25 мг/мл

марганца, и окислили марганец до перманганата. Относительно третьего раствора измерили оптические плотности остальных растворов и получили следующие результаты:

$V_{\text{ст}}, \text{ мл}$	8,00	9,00	11,00	12,00
$A_{\text{отн}}$	−0,395	−0,201	0,198	0,405

Навеску руды массой 0,4000 г растворили и раствор разбавили до 1 л. В 50,0 мл фильтрата марганец окислили до перманганата и раствор разбавили до 250,0 мл. Измерили относительную оптическую плотность полученного раствора, как описано выше, и получили значение $A_{\text{отн}} = 0,050$. Рассчитайте массовую долю (%) марганца в руде. *Ответ:* $\omega, \% = 61$.

47. Для определения марганца навеску стали массой 0,1000 г растворили и после обработки персульфатом аммония получили 50,0 мл раствора. Оптическая плотность полученного раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего в 50,0 мл 10,00 мл стандартного раствора KMnO_4 ($T_{\text{KMnO}_4} = 0,00125 \text{ г/мл}$), составила −0,250. Оптические плотности растворов, содержащих в 50,0 мл 6,00; 7,00; 8,00 и 9,00 мл стандартного раствора KMnO_4 , измеренные относительно того же раствора сравнения, соответственно равны: −0,900; −0,680; −0,450; −0,230. Рассчитайте содержание марганца в стали. *Ответ:* $\omega, \% = 3,68$.

48. Определение кобальта в растворе в виде его комплекса с нитрозо-Р-солью проводили дифференциальным методом добавок. С этой целью в три одинаковые мерные колбы прибавили: в первую — 10,0 мл анализируемого раствора, во вторую — 15,00 мл анализируемого раствора, в третью — 15,00 мл анализируемого раствора и 5,00 мл стандартного раствора хлорида кобальта с концентрацией $c_{\text{Co}} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. После проведения фотометрической реакции растворы во второй и третьей колбах фотометрировали относительно раствора в первой колбе. Относительные оптические плотности растворов во второй и третьей колбах оказались равными 0,480 и 0,720 нм. Рассчитайте массу кобальта в анализируемом растворе (мг), если его объем составляет 100,0 мл. Мол. масса $\text{Co} = 58,93$. *Ответ:* $m = 2,36 \text{ мг}$.

49. Раствор пикрата натрия (0,100 М) имеет оптическую плотность 0,279, обусловленную поглощением пикрат-иона; 0,300 М раствор пикриновой кислоты, помещенный в ту же кювету, что и в предыдущем измерении, при той же длине волны имеет оптическую плотность $A = 0,531$. Рассчитайте константу диссоциации пикриновой кислоты, учитывая, что молекулярная форма не поглощает в условиях измерения. *Ответ:* $K_a = 0,33$.

50. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности при $\lambda = 403 \text{ нм}$ в кювете с $l = 1,00 \text{ см}$ серии растворов акридина (L) с концентрацией $c_L = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ при различных значениях pH. Ионная

сила растворов поддерживалась равной 0,01, а температура — 20 °С. Какую информацию можно получить из приведенных в таблице результатов измерений?

pH	A	pH	A
1,20	0,608	5,68	0,299
1,60	0,607	5,89	0,235
2,04	0,609	6,10	0,170
4,85	0,523	6,30	0,125
5,08	0,474	8,95	0,024
5,27	0,429	9,80	0,025
5,47	0,367	10,40	0,026

Ответ: $\epsilon_{\text{HL}}^{403} = (3,04 \pm 0,01) \cdot 10^3$; $\epsilon_{\text{L}}^{403} = (1,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$; $pK_a = 5,62 \pm 0,01$.

51. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности при $\lambda = 270$ нм раствора 4-метилниоксима (H_2L) с концентрацией $c_{\text{H}_2\text{L}} = 7,95 \cdot 10^{-5}$ М при различных значениях pH ($l = 1,00$ см, ионная сила $I = 0,1$ М):

pH	A	pH	A
8,45	0,090	11,19	0,429
8,84	0,091	11,37	0,460
9,28	0,090	11,50	0,461
9,55	0,089	11,60	0,460
9,85	0,140	11,75	0,494
10,00	0,172	11,90	0,531
10,13	0,203	12,00	0,553
10,25	0,225	12,15	0,585
10,37	0,249	12,28	0,610
10,50	0,279	12,40	0,640
10,70	0,322	12,52	0,670
10,85	0,360	12,70	0,671
11,10	0,405	12,95	0,671

Как, используя данные таблицы: а) оценить численные значения констант диссоциации диоксима $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$; б) определить молярные коэффициенты поглощения форм H_2L и L^{2-} при $\lambda = 270$ нм? Ответ: $pK_{a,1} = 10,5 \pm 0,1$; $pK_{a,2} = 12,0 \pm 0,3$; $\epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^{270} = (7,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$; $\epsilon_{\text{L}^{2-}}^{270} = (8,44 \pm 0,02) \cdot 10^3$.

52. В таблице представлены результаты спектрофотометрических измерений при $\lambda = 330$ нм в кювете с $l = 1,00$ см растворов 2,4-динитрозо-резорцина (H_2L) с концентрацией $c = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М с разными pH.

pH	<i>A</i>	pH	<i>A</i>
1,50	0,155	6,29	0,440
2,25	0,125	6,50	0,439
2,80	0,150	6,75	0,440
3,23	0,151	6,90	0,458
3,85	0,194	7,27	0,540
4,28	0,258	7,58	0,602
4,58	0,301	7,97	0,681
4,85	0,336	8,39	0,767
5,12	0,375	8,96	0,841
5,38	0,412	9,38	0,838
5,53	0,430	10,40	0,841
5,70	0,440	11,25	0,840
5,93	0,441	12,08	0,839

Какую информацию можно извлечь из представленных в таблице результатов? Как это сделать? *Ответ:* $pK_{a,1} = 4,54 \pm 0,08$; $pK_{a,2} = 7,76 \pm 0,04$; $\epsilon_{H_2L}^{320} = (5,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$; $\epsilon_{HL^-}^{320} = (1,467 \pm 0,004) \cdot 10^4$; $\epsilon_{L^{2-}}^{320} = (2,800 \pm 0,005) \cdot 10^4$.

53. Молярные коэффициенты поглощения молекулярной (H_2L) и однократно ионизированной (HL^-) форм салициловой кислоты при $\lambda = 320$ нм равны $\epsilon_{H_2L}^{320} = 1,70 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹; $\epsilon_{HL^-}^{320} = 7,50 \cdot 10^2$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. Оптическая плотность насыщенного водного раствора салициловой кислоты при pH 3,30 в кювете с $l = 0,25$ мм при $\lambda = 320$ нм составляет $A_{320} = 0,492$. Рассчитайте растворимость молекулярной формы салициловой кислоты, если константы кислотности ее равны $pK_{a,1}^0 = 2,97$; $pK_{a,2}^0 = 13,4$. *Ответ:* $s_0 = 5,96 \cdot 10^{-3}$ М.

54. Оптическая плотность насыщенного раствора бензойной кислоты при pH 4,00, $\lambda = 286$ нм и $l = 1,00$ мм равна $A = 0,823$. Рассчитайте произведение растворимости бензойной кислоты, если молярные коэффициенты поглощения кислотной и основной форм при $\lambda = 286$ нм равны 450 и 50 л · моль⁻¹ · см⁻¹ соответственно, а растворимость бензойной кислоты в воде при pH 4,00 составляет 0,340 г в 100,0 мл. Мол. масса $C_6H_5COOH = 122,12$. *Ответ:* $K_S = 1,07 \cdot 10^{-6}$.

55. Молярный коэффициент поглощения комплексного соединения ML при длине волны λ составляет $\epsilon_{ML}^{\lambda} = 9,00 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. В водном растворе комплекс ML диссоциирует:



Ионы M^+ и L^- не поглощают электромагнитное излучение с длиной волны λ . Рассчитайте константу устойчивости этого комплекса, если

оптическая плотность 0,100 М раствора его в 1,00 см кювете при длине волны λ равна $A^\lambda = 0,542$. *Ответ:* $\beta_1 = 1,66 \cdot 10^2$.

56. Ион Ni(II) образует с реагентом В хелат состава NiB^{2+} , поглощающий электромагнитное излучение с $\lambda = 395$ нм. Ионы Ni(II) и молекулы органического реагента В не обладают заметным поглощением при этой длине волны. Если в растворе присутствует 10-кратный избыток В по отношению к иону никеля, оптическая плотность такого раствора зависит только от концентрации иона металла. Какие количественные характеристики можно получить из результатов эксперимента, приведенных в таблице?

$c_{\text{Ni}}, \text{ М}$	$c_{\text{В}}, \text{ М}$	$A (\lambda = 395 \text{ нм}, l = 1,00 \text{ см})$
$2,50 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	0,765
$2,50 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,360

Ответ: $\epsilon_{\text{NiB}^{2+}} = 3,06 \cdot 10^3$; $\beta_1 = 1,0 \cdot 10^3$.

57. Оптическая плотность раствора, содержащего $2,30 \cdot 10^{-4}$ М цинка и $8,60 \cdot 10^{-3}$ М лиганда L, при $\lambda = 480$ нм равна 0,690 ($l = 1,00$ см). Оптическая плотность раствора, содержащего $2,30 \cdot 10^{-4}$ М цинка и $5,00 \cdot 10^{-4}$ М лиганда L, в тех же условиях равна 0,540. При указанной длине волны поглощает только комплекс ZnL. Рассчитайте константу устойчивости комплекса. *Ответ:* $\beta_1 = 1,13 \cdot 10^4$.

58. Ион металла M^+ образует с лигандом L^- комплекс состава ML , поглощающий электромагнитное излучение с длиной волны λ , причем $\epsilon_{\text{M}^+}^\lambda = \epsilon_{\text{L}^-}^\lambda = 0$. При указанной длине волны оптическая плотность раствора 1,00 М по металлу и $5,00 \cdot 10^{-4}$ М по лиганду в точности соответствует оптической плотности раствора, у которого $c_{\text{M}^+} = c_{\text{L}^-} = 5,00 \cdot 10^{-3}$ М. Рассчитайте константу устойчивости образующегося комплекса. *Ответ:* $\beta_1 = 25$.

59. Молярные коэффициенты поглощения метмиоглобина (Мб) и его комплекса (S) с азид-ионом N_3^- в буферном растворе следующие:

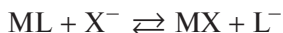
$\lambda, \text{ нм}$	490	540
$\epsilon_{\text{Мб}}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$8,50 \cdot 10^3$	$5,86 \cdot 10^3$
$\epsilon_{\text{S}}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$7,44 \cdot 10^3$	$1,028 \cdot 10^4$

Раствор, содержащий равновесную смесь Мб и S в кювете с $l = 1,00$ см, имеет оптическую плотность, равную:

$\lambda, \text{ нм}$	490	540
A	0,656	0,716

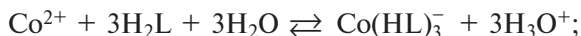
Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{Мб} + \text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{S}$, если общая концентрация N_3^- -иона в растворе равна $1,05 \cdot 10^{-4}$ М. *Ответ:* $K = 2,8 \cdot 10^4$.

60. Ион M^+ образует с лигандом L^- комплекс состава ML , обладающий интенсивным поглощением при $\lambda = 530$ нм ($\epsilon^{530} = 5,25 \cdot 10^4$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$). Оптическая плотность раствора с эквимольными концентрациями ионов M^+ и L^- $c_{M^+} = c_{L^-} = 1,00 \cdot 10^{-5}$ М в кювете с $l = 3,00$ см составляет $A^{530} = 0,602$. При добавлении к этому раствору иона X^- в той же концентрации $c_{X^-} = 1,00 \cdot 10^{-5}$ М наблюдается уменьшение оптической плотности раствора до значения $A^{530} = 0,442$ ($l = 3,00$ см), связанное с образованием бесцветного комплекса MX :



Используя результаты фотометрических измерений, рассчитайте значения константы устойчивости бесцветного комплекса MX , полагая $\epsilon_{M^+}^{530} = \epsilon_{L^-}^{530} = \epsilon_{X^-}^{530} = 0$. *Ответ:* $\beta_1(MX) = 1,25 \cdot 10^5$.

61. Ионы $Co(II)$ взаимодействуют с 2,4-динитрозорезорцином (H_2L), образуя анионные трис-комплексы $Co(HL)_3^-$, обладающие интенсивным поглощением при $\lambda = 400$ нм. Используя эти данные в приведенной ниже таблице, рассчитайте: а) константу равновесия реакции Co^{2+} с 2,4-динитрозорезорцином:



б) константу устойчивости трис-комплекса, если константы диссоциации 2,4-динитрозорезорцином составляют ($I = 0,05$ М) $K_{a,1} = 3,02 \cdot 10^{-5}$, $K_{a,2} = 1,41 \cdot 10^{-8}$.

$c_{Co} = 2,00 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{H_2L} = 4,00 \cdot 10^{-4}$ М; $I = 0,05$ М ($NaNO_3$); $\lambda = 400$ нм; $l = 1,00$ см			
pH	A	pH	A
2,02	0,111	2,42	0,427
2,07	0,149	2,50	0,480
2,10	0,175	2,60	0,520
2,14	0,201	2,80	0,563
2,21	0,255	3,00	0,574
2,26	0,299	3,15	0,581
2,30	0,332	3,40	0,580
2,35	0,371	3,63	0,579
2,38	0,397	3,85	0,580

Ответ: а) $\lg K = 3,54$; б) $\lg \beta_3 = 17,10$.

62. Для определения состава комплекса $Fe(II)$ с 1-нитрозо-2-нафтолом методом наклонов приготовили две серии растворов. В I серии концентрация железа поддерживалась постоянной, а концентрация 1-нитрозо-2-нафтола была переменной. Во II серии концентрация 1-нитрозо-2-нафтола была неизменной, а концентрация железа из-

менялась. Постоянные концентрации компонентов (железа в I серии и 1-нитрозо-2-нафтола во II серии) и кислотность растворов в обеих сериях были одинаковы. Приготовленные растворы экстрагировали изоамиловым спиртом и измеряли светопоглощение экстракта в одних и тех же условиях. Результаты измерения светопоглощения приведены в таблице:

I серия $c_{\text{Fe}} = \text{const}$		II серия $c_{\text{H}_6\text{L}} = \text{const}$	
$c_{\text{H}_6\text{L}}, \text{M}$	A	c_{Fe}, M	A
$4,30 \cdot 10^{-6}$	0,095	$1,40 \cdot 10^{-6}$	0,100
$8,60 \cdot 10^{-6}$	0,196	$2,90 \cdot 10^{-6}$	0,220
$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,296	$4,30 \cdot 10^{-6}$	0,320
$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,390	$5,70 \cdot 10^{-6}$	0,140

Пользуясь этими данными, определите соотношение компонентов в комплексе железа с 1-нитрозо-2-нафтолом. *Ответ:* Fe : L = 1 : 1.

63. В приведенной ниже таблице представлены результаты изучения состава комплекса Zn(II) с красителем ксиленовым оранжевым H₆L. Условия проведения экспериментов при получении обеих серий результатов одинаковы: $\lambda = 570 \text{ нм}$; $l = 1,00 \text{ см}$; $\text{pH} = 5,80$. Оптическую плотность исследуемого раствора измеряли относительно раствора сравнения, содержащего краситель в концентрации, равной концентрации его в исследуемом растворе. Определите соотношение компонентов в комплексе.

$c_{\text{Zn}} = 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		$c_{\text{H}_6\text{L}} = 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	
$c_{\text{H}_6\text{L}}, \text{M}$	A	c_{Zn}, M	A
$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,123	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,100
$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,197	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,175
$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,270	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,245
$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,340	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,317
$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,414	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,390

Ответ: Zn : H₆L = 1 : 1.

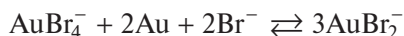
64. В таблице приведены результаты измерений оптической плотности растворов, содержащих комплексы Fe(III) с тайроном (двуназиевой солью 1,2-диоксибензол-3,5-сульфокислоты) голубого и пурпурного цветов. Голубой комплекс ($\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ нм}$) образуется при $\text{pH} < 5,6$, а пурпурный ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ нм}$) — при $5,7 < \text{pH} < 6,9$. Используя данные таблицы, определите соотношение компонентов в голубом и пурпурном комплексах.

Голубой комплекс, $\lambda_{\max} = 620$ нм (рН 4,00)			
$c_{\text{Fe}} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М		$c_{\text{H}_2\text{L}^{2-}} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М	
$c_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}, \text{М}$	A	$c_{\text{Fe}}, \text{М}$	A
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,019	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,040
$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,053	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,070
$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,084	$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,103
$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,116	$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,145
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,148	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,167
$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,180	$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,201

Пурпурный комплекс, $\lambda_{\max} = 560$ нм (рН 6,00)			
$c_{\text{Fe}} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М		$c_{\text{H}_2\text{L}^{2-}} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М	
$c_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}, \text{М}$	A	$c_{\text{Fe}}, \text{М}$	A
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,026	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,037
$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,045	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,084
$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,068	$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,124
$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,113	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,163
$6,50 \cdot 10^{-5}$	0,129	$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,245
$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,153		
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,174		

Ответ: голубой комплекс — $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{L}^{2-} = 1 : 1$; пурпурный комплекс — $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{L}^{2-} = 1 : 2$.

65. Раствор $3,20 \cdot 10^{-4}$ М по AuBr_4^- и 0,4 М НВг, длительное время находившийся в контакте с золотой пластинкой, имеет оптическую плотность $A = 0,445$ при $\lambda = 382$ нм ($l = 1,00$ см). Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции:



и равновесные концентрации AuBr_4^- и AuBr_2^- в вышеуказанном растворе, если оптическая плотность раствора $8,54 \cdot 10^{-5}$ М по AuBr_4^- и 0,4 М по НВг в кювете с $l = 1,00$ см при $\lambda = 382$ нм равна 0,410, а раствор AuBr_2^- при этой длине волны не поглощает. Какое влияние будет оказывать ионная сила раствора на значение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции? *Ответ:* $K = 2,14 \cdot 10^{-5}$; от ионной силы практически не зависит; $c_{\text{AuBr}_4^-} = 9,27 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{AuBr}_2^-} = 6,82 \cdot 10^{-4}$ М.

66. Ионы меди образуют с сульфосалициловой кислотой при рН 5,00 комплекс, поглощающий электромагнитное излучение при $\lambda = 700$ нм. В таблице приведены результаты измерения оптической плот-

ности изомолярных растворов, содержащих хлорид меди и сульфосалициловую кислоту $c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{H}_2\text{L}^-} = 0,045 \text{ М}$, при $\lambda = 700 \text{ нм}$ в кювете с $l = 1,00 \text{ см}$, скорректированные на поглощение не связанных в комплекс ионов меди:

	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔA	0,107	0,221	0,328	0,410	0,435	0,407	0,321	0,219	0,105

Определите состав и реальную константу устойчивости сульфосалицилатного комплекса меди, если $K_{a,1}^0(\text{H}_2\text{L}^-) = 3,10 \cdot 10^{-3}$; $K_{a,2}^0(\text{H}_2\text{L}^-) = 2,00 \cdot 10^{-12}$. *Ответ:* $\text{Cu}^{2+} : \text{HL}^{2-} = 1 : 1$; $\lg \beta_{1,\text{CuHL}} = 3,1 \pm 0,4$.

67. При определении состава комплекса, образующегося при взаимодействии Fe^{2+} с 1,10-фенантролином, в кювете с $l = 1,00 \text{ см}$ при $\lambda = 512 \text{ нм}$ были измерены оптические плотности серии изомолярных растворов $c_{\text{Fe}} + c_{\text{L}} = 2,74 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и получены следующие результаты:

α_{Fe}	A	α_{Fe}	A
0,08	0,231	0,45	0,531
0,12	0,346	0,56	0,422
0,17	0,491	0,65	0,334
0,22	0,632	0,75	0,241
0,28	0,691	0,83	0,162
0,36	0,615	0,91	0,087

Какова формула образующегося комплекса? Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса. *Ответ:* FeL_3^{2+} ; $\epsilon = 1,05 \cdot 10^4$.

68. Для определения состава комплекса $\text{In}(\text{III})$ с ализарином $\text{S} (\text{H}_2\text{L}^-)$ измеряли оптическую плотность серии растворов, приготовленных смешиванием эквимолярных ($1,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) растворов хлорида индия и ализарина S в различных соотношениях, с последующим разбавлением их до $50,0 \text{ мл}$ аммонийно-ацетатным буфером ($\text{pH } 6,00$). Результаты измерений, скорректированные на поглощение незакомплексованного ализарина S , представлены в таблице:

$V_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}, \text{ мл}$	$V_{\text{In}}, \text{ мл}$	$\Delta A (\lambda = 553 \text{ нм}, l = 1 \text{ см})$	$V_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}, \text{ мл}$	$V_{\text{In}}, \text{ мл}$	$\Delta A (\lambda = 553 \text{ нм}, l = 1 \text{ см})$
0	4,00	0	3,00	1,00	0,528
0,50	3,50	0,106	3,20	0,80	0,403
1,00	3,00	0,211	3,50	0,50	0,302
1,50	2,50	0,317	3,75	0,25	0,174
2,00	2,00	0,430	4,00	0	0
2,50	1,50	0,528			

Каков состав комплекса индия с ализарином S ? Рассчитайте значение молярного коэффициента поглощения комплекса. *Ответ:* $\text{In} : \text{H}_2\text{L}^- = 1 : 2$; $\epsilon = (1,06 \pm 0,01) \cdot 10^4$.

69. Ион Cd(II) образует с анионом органической кислоты HA ($K_a^0 = 5,62 \cdot 10^{-8}$) комплекс, обладающий интенсивным поглощением при $\lambda = 440$ нм. В таблице приведены оптические плотности ($\lambda = 440$ нм, $l = 1,00$ см) растворов с постоянной концентрацией ионов кадмия $c_{\text{Cd}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$ М и переменной концентрацией кислоты HA при рН 5,25 и $l = 0,05$ М:

$c_{\text{HA}}, \text{М}$	A	$c_{\text{HA}}, \text{М}$	A
$5,00 \cdot 10^{-6}$	0,085	$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,755
$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,160	$7,00 \cdot 10^{-5}$	0,796
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,321	$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,800
$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,475	$9,00 \cdot 10^{-5}$	0,798
$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,599	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,802
$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,695	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,800

Используя данные таблицы: а) определите состав комплекса; б) значение его молярного коэффициента поглощения; в) константу устойчивости комплекса. *Ответ:* а) $\text{Cd}^{2+} : \text{A}^- = 1 : 1$; б) $\epsilon_{\text{CdA}^+} = (1,60 \pm 0,06) \cdot 10^4$; в) $\lg \beta = 8,5 \pm 0,2$.

70. Ион Fe(III) образует с тайроном (двунариевая соль 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты, H_2L^{2-}) в щелочной среде комплекс красного цвета, поглощающий электромагнитное излучение с $\lambda = 480$ нм. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности ($l = 1,00$ см при $\lambda = 480$ нм) растворов с постоянной концентрацией ионов железа $c_{\text{Fe}} = 1,20 \cdot 10^{-4}$ М и переменной концентрацией тайрона (рН растворов поддерживали на уровне 9,60):

$c_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}, \text{М}$	A	$c_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}, \text{М}$	A
$4,20 \cdot 10^{-5}$	0,077	$5,32 \cdot 10^{-4}$	0,627
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,190	$6,16 \cdot 10^{-4}$	0,652
$1,56 \cdot 10^{-4}$	0,295	$7,46 \cdot 10^{-4}$	0,681
$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,370	$8,66 \cdot 10^{-4}$	0,686
$3,22 \cdot 10^{-4}$	0,484	$9,79 \cdot 10^{-4}$	0,691
$4,06 \cdot 10^{-4}$	0,560	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,691

Какие сведения о комплексе можно извлечь из полученных результатов? Каким образом это можно сделать? *Ответ:* $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{L}^{2-} = 1 : 3$; $\epsilon = (5,73 \pm 0,06) \cdot 10^3$; $\lg \beta_3' = 12,4 \pm 0,3$.

71. На основании результатов измерения оптических плотностей растворов чистых веществ А и В известной концентрации выберите длины волн для фотометрического анализа их смеси по методу Фирордта.

λ , нм	Оптическая плотность	
	$c_A = 4,50 \cdot 10^{-4}$ М	$c_B = 2,50 \cdot 10^{-4}$ М
390	0,004	0,001
410	0,045	0,004
430	0,157	0,023
450	0,306	0,050
470	0,450	0,090
490	0,495	0,145
510	0,450	0,250
530	0,338	0,503
540	0,292	0,360
550	0,243	0,335
570	0,158	0,200
590	0,081	0,085
610	0,027	0,022
630	0,005	0,003

Ответ: $\lambda_1 = 470$ нм; $\lambda_2 = 530$ нм.

72. Спектры поглощения водных растворов комплексов Fe(II) и Fe(III) с 1,10-фенантролином имеют изобестическую точку при $\lambda = 396$ нм с $\epsilon = 3,40 \cdot 10^3$. При $\lambda = 450$ нм для комплексов Fe(II) и Fe(III) — $\epsilon = 8,62 \cdot 10^3$ и $\epsilon = 1,31 \cdot 10^3$ соответственно. К исследуемому раствору, содержащему Fe(II) и Fe(III), добавили 1,10-фенантролин и измерили оптическую плотность при $\lambda = 396$ и 450 нм. Результаты оказались одинаковыми. Каково соотношение концентраций Fe(II) и Fe(III) в этом растворе? Ответ: $c_{\text{Fe(II)}}/c_{\text{Fe(III)}} = 0,40$.

73. Для приготовления стандартных растворов Ti(IV) и V(V) навеску стали, не содержащей указанных элементов, растворили в азотной кислоте и раствор разбавили до 100,0 мл. В первую мерную колбу емкостью 50,0 мл отобрали 10,00 мл полученного раствора, 5,00 мл раствора, содержащего 2,5 мг/мл Ti(IV), пероксид водорода и разбавили водой до метки. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме пероксида водорода, равна 0,435 при $\lambda = 415$ нм и 0,246 при $\lambda = 455$ нм ($l = 1,00$ см). Во вторую колбу емкостью 50,0 мл поместили 10,00 мл раствора стали, 5,00 мл раствора, содержащего 0,80 мг/мл V(V), пероксид водорода и разбавили до метки водой. Оптическая плотность полученного раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме пероксида водорода, равна 0,251 при $\lambda = 415$ нм и 0,377 при $\lambda = 455$ нм ($l = 1,00$ см). Из 0,2500 г стали, содержащей Ti и V, приготовили 100,0 мл раствора. В мерную колбу емкостью 50,0 мл ввели 10,00 мл анализируемого раствора, добавили пероксид водорода, азотную кислоту и разбавили водой до метки. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора

сравнения, содержащего все компоненты, кроме пероксида водорода, равна 0,450 при $\lambda = 415$ нм и 0,555 при $\lambda = 455$ нм. Рассчитайте массовые доли (%) Ti и V в стали. *Ответ:* $\omega_{\text{Ti}}, \% = 14,8$; $\omega_{\text{V}}, \% = 20,4$.

74. Фурфурол при конденсации с анилином образует соединение красного цвета: $\epsilon^{518} = 6,20 \cdot 10^4$. Фурфурол и его производные при конденсации с бензидином образуют соединения желтого цвета с $\epsilon^{413} = 2,00 \cdot 10^2$ (фурфурол) и $\epsilon^{413} = 1,00 \cdot 10^3$ (метилфурфурол и другие производные). Для анализа взяли 250 мл сточной воды производства пластмасс, отогнали фурфурол и его производные в мерную колбу емкостью 500 мл и довели объем водой до метки. К 5,00 мл этого раствора добавили смесь реактивов, содержащую анилин, и разбавили водой до 20,0 мл. Оптическая плотность этого раствора при $\lambda = 518$ нм ($l = 1,00$ см) равна 0,410. К другой аликвоте объемом 50,0 мл добавили солянокислый раствор бензидина и разбавили до 100,0 мл водой. Оптическая плотность полученного раствора при $\lambda = 413$ нм равна 0,350 ($l = 5,00$ см). Рассчитайте концентрацию (мг/л) фурфурола и его производных в расчете на метилфурфурол в пробе воды. Мол. масса: $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO} - 96,09$; $(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_2\text{OCHO} - 110,12$. *Ответ:* $c_{\text{фур}} = 5,1$ мг/л; $c_{\text{мфур}} = 29,7$ мг/л.

75. В растворе 1 М по HCl содержатся $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Потенциал платинового электрода в растворе равен 0,700 В (СВЭ). Рассчитайте концентрации (мг/мл) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, если оптическая плотность раствора при $\lambda = 420$ нм равна 0,400 ($l = 1,00$ см), $\epsilon_{\text{PtCl}_4^{2-}}^{420} = 41,5$; $\epsilon_{\text{PtCl}_6^{2-}}^{420} = 56,0$. Мол. масса: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] - 415,08$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6] - 485,99$. $E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}} = 0,680$ В. *Ответ:* $c_{\text{K}_2[\text{PtCl}_4]} = 3,12$ мг/мл; $c_{\text{K}_2[\text{PtCl}_6]} = 0,77$ мг/мл.

76. Навеску стали массой 0,2150 г растворили и окислили персульфатом аммония содержащиеся в полученном растворе марганец и хром до MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Объем раствора довели до 100,0 мл и измерили его оптическую плотность на фотометре при $\lambda = 432$ нм и 533 нм ($l = 1,00$ см). При построении градуировочных графиков для определения хрома использовали стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а для определения марганца — стандартный раствор MnSO_4 . Марганец окисляли до MnO_4^- описанным выше способом. Стандартные растворы фотометрировали в тех же условиях, что и анализируемый. Определите содержание Mn и Cr в стали, исходя из таблицы:

Параметр	Стандартные растворы						Анализируемый раствор
	KMnO ₄			K ₂ Cr ₂ O ₇			
c _{Me} , мг/мл	0,01	0,02	0,03	0,05	0,10	0,15	??
A ⁴³²	0,083	0,165	0,245	0,215	0,428	0,644	0,555
A ⁵³³	0,213	0,430	0,647	—	—	—	0,450

Ответ: $\omega_{\text{Mn}}, \% = 0,96$; $\omega_{\text{Cr}}, \% = 4,20$.

77. Окислительно-восстановительный индикатор претерпевает превращение по уравнению:



Для двух растворов, содержащих смесь окисленной и восстановленной форм, измерили значения оптической плотности ($l = 1,00$ см) и потенциала Pt-электрода:

Номер раствора	A	E , В
1	0,820	0,708
2	0,368	0,731

Рассчитайте молярные коэффициенты поглощения окисленной и восстановленной форм, если общая концентрация индикатора в обоих растворах равна $2,5 \cdot 10^{-4}$ М, а стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Ox/Red}}^0 = 0,720$ В. *Ответ:* $\epsilon_{\text{Ox}} = 8,9 \cdot 10^2$; $\epsilon_{\text{Red}} = 7,1 \cdot 10^3$.

78. Для определения органического вещества X образец массой 0,0500 г растворили в гексане и разбавили до 100,0 мл. Вещество X в гексане поглощает при $\lambda = 360$ нм ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^3$), а при 410 и 440 нм не поглощает. Присутствующие же в анализируемом образце смолообразные примеси вещества заметно поглощают при 410 и 440 нм, причем зависимость оптической плотности этих веществ от длины волны линейна в диапазоне 350–450 нм. Для анализируемого раствора в кювете ($l = 1,00$ см) получили следующие результаты:

λ , нм	360	410	440
A	0,640	0,120	0,030

Найдите массовую долю (%) вещества X в анализируемом образце, если его молярная масса равна 180,00. *Ответ:* $\omega, \% = 10,3$.

79. Органическое вещество Q в этанольном растворе осмолается с течением времени. Светопоглощение продуктов осмоления в диапазоне длин волн 245–335 нм линейно зависит от длины волны. Пользуясь приведенной ниже таблицей, рассчитайте массовую долю ($\omega, \%$) вещества Q в этанольном растворе, содержащем продукты его осмоления, если 500 мл свежеприготовленного раствора содержали 0,09375 г вещества Q. Молярный коэффициент поглощения вещества Q в этаноле при $\lambda = 270$ нм равен $\epsilon^{270} = 1,54 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. Мол. масса Q — 300,00.

λ , нм	A ($l = 1,00$ см)	λ , нм	A ($l = 1,00$ см)
245	0,400	295	0,195
250	0,395	300	0,150
255	0,412	305	0,120

Окончание табл.

λ , нм	A ($l = 1,00$ см)	λ , нм	A ($l = 1,00$ см)
260	0,480	310	0,100
265	0,690	315	0,081
270	0,861	320	0,062
275	0,725	325	0,042
280	0,529	330	0,022
285	0,356	335	0,004
290	0,260		

Ответ: $\omega, \% = 63,5$.

Вопросы

- 1. Что служит критерием соблюдения основного закона светопоглощения? Какие причины вызывают отклонения от этого закона?
- 2. Какая разница между истинным и средним молярными коэффициентами поглощения?
- 3. Представьте графически зависимости: а) $A = f(c)$; $T = f(c)$; $\epsilon = f(c)$; б) $A = f(l)$; $T = f(l)$; $\epsilon = f(l)$.
- 4. На рисунке 9.43 приведены электронные спектры поглощения трех растворов вещества В различной концентрации ($c_1 < c_2 < c_3$). Обозначьте оси координат на рисунках.

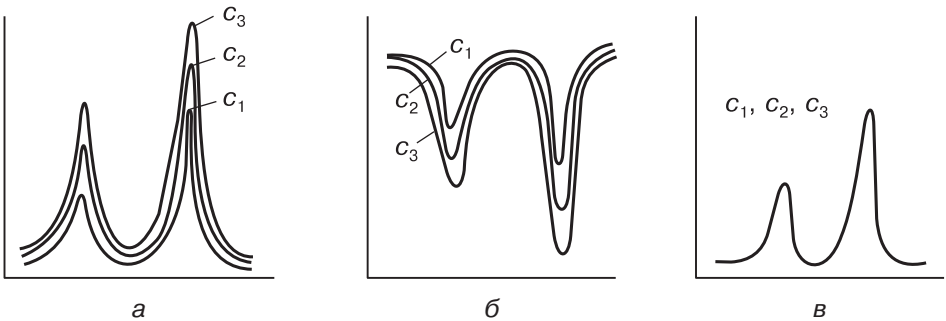


Рис. 9.43. Электронные спектры поглощения соединения В

- 5. Какой из графиков, приведенных на рисунке 9.44, отвечает основному закону светопоглощения?
- 6. Сколько компонентов может содержаться в растворе, для которого зависимость $A = f(c)$ (рис. 9.45) имеет вид: а) прямой 1; б) прямой 2? Образец сравнения — чистый растворитель.

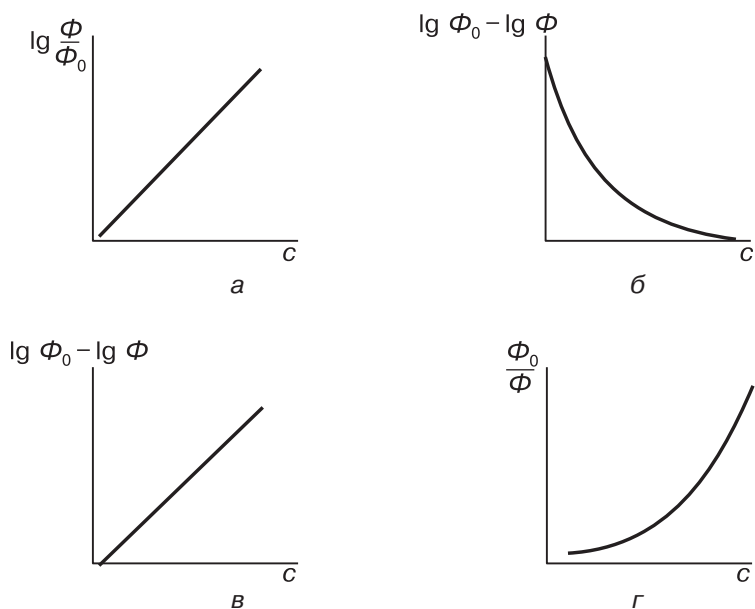
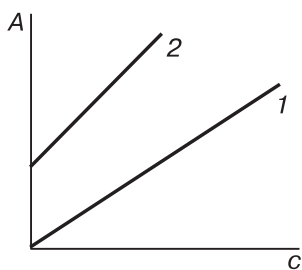


Рис. 9.44. К вопросу 5

Рис. 9.45. Зависимость $A = f(c)$

7. Показать, что любая линейная комбинация оптических плотностей при нескольких длинах волн, при которых определяемое вещество подчиняется основному закону светопоглощения, пропорциональна концентрации вещества в растворе.
8. Для веществ с неизвестной молярной массой, а также в фармакопейном анализе концентрацию раствора выражают в массовых процентах и вместо молярного коэффициента поглощения ϵ используют удельный коэффициент поглощения $E_{1\text{см}}^{1\%}$. Выведите соотношение, связывающее величины ϵ и $E_{1\text{см}}^{1\%}$.
9. Выведите уравнение, связывающее пропускание смеси веществ с парциальными пропусканиями каждого компонента смеси.

10. Дайте определение понятия «фотометрическая реакция». Какие требования к ней применяются? Каким требованиям должен удовлетворять фотометрический реагент?
11. Какую величину используют для сравнительной оценки чувствительности фотометрических реакций?
12. Каким образом можно добиться снижения пределов обнаружения веществ методом молекулярной абсорбционной спектроскопии?
13. Какие фотометрические реакции используются для определения Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu? Укажите условия их проведения и изобразите формулы фотометрируемых соединений.
14. Приведите примеры использования в фотометрическом анализе для получения окрашенных соединений следующих типов химических реакций: а) комплексообразования; б) образования малорастворимых соединений; в) окисления-восстановления; г) синтеза и разрушения органических соединений.
15. Что такое раствор сравнения в фотометрическом анализе? Каков его состав и назначение?
16. В каких случаях следует измерять оптические плотности анализируемых растворов относительно растворителя, а в каких — относительно раствора контрольного опыта?
17. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?
18. Пользуясь рисунком 9.46, укажите оптимальные значения pH и избытка реагента L для определения металла M в виде комплекса ML_2 , обладающего интенсивной полосой поглощения при длине волны λ . Объясните ход зависимостей.

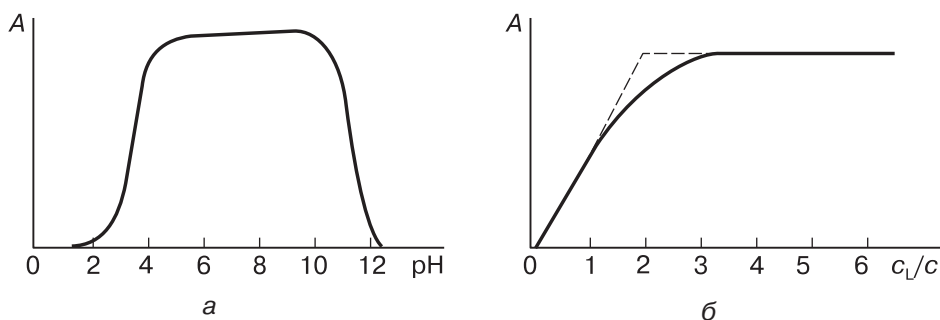


Рис. 9.46. Зависимость оптической плотности комплекса ML_2 при длине волны λ от pH (а) и избытка лиганда (б)

19. Ион металла M^+ образует с лигандом L окрашенный комплекс состава ML_2^+ , поглощающий электромагнитное излучение при длине волны λ . Как будет меняться оптическая плотность A^λ растворов, содержащих постоянную концентрацию иона металла M^+ и переменные концентрации лиганда L , от соотношения c_L/c_M , если комплекс ML_2^+ : а) устойчивый; б) малоустойчивый?
20. Растворы с постоянными концентрациями $Hg(II)$ и дифенилкарбазона и переменной концентрацией хлорид-иона экстрагировали хлороформом. Экстракт, содержащий комплекс ртути с дифенилкарбазоном, фотометрировали при $\lambda = 520$ нм в кювете с $l = 1,00$ см. На рисунке 9.47 приведен график зависимости оптической плотности хлороформного экстракта от концентрации хлорид-иона в водной фазе. Чем объяснить снижение оптической плотности экстракта с увеличением концентрации ионов хлора в водной фазе?

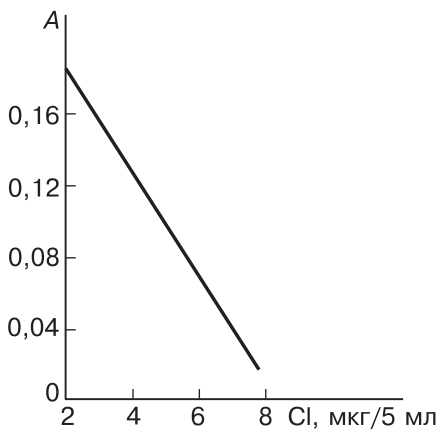


Рис. 9.47. Зависимость оптической плотности хлороформного экстракта, содержащего комплекс ртути с дифенилкарбазоном, от концентрации хлорид-иона в водной фазе

21. В спектре MnO_4^- наблюдаются три полосы поглощения: 225 ($\epsilon > 3 \cdot 10^3$), 310 ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^3$) и 528 нм ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^3$). Оцените возможности определения марганца в стали при указанных длинах волн, если растворение стали и окисление Mn^{2+} до MnO_4^- проводят в азотной кислоте.
22. Фотометрическое определение фосфора в виде фосфоромолибденово-ванадиевой гетерополиокислоты проводят при $\lambda = 400$ нм. Применяемые реагенты (смесь молибдата и метаванадата аммония) обладают заметным поглощением при этой длине волны. Как проводят фотометрирование анализируемых образцов в этом случае?

23. Сероуглерод содержит следовые количества антрацена. В спектре поглощения антрацена имеются две полосы: 252 нм ($\epsilon = 2,6 \cdot 10^5$) и 355 нм ($\epsilon = 3,7 \cdot 10^3$). Слой сероуглерода толщиной 1,00 см прозрачен до 380 нм (коротковолновая граница прозрачности). Каким образом можно определить концентрацию антрацена в сероуглероде?
24. Для контроля сточных вод на содержание токсичного вещества X можно использовать экстракционно-фотометрический метод, регистрируя интенсивность полосы поглощения этого вещества в области длин волн 240–260 нм. Какие из приведенных в таблице растворителей подходят для этих целей, учитывая, что все они экстрагируют токсичное вещество X практически нацело?

Растворитель	Коротковолновая граница прозрачности (нм) слоя растворителя ($l = 1,00$ см)
Диэтиловый эфир	215
Хлороформ	250
Тетрахлорид углерода	260
1,2-Дихлорэтан	260
Бензол	280
Гексан	210

25. При фотометрическом определении железа и кобальта в виде тиоцианатных комплексов в целях повышения чувствительности и точности анализа используют водно-ацетоновые (до 50% ацетона) и водно-этанольные (до 90% этанола) среды. Почему прибавление ацетона и этанола улучшает метрологические характеристики анализа в рассматриваемом случае?
26. Расчет относительной погрешности фотометрических измерений основан на формуле Туаймена—Лотиана:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,4343 \Delta T}{AT}$$

При каких допущениях была получена эта формула?

27. Каковы оптимальные интервалы измерения величин пропускания и оптической плотности? Чем они определяются?
28. При каком значении оптической плотности (пропускания) относительная погрешность абсолютных фотометрических измерений достигает минимального значения? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами.
29. Растворы, содержащие воднорастворимый комплекс диметилглиоксимата никеля, имеют оптические плотности выше 2,5. Какой способ следует использовать при фотометрировании этих растворов, чтобы обеспечить минимальную погрешность измерения?

30. Чем обусловлено повышение точности спектрофотометрического определения веществ при дифференциальных измерениях? Ответ иллюстрируйте графически.
31. В каких случаях применяется дифференциальный спектрофотометрический метод?
32. На рисунке 9.48 представлены результаты измерения оптической плотности серии растворов хромата калия относительно раствора сравнения с концентрацией c ($1/3\text{K}_2\text{CrO}_4$) = $1 \cdot 10^{-3}$ М при $\lambda = 372,5$ нм. Измерения выполнялись дважды: без введения нейтральных светофильтров (1) и с установкой перед кюветами нейтральных светофильтров НС-8 толщиной 4 мм (2). Объясните нарушение линейности градуировочного графика во втором случае.

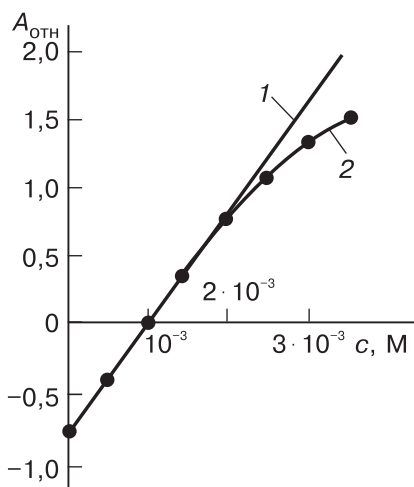


Рис. 9.48. Градуировочные графики для определения хромата калия дифференциальным методом: 1 — без введения нейтральных светофильтров; 2 — с установкой перед кюветами нейтральных светофильтров НС-8 толщиной 4,0 мм

33. Имеется проба, содержащая органическую кислоту НА и неидентифицированную примесь. В области полосы поглощения молекулярной и ионизированной форм кислоты НА поглощение примеси имеет экспоненциальный характер. Предложите способ определения кислоты НА в пробе, учитывая различие в спектрах поглощения пробы в 0,1 М НСl и 0,1 М NaOH и инертность примеси к обработке растворами кислот и щелочей.
34. На рисунке 9.49 (см. с. 360) изображены спектры поглощения антибиотиков: пентаэна (1) и микогептина (2) в метаноле. Предложите способ определения примеси пентаэна в микогептине.

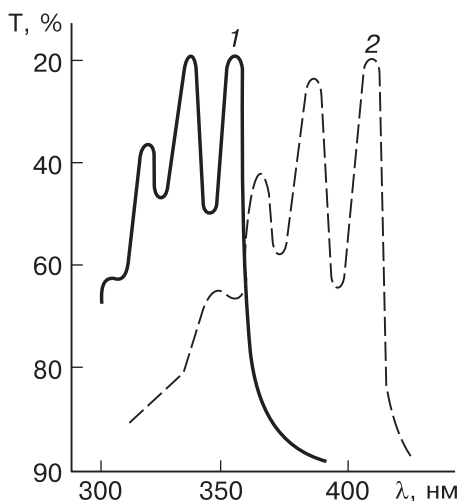


Рис. 9.49. Спектры поглощения пентаена (1) и микрогептина (2) в метаноле ($c = 1,0 \cdot 10^{-3}\%$; $l = 1,000$ см)

35. На использовании каких законов основан спектрофотометрический метод определения констант равновесия?
36. Какие условия следует соблюдать при экспериментальном определении константы диссоциации кислоты спектрофотометрическим методом?
37. Пользуясь рисунком 9.12 (на с. 281), изобразите графики зависимости $A = f(\text{pH})$ при λ , нм: 250, 275 и 321. Какую характеристику определяет точка пересечения кривых $A^{250} = f(\text{pH})$ и $A^{321} = f(\text{pH})$?
38. На практике часто приходится иметь дело с равновесиями типа $G + Q \rightleftharpoons T$, где поглощает только продукт реакции Т. Если константа K такого равновесия мала, то молярный коэффициент поглощения продукта реакции ε_T определить непосредственно не удастся. Выведите уравнение, связывающее константу равновесия K с исходными концентрациями компонентов G и Q , молярным коэффициентом поглощения продукта реакции ε_T и оптической плотностью раствора, содержащего все компоненты реакции. Укажите, как, используя выведенное уравнение, можно определить значения K и ε_T .
39. На рисунке 9.50 приведены кривые насыщения комплексов ML и $M'L$. Какой из ионов металла обладает собственным поглощением при длине волны λ ?
40. На рисунке 9.51 приведена кривая насыщения комплекса. Чем объяснить, что наклон прямой за точкой эквивалентности отличен от нуля?

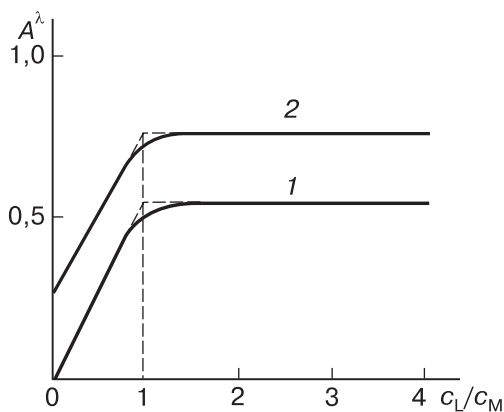


Рис. 9.50. Кривые насыщения комплексов ML (1) и $M'L$ (2)

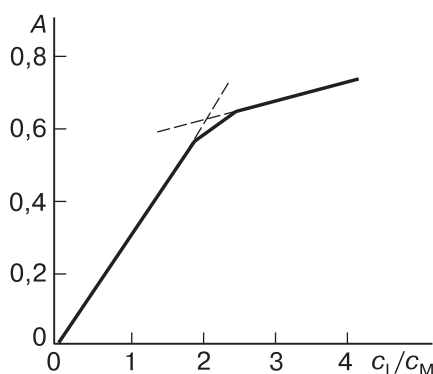


Рис. 9.51. Кривая насыщения комплекса

41. На рисунке 9.52 приведены результаты исследования комплексов ML_2^+ и MA_2^+ методом изомолярных серий: $c_M + c_L = c_M + c_A$;

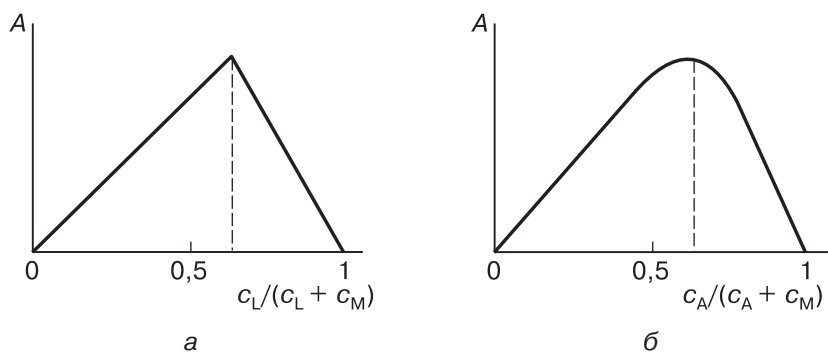


Рис. 9.52. Зависимость оптической плотности от состава изомолярного раствора: а) система $M-L$; б) система $M-A$

$\varepsilon_{ML^+} \approx \varepsilon_{MA^+}$; $pH_{M,L} \approx pH_{M,A}$; $K_{a,HL^+}^0 \approx K_{a,HA^+}^0$. Какой из двух комплексов устойчивее?

42. На чем основан фотометрический анализ смеси веществ без их разделения?
43. Чем руководствуются при выборе аналитических длин волн при анализе двухкомпонентных смесей по методу Фирордта?

9.3.2. Люминесцентный анализ

Интенсивность люминесценции и концентрация люминофора. Если интенсивность люминесценции характеризовать числом квантов, испускаемых люминофором в единице объема за единицу времени, то зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора в растворе будет выражаться формулой:

$$I = \varphi_K I_0 (1 - T) = \varphi_K I_0 (1 - 10^{-kcl}), \quad (9.69)$$

где I_0 — интенсивность возбуждающего излучения (число возбуждающих квантов, падающих на единицу объема в единицу времени); T — пропускание люминофора при длине волны возбуждения; k — коэффициент поглощения при длине волны возбуждения; φ_K — квантовый выход люминесценции.

Если доля поглощенного люминофором возбуждающего излучения мала ($kcl \ll 0,05$), то уравнение (9.69) упрощается:

$$I = 2,303 \varphi_K I_0 kcl \quad (9.70)$$

Таким образом, интенсивность люминесценции пропорциональна квантовому выходу, интенсивности возбуждающего излучения, коэффициенту поглощения и концентрации люминофора. Уравнение (9.70) 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 могут быть вызваны рядом причин:

- невыполнением соотношения $kcl \ll 0,05$;
- явлением концентрационного тушения, ограничивающим верхний диапазон линейности концентраций на уровне 10^{-4} М;
- эффектами внутреннего фильтра: экранирующим эффектом и эффектом реабсорбции.

Эффект экранирования связан с поглощением части возбуждающего излучения посторонними веществами, вследствие чего уменьшается количество фотонов, поглощенных самим люминофором. Это вызывает снижение интенсивности люминесценции последнего. С учетом эффек-

та экранирования выражение для интенсивности люминесценции при монохроматическом возбуждении примет вид:

$$I = \varphi_K I_0 (1 - T'T)A/(A' + A), \quad (9.71)$$

где A и T — оптическая плотность и пропускание люминофора; A' и T' — оптическая плотность и пропускание посторонних веществ. Отношение $A/(A' + A)$ показывает долю излучения, поглощенного люминофором.

Под реабсорбцией понимают поглощение квантов в толще раствора. Испускаемые люминофором фотоны люминесценции могут поглощаться как самим люминофором, так и молекулами других веществ, присутствующих в растворе. Реабсорбция минимальна в случае:

- слабо поглощающих растворов;
- если люминесценцию возбуждают при длине волны, соответствующей максимуму поглощения люминофора.

Тушение люминесценции. Выход люминесценции зависит от концентрации люминофора в растворе, температуры, присутствия посторонних веществ. Уменьшение выхода люминесценции под влиянием этих факторов называют тушением люминесценции.

Концентрационное тушение проявляется при довольно высоких концентрациях люминофора, начиная с некоторой «пороговой» концентрации c_0 . При этом имеет место экспоненциальная зависимость выхода люминесценции от концентрации:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\theta(c-c_0)}, \quad (9.72)$$

где φ_0 — выход люминесценции при бесконечном разбавлении; θ — константа концентрационного тушения.

Величина «пороговой» концентрации c_0 и константа θ специфичны для различных веществ. При $c \ll c_0$ $\varphi = \varphi_0 = \text{const}$. Эффект концентрационного тушения обратим: при разбавлении концентрированных растворов выход люминесценции 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, а с другой — миграцией энергии от возбужденных молекул к невозбужденным. Концентрационное тушение может развиваться вследствие миграции энергии от возбужденных молекул на нелюминесцирующие агрегаты молекул люминофора.

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 мо-

лекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре. Охлаждение, наоборот, увеличивает выходы флуоресценции и фосфоресценции. При комнатных температурах выход флуоресценции обычно возрастает на несколько процентов при уменьшении температуры на 1 °С. Увеличение выхода флуоресценции по мере охлаждения раствора наблюдается до того момента, когда температура 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.

Тушение посторонними веществами. Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых тушителями. Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может иметь либо химический (статическое тушение), либо физический (динамическое тушение) характер.

В первом случае тушение обусловлено образованием нелюминесцирующих продуктов взаимодействия Z между люминофором L и тушителем Q :



Если поглощение люминофора L и поглощение комплекса Z одинаковы, можно записать:

$$\varphi/\varphi_Q = 1 + \beta_Q, \quad (9.73)$$

где φ , φ_Q — выход люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно; β — константа устойчивости нелюминесцирующего комплекса.

Если поглощение комплекса отлично от поглощения люминофора, уравнение (9.73) не соблюдается. Однако для слабо поглощающих растворов справедливо отношение:

$$I/I_Q = 1 + \beta_Q \quad (9.74)$$

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 количеством люминофора и количеством тушителя.

Когда взаимодействие люминофора и тушителя имеет физический характер, тушение люминесценции осуществляется за счет передачи энергии от электронно-возбужденных молекул люминофора к частицам

тушителя. В этом случае степень тушения люминесценции частицами тушителя выражается уравнением Штерна—Фольмера:

$$(\varphi)/\varphi_Q = 1 + K_Q,$$
 (9.75)

где K — константа тушения.

Если в присутствии тушителя поглощение люминофора не изменяется, уравнение (9.75) можно представить в виде:

$$I/I_Q = 1 + K_Q$$
 (9.76)

Уравнения (9.75) и (9.76) идентичны уравнениям (9.73) и (9.74) соответственно.

- Отличительными признаками физического тушения являются:
- неизменность спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;
 - отсутствие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя;
 - сокращение длительности люминесценции (или среднего времени жизни возбужденного состояния) молекул люминофора.

Пример 1. Ниже приведены результаты измерений фосфоресценции трех растворов, содержащих вещество В: раствора анализируемого образца и двух стандартных растворов:

$t, \text{ мс}$	$I, \text{ у. е.}$			$t, \text{ мс}$	$I, \text{ у. е.}$		
	$c_1 = 3$ мкг/мл	$c_2 = 9$ мкг/мл	$c_x,$ мкг/мл		$c_1 = 3$ мкг/мл	$c_2 = 9$ мкг/мл	$c_x,$ мкг/мл
10	47,5	117,0	66,1	60	13,4	33,5	19,0
20	36,4	91,0	51,5	70	10,4	26,1	14,6
30	28,5	70,8	40,0	80	8,1	20,3	11,5
40	22,0	55,5	31,3	90	6,3	15,8	8,8
50	17,3	43,0	24,2	100	4,9	12,3	7,0

Предполагая, что интенсивность фосфоресценции убывает во времени по экспоненциальному закону, рассчитайте: постоянную времени затухания фосфоресценции τ ; концентрацию вещества В в растворе.

Решение. а) Рассчитав значения $\lg I$:

$t, \text{ мс}$	$\lg I$			$t, \text{ мс}$	$\lg I$		
	$c_1 = 3$ мкг/мл	$c_2 = 9$ мкг/мл	$c_x,$ мкг/мл		$c_1 = 3$ мкг/мл	$c_2 = 9$ мкг/мл	$c_x,$ мкг/мл
10	1,67	2,07	1,82	60	1,12	1,52	1,28
20	1,56	1,96	1,71	70	1,02	1,41	1,17
30	1,45	1,85	1,60	80	0,91	1,30	1,06
40	1,34	1,74	1,50	90	0,80	1,20	0,95
50	1,23	1,63	1,38	100	0,69	1,09	0,84

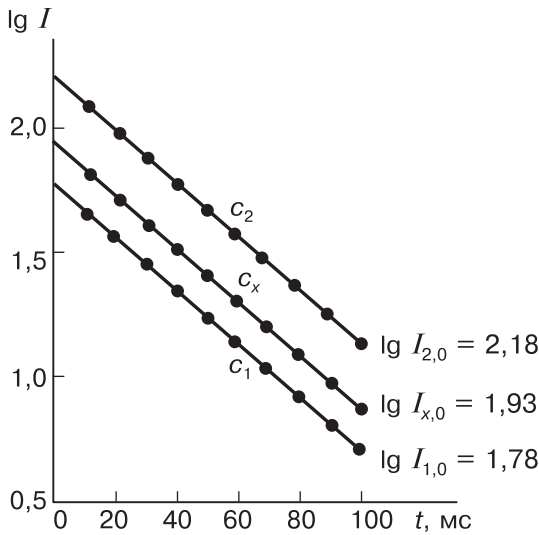


Рис. 9.53. Зависимость логарифма интенсивности люминесценции от времени

и построив графики зависимости $\lg I-t$ (рис. 9.53), находим значения $I_{i,0}$, отвечающие значению $t = 0$:

c_i , МКГ/МЛ	$c_1 = 3$	$c_2 = 9$	$c_x = ?$
$I_{i,0}$, у. е.	151,0	60,3	85,1

Так как значениям $\lg I = \lg I_0 - \lg e$ отвечает $t = \tau$, находим (из рис. 9.54):

для c_1	$\lg I = 1,78 - 0,43 = 1,35$	$\tau_1 = 41 \text{ мс}$
для c_2	$\lg I = 1,93 - 0,43 = 1,50$	$\tau_2 = 40 \text{ мс}$
для c_x	$\lg I = 2,18 - 0,43 = 1,75$	$\tau_3 = 39 \text{ мс}$
		$\tau_{\text{ср}} = 40 \text{ мс}$

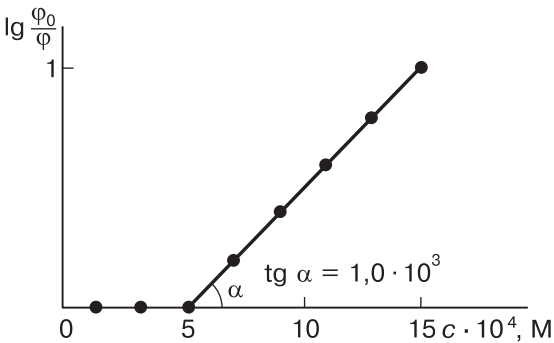


Рис. 9.54. Зависимость логарифма относительно квантового выхода от концентрации

б) Концентрацию вещества В в анализируемом образце находим из любой серии данных $I-t$, отвечающих одному времени t . В частности, из значений $I_{i,0}$, найденных графическим путем, рассчитываем концентрацию вещества В в анализируемом образце, используя расчетную формулу метода двух стандартов:

$$c_x = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{I_{x,0} - I_{1,0}}{I_{2,0} - I_{1,0}} = 3 + \frac{9 - 3}{151,0 - 60,3} (85,1 - 60,3) = 4,64 \text{ мкг/мл}$$

Пример 2. Ниже приведены результаты измерения квантового выхода флуоресценции органолюминофора X с увеличением его концентрации в водном растворе:

$c_x \cdot 10^4, \text{ М}$	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00	11,00	13,00	15,00
Φ	0,901	0,899	0,900	0,571	0,353	0,232	0,141	0,090

Как можно интерпретировать полученные результаты?

Решение. Уменьшение квантового выхода с ростом концентрации органолюминофора свидетельствует о развитии концентрационного тушения, описываемого соотношением (9.72). Преобразуя формулу (9.72), имеем:

$$\lg \frac{\Phi_0}{\Phi} = \theta(c - c_0) \lg e$$

При $c \leq 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ $\Phi = \Phi_0 = 0,900$. Дополним экспериментальные данные значениями $\lg \Phi_0/\Phi$:

$c_x \cdot 10^4, \text{ М}$	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00	11,00	13,00	15,00
$\lg \Phi_0/\Phi$	0,000	0,000	0,000	0,198	0,406	0,589	0,805	1,000

и построим график зависимости $\lg \Phi_0/\Phi$ от c (рис. 9.54). Из графика находим пороговую концентрацию $c_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. По величине тангенса угла наклона рассчитываем константу концентрационного тушения:

$$\theta = \frac{1,0 \cdot 10^3}{\lg e} = 2,30 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}$$

Пример 3. В присутствии вещества Q интенсивность флуоресценции люминофора F снижается:

$c_Q \cdot 10^3, \text{ М}$	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80	1,00
$I, \text{ у. е.}$	100,0	80,0	66,7	50,2	40,0	33,3	25,1	20,0	16,6

Спектры поглощения и флуоресценции люминофора F в отсутствие и в присутствии тушителя Q не изменяются. Какую информацию можно извлечь из приведенных результатов? Можно ли использовать этот эффект для аналитических целей?

Решение. В рассматриваемом случае тушение люминесценции, вероятно, имеет физический характер. Степень тушения флуоресценции лю-

минофора F веществом Q описывается уравнением (9.76). Рассчитываем из экспериментальных данных отношение I/I_Q , приняв $I = 100,0$:

$c_Q \cdot 10^3, \text{ М}$	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80	1,00
I/I_Q	1,25	1,50	1,99	2,50	3,00	3,98	5,00	6,02

и строим график зависимости I/I_Q от c_Q (рис. 9.55). Прямая пропорциональность между степенью тушения I/I_Q и концентрацией тушителя Q может быть использована для определения концентрации тушителя. Из рисунка 9.55 находим константу тушения: $K = 5,0 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}$. Константа тушения характеризует чувствительность определения тушителя Q.

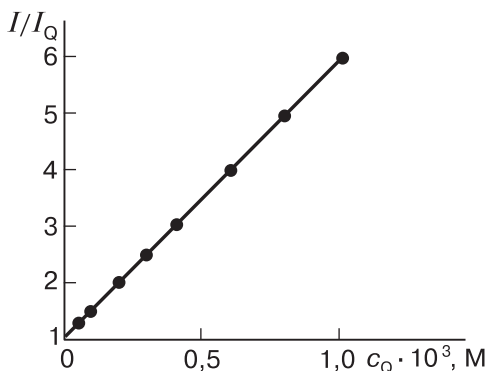


Рис. 9.55. Зависимость относительной интенсивности люминесценции от концентрации тушителя

Пример 4. Навеску урановой руды массой 0,1500 г растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили водой до 100,0 мл. Интенсивность флуоресценции раствора составила 60,0 у. е. После добавления к 20,0 мл этого раствора 5,0 мкг урана интенсивность флуоресценции увеличилась до 110,0 у. е. Рассчитайте массовую долю урана ($\omega, \%$), считая, что интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации урана, а интенсивность флуоресценции контрольного опыта эквивалентна флуоресценции 1 мкг урана. Какое количество урана (кг) содержится в 1 т руды?

Решение. Массовая доля урана равна:

$$\frac{\left(\frac{0,1500\omega}{100} + 1,0 \cdot 10^{-6} \right) \cdot \frac{20,00}{100,00}}{\left(\frac{0,1500\omega}{100} + 1,0 \cdot 10^{-6} \right) \cdot \frac{20,00}{100,00} + 5,0 \cdot 10^{-6}} = \frac{60}{110}$$

$$\omega, \% = 1,9 \cdot 10^{-2}$$

следовательно, в 1 т урановой руды содержится 0,19 кг урана.

Задачи

1. На основании данных, характеризующих зависимость интенсивности флуоресценции раствора соединения люминола с аммиачным комплексом меди и пероксидом водорода от концентрации ингибитора — флороглюцина:

$c_{\text{нг}}, \text{М}$	$I, \text{у. е.}$	$c_{\text{нг}}, \text{М}$	$I, \text{у. е.}$
0	180	$1,41 \cdot 10^{-4}$	38,5
$1,30 \cdot 10^{-5}$	143	$4,46 \cdot 10^{-4}$	20,2
$2,30 \cdot 10^{-5}$	90,4	$7,08 \cdot 10^{-4}$	14,3
$7,10 \cdot 10^{-5}$	53,3		

а) постройте график зависимости $\lg I$ от $\lg c_{\text{нг}}$ и на основании его рассмотрения получите аналитическое выражение этой зависимости в виде функции $\lg I = f(\lg c_{\text{нг}})$; б) исходя из функции $\lg I = f(\lg c_{\text{нг}})$, рассчитайте коэффициент чувствительности флуориметрического определения флороглюцина. *Ответ:* а) $\lg I = -0,55 \lg c - 0,55$; б) $d \lg I / d \lg c = -0,55$.

2. Зависимость интенсивности флуоресценции раствора триазинилстильбексона от концентрации Cr(III) характеризуется следующими данными:

$c_{\text{Cr}} \cdot 10^7, \text{М}$	0	0,4	1,2	2,3	4,4	8,3	12	16
$I, \text{у. е.}$	100	95	87	79	68	56	49	44

а) постройте график зависимости $1/I^2$ от c_{Cr} и получите аналитическое выражение этой зависимости; б) оцените коэффициент чувствительности определения хрома (мл/мкг) по тушению флуоресценции триазинилстильбексона. *Ответ:* $S = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ мл/мкг}$.

3. Для различных значений оптической плотности люминесцирующего раствора (ϵlc : от 0,001 до 2,000) рассчитайте величины относительной погрешности, обусловленной использованием вместо точной формулы (9.69) упрощенной формулы (9.70) и представьте результаты расчета в виде таблицы. По данным таблицы постройте график зависимости относительной погрешности от оптической плотности люминесцирующего раствора. При каком значении оптической плотности относительная погрешность: а) не превышает 1%; б) не превышает 5%? *Ответ:* а) $\epsilon lc \leq 0,009$; б) $\epsilon lc \leq 0,043$.

4. Интенсивность флуоресценции растворов, содержащих комплекс алюминия с салицилаль-о-аминофенолом, с учетом концентрационного тушения описывается эмпирической формулой

$$I = 100(1 - e^{-0,68c})e^{-0,13c},$$

где I — интенсивность флуоресценции, у. е.; c — концентрация алюминия, мкг/мл. Влияние концентрационного тушения в приведенной формуле учитывается множителем $e^{-0,13c}$;

а) пользуясь эмпирической формулой, постройте график зависимости I от c и определите область его линейности (т. е. область, в которой отличие сигнала от величины, рассчитанной с использованием линейного приближения, не превышает 5%); б) оцените коэффициент чувствительности определения алюминия с салицилаль-*о*-аминофенолом (мл/мкг); в) принимая, что в приведенной выше формуле член $e^{-0,13c} = 1$, постройте график зависимости I от c , пренебрегая концентрационным тушением; г) сравнивая оба графика, определите диапазон концентраций, в котором концентрационным тушением можно пренебречь (т. е. диапазон, в котором различие сигналов, рассчитанных с учетом и без учета тушения, не превосходит 5%). *Ответ:* а) $c \leq 0,1$ мкг/мл; б) $S_{\text{лин}} = 65,6$ мл/мкг, $(d_I/d_c)_{c \rightarrow 0} = 68,0$ мл/мкг; г) $c \leq 0,38$ мкг/мл.

5. В таблице представлены результаты изменения квантового выхода родамина Б с изменением его концентрации в метаноле:

$c \cdot 10^3, \text{ М}$	Φ	$c \cdot 10^3, \text{ М}$	Φ
1,00	0,971	9,0	0,498
1,50	0,966	10,0	0,453
2,00	0,970	11,0	0,400
2,50	0,974	12,0	0,352
3,00	0,969	14,0	0,279
5,00	0,807	16,0	0,219
6,00	0,728	18,0	0,178
7,00	0,641	20,0	0,140
8,00	0,558		

Какие характеристики можно получить из этих данных? *Ответ:* $c_0 = c \cdot 10^{-3}$ М; $\theta = 1,17 \cdot 10^2$ л/моль.

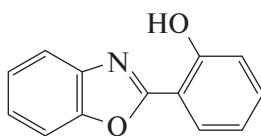
6. Ниже приведены результаты измерения интенсивности флуоресценции родамина Б в присутствии комплекса цинка $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$:

$c_{\text{род}} = 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ М}; c_{\text{KSCN}} = 0,17 \text{ М}; \text{pH } 4,50$			
$c_{\text{Zn}}, \text{ мкг/мл}$	$I, \text{ у. е.}$	$c_{\text{Zn}}, \text{ мкг/мл}$	$I, \text{ у. е.}$
0	100	1,0	32,0
0,1	82,5	1,2	28,0
0,2	71,0	1,4	25,0
0,4	54,0	1,6	22,5
0,6	44,5	1,8	20,5
0,8	37,0	2,0	19,0

Как можно интерпретировать полученные результаты? Можно ли использовать эти результаты для аналитических целей? *Ответ:* а) можно использовать для определения цинка; б) можно рассчитать константу тушения $K = 2,15 \cdot 10^3$ мл/мкг.

7. 2-(*o*-оксифенил)-бензоксазол (HL) обладает зеленой флуоресценцией, которая ослабляется в присутствии ионов Cu(II). Считая, что ослабление флуоресценции связано с образованием нефлуоресцирующего комплексного соединения, определите его состав, исходя из следующих данных:

$c_{\text{HL}} = 5,00 \text{ мкг/мл}$			
$c_{\text{Cu}}, \text{ мкг/мл}$	$I_L, \text{ у. е.}$	$c_{\text{Cu}}, \text{ мкг/мл}$	$I_L, \text{ у. е.}$
0	53,5	0,60	12,7
0,10	47,0	0,70	6,00
0,20	40,1	0,80	3,00
0,30	32,9	0,90	2,94
0,40	26,3	1,00	3,00
0,50	20,0	1,10	3,06



2-(*o*-оксифенил)-бензоксазол (HL)

Каково соотношение компонентов в комплексе меди с 2-(*o*-оксифенил)-бензоксазолом? Мол. масса: HL — 212,22; Cu — 63,5. *Ответ:* Cu : HL = 1 : 2.

8. В таблице приведены результаты измерений фосфоресценции трех растворов, содержащих вещество Q: раствора анализируемого образца и двух стандартных растворов.

$t, \text{ мс}$	$I, \text{ у. е.}$		
	$c_1 = 7 \text{ мкг/мл}$	$c_2 = 10 \text{ мкг/мл}$	$c_x, \text{ мкг/мл}$
25	72,7	109,0	81,8
50	44,1	66,1	49,6
75	26,7	40,1	30,1
100	16,2	24,3	18,2
125	9,8	14,7	11,1

Пользуясь результатами измерений, рассчитайте: а) максимальную интенсивность фосфоресценции растворов $I_{i,0}$; б) постоянную времени затухания фосфоресценции τ , считая, что интенсивность фосфоресценции вещества Q убывает во времени по экспоненциальному закону; в) концентрацию вещества Q в анализируемом образце. *Ответ:* а) I_{max} : 120,0; 179,9; 134,9; б) $\tau = 50 \text{ мс}$; в) $c = 7,8 \text{ мкг/мл}$.

9. В таблице приведены результаты измерения при длине волны λ интенсивности фосфоресценции раствора, содержащего смесь двух веществ X и Y:

t , мс	I , у. е.	t , мс	I , у. е.	t , мс	I , у. е.
0	1,796	35	1,422	70	1,288
5	1,720	40	1,395	75	1,274
10	1,652	45	1,372	80	1,261
15	1,591	50	1,352	85	1,248
20	1,538	55	1,334	90	1,236
25	1,492	60	1,318	95	1,223
30	1,454	65	1,303	100	1,211

По полученным данным: а) оцените относительные концентрации этих веществ в растворе, учитывая, что чувствительность фосфориметрического определения веществ X и Y при длине волны λ одинакова; б) определите среднее время жизни молекул X и Y в возбужденном состоянии. *Ответ:* а) $c_X : c_Y = 4,8$; б) $\tau_X = 490$ мс, $\tau_Y = 20$ мс.

10. Навеску руды массой 0,2500 г, содержащей цирконий, перевели в раствор и разбавили до 25,0 мл. Затем 2,00 мл этого раствора поместили в колбу емкостью 25,0 мл, добавили морин и измерили интенсивность флуоресценции. Она оказалась равной 35 у. е. Стандартный раствор цирконий-моринового комплекса, содержащий 2 мкг циркония в 25,0 мл, имеет флуоресценцию 70 у. е. В оба раствора ввели избыток ЭДТА, подавляющего флуоресценцию цирконий-моринового комплекса. Остаточная флуоресценция анализируемого раствора равна 3 у. е., а стандартного раствора — 4 у. е. Рассчитайте массовую долю ($\omega, \%$) циркония в руде. *Ответ:* $\omega, \% = 4,8 \cdot 10^{-3}$.

11. Две навески SiHCl_3 массой по 10,0000 г, в одну из которых ввели 0,02 мкг Ta_2O_5 , разложили HF, добавили родамин 6Ж и образовавшиеся ионные ассоциаты $[\text{BH}^+][\text{TaF}_6^-]$ проэкстрагировали бензолом. Интенсивность флуоресценции полученных экстрактов (I_x ; $I_{x+\Delta}$), а также экстракта контрольного опыта (I_0) измерили на флуориметре и получили следующие результаты (у. е.): $I_0 = 4,0$; $I_x = 16,0$; $I_{x+\Delta} = 22,0$. Рассчитайте массовую долю ($\omega, \%$) Ta_2O_5 в SiHCl_3 . *Ответ:* $\omega, \% = 4 \cdot 10^{-7}$.

12. Взяли три навески трихлорсилана массой по 5,0000 г. Первую навеску разложили HF и HCl и после добавления люмокупферона получили 50,0 мл раствора, интенсивность люминесценции которого составила 55,0 у. е. Из второй навески в результате соответствующей обработки получили 10,00 мл раствора, добавили 5,0 мкг меди, люмокупферон, а затем разбавили до 50,0 мл. Интенсивность флуоресценции раствора равна 110 у. е. Третью навеску, не содержащую следов меди, обработали так же, как и первую, и получили 50,0 мл раствора, интенсивность флуоресценции которого оказалась эквивалентной интенсивности флуоресценции 1,5 мкг меди. Рассчитайте массовую долю меди ($\omega, \%$) в трихлорсилане. *Ответ:* $\omega, \% = 7,0 \cdot 10^{-5}$.

13. Навеску диоксида кремния массой 2,0000 г разложили смесью HF и H₂SO₄, к полученному раствору добавили родамин 6Ж, бензол и экстрагировали. Измерили интенсивность флуоресценции экстракта пробы и экстрактов двух стандартных образцов. С учетом поправок на величину сигнала контрольного опыта получили следующие результаты:

	$m\text{Ta}_2\text{O}_5$, мкг	I , у. е.
Анализируемый образец	x	14
Стандартный образец 1	0,1	8
Стандартный образец 2	0,3	24

Рассчитайте массовую долю ($\omega, \%$) оксида тантала в диоксиде кремния. *Ответ:* $\omega, \% = 8,8 \cdot 10^{-6}$.

14. При флуориметрическом определении пенициллина в моче его предварительно экстрагируют хлороформом. К экстракту добавляют смесь бензола, ацетона, уксусной кислоты и производного акридина. Последний образует с пенициллином продукт конденсации, который реэкстрагируют подкисленным водным раствором. Реэкстракт обладает интенсивной желтой флуоресценцией. При анализе указанным способом двух проб мочи ($V_a = 10,00$ мл) с добавками 1,00 и 2,00 мкг пенициллина измеренные значения интенсивности флуоресценции составили 59,5 и 77,5 у. е. соответственно. Рассчитайте концентрацию пенициллина (мкг/мл) в пробе мочи, если контрольная проба дает сигнал 9,5 у. е. *Ответ:* $c = 0,18$ мкг/мл.

15. Для флуориметрического определения меди люмогаллионом использовали стандартный раствор меди с концентрацией 1,0 мкг/мл. Различные объемы этого раствора после обработки раствором люмогаллиона разбавили водой до 100,0 мл и затем измерили интенсивность их флуоресценции. Получили следующие результаты:

$V_{\text{стр-р}}$, мл	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	13,0
I , у. е.	12,1	26,2	40,9	55,3	70,5	83,5	97,1

Навеску металла массой 1,0000 г, содержащего следы меди, растворили в кислоте и разбавили раствор в мерной колбе емкостью 100,0 мл. Из 5,00 мл этого раствора получили 50,0 мл раствора, интенсивность флуоресценции которого составила 80,5 у. е. Рассчитайте массовую долю меди в металле ($\omega, \%$). *Ответ:* $\omega, \% = 0,64 \pm 0,02$.

16. Рассчитайте минимальную массовую долю циркония ($\omega, \%$), которую можно определить в трихлорсилане флуориметрическим методом, пользуясь следующими данными. Из пробы трихлорсилана объемом 7,50 мл ($\rho = 1,344$ г/см³) после соответствующей обработки получают 2,50 мл анализируемого раствора. В пробирку с анализируемым раствором добавляют 0,5 мл спиртового раствора морина и через 15 мин из-

меряют интенсивность флуоресценции комплекса циркония с морином. Минимальная величина аналитического сигнала, регистрируемого флуориметром, составляет 5 у. е. Максимальная величина аналитического сигнала, регистрируемого флуориметром, равна 100 у. е. и соответствует концентрации циркония 0,05 мкг/мл. Аналитический сигнал контрольного опыта составляет 5 у. е. *Ответ:* $\omega_{\min, \%} = 8 \cdot 10^{-8}$.

Вопросы

1. Какая функциональная зависимость лежит в основе люминесцентного анализа?
2. Объясните, почему градуировочный график при флуориметрических определениях линеен только в ограниченной области концентраций?
3. Почему люминесцентный метод анализа более чувствительный, чем спектрофотометрический в УФ- и видимой областях? Чем объясняется более высокая селективность люминесцентного метода анализа по сравнению с спектрофотометрическим в УФ- и видимой областях?
4. Как добиться повышения чувствительности флуориметрических определений?
5. Дайте определение следующих терминов: экранирующий эффект, эффект реабсорбции, эффект внутреннего фильтра.
6. Что понимают под термином тушение люминесценции? Какие виды тушения существуют?
7. Как влияет охлаждение раствора на величину квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции?
8. Тионин в разбавленных водных растворах существует в мономерной форме, а в концентрированных растворах димеризуется: $2R^+Cl^- \rightleftharpoons (R^+Cl^-)_2$. Укажите, как будет влиять повышение температуры на квантовый выход люминесценции: а) разбавленного раствора тионина; б) концентрированного раствора тионина.
9. Почему люминесценцию следует возбуждать при длине волны, отвечающей максимуму поглощения люминофора?
10. По каким признакам можно установить механизм тушения люминесценции посторонними веществами?
11. Как меняется интенсивность флуоресценции вследствие эффекта экранирования? Приведите аналитическое выражение этой зависимости.

12. Независимо от характера взаимодействия тушителя Q с молекулами люминофора отношение квантовых выходов люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя связано с концентрацией тушителя соотношением:

$$\varphi/\varphi_K = 1 + K[Q]$$

Каков физический смысл константы тушения K : а) в случае химического тушения; б) в случае физического тушения?

13. Какая часть спектра флуоресценции (коротковолновая или длинноволновая) подвергается наибольшему искажению вследствие реабсорбции, вызванной молекулами самого люминофора? Ответ иллюстрируйте графически.
14. На рисунке 9.56 приведена зависимость интенсивности флуоресценции фенола от его концентрации. Объясните качественно ход приведенной зависимости.

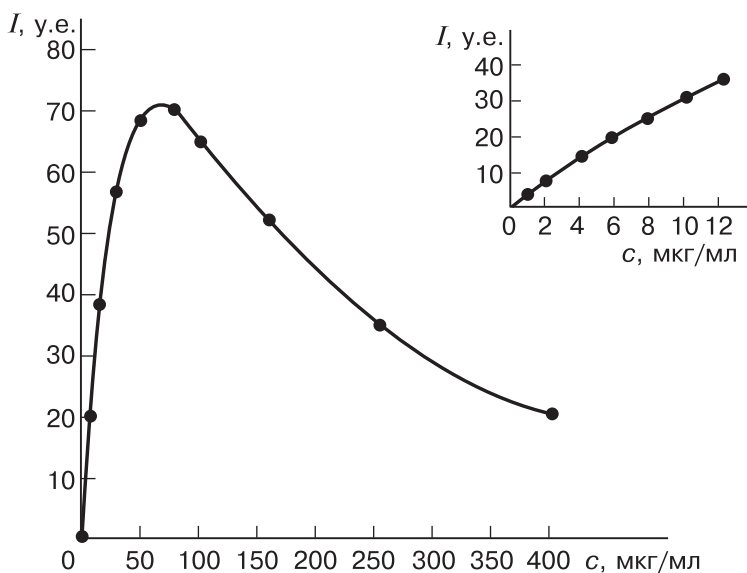


Рис. 9.56. Зависимость интенсивности флуоресценции фенола от концентрации ($\lambda_{\text{фл}} = 330$ нм; $\lambda_{\text{возб}} = 296$ нм; pH 6,50) (верхний рисунок — увеличенное изображение начального участка нижнего рисунка)

15. Чем обусловлено снижение интенсивности люминесценции роданиновых красителей в концентрированных растворах?
16. Для получения спектров фосфоресценции применяют органические растворители, стеклующиеся при низких температурах. Каким требованиям должны удовлетворять эти растворители?

17. Чем объяснить, что диапазон линейности градуировочного графика в методе фосфориметрии значительно шире, чем в методе флуориметрии?
18. Какие способы иммобилизации молекул люминофора используют для получения спектров фосфоресценции?
19. Почему при проведении люминесцентного анализа предъявляются повышенные требования к чистоте реактивов и посуды?
20. Приведите формулы 5–6 наиболее часто применяемых люминесцентных реагентов для флуориметрических определений. Для определения каких элементов указанные реагенты могут быть использованы?
21. На рисунке 9.57 представлено влияние концентрации растворов веществ на величину их относительного квантового выхода. Какие выводы можно сделать из этих зависимостей?

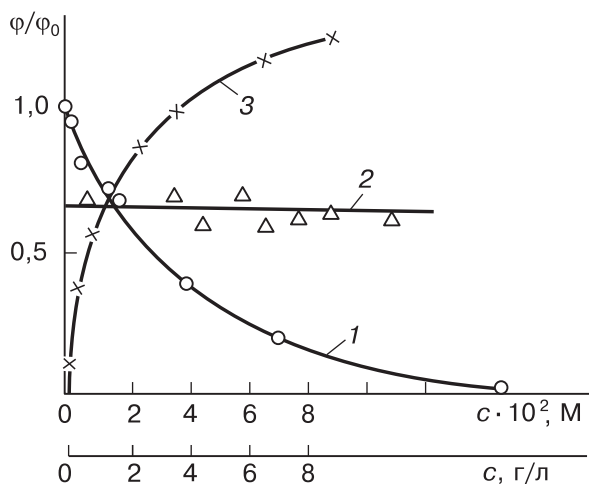


Рис. 9.57. Влияние концентрации растворов на величину относительного квантового выхода: 1 — аммонийной соли флуоресцеина в сахарном леденце; 2 — антрацена в этаноле; 3 — 3,3-диэтилтиацианина в воде. Нижняя шкала относится к кривой 3

22. На рисунке 9.58 представлено изменение относительного квантового выхода люминесценции флуоресцеина (а) и хининсульфата (б) от концентрации посторонних веществ в растворе. Какие выводы можно сделать из рисунка?
23. На рисунке 9.59 приведены спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) антрацена и фенантрена. Предложите способы определения антрацена и фенантрена в их смеси флуориметрическим методом.

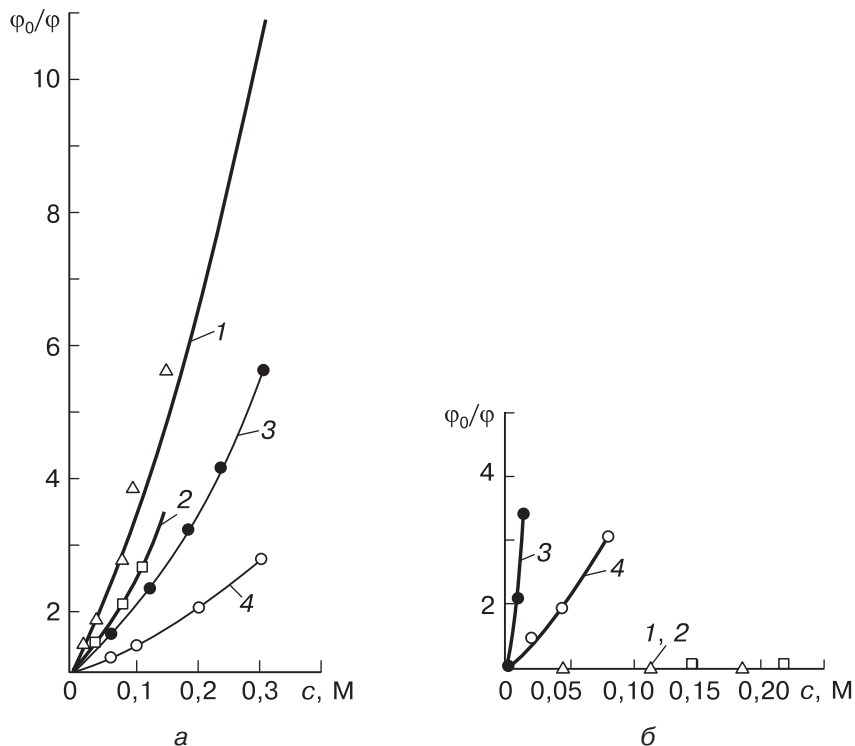


Рис. 9.58. Изменение относительного квантового выхода флуоресценции флуоресцеина (а) и хининсульфата (б) от концентрации посторонних веществ: 1 — анилина; 2 — гидрохинона; 3 — иодида калия; 4 — гваякола

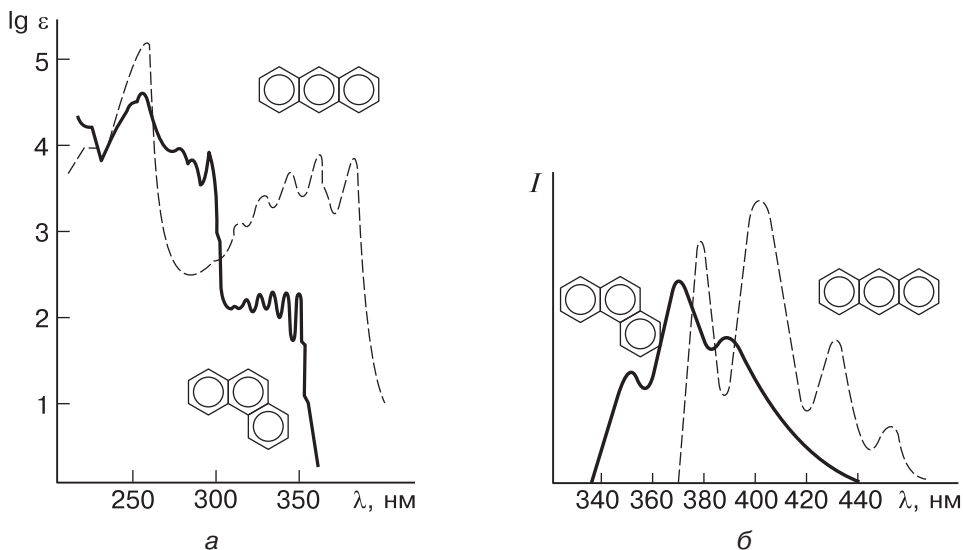


Рис. 9.59. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) антрацена и фенантрена

9.4. Приборы для оптического спектрального анализа

9.4.1. Спектральные приборы и их характеристики

Для проведения анализа по спектрам испускания и поглощения применяют спектральные приборы, осуществляющие селекцию монохроматических составляющих из излучения источника.

Наиболее распространены спектральные приборы с пространственной селекцией частот (длин волн) — дисперсионные спектральные приборы (рис. 9.60). Излучение от источника фокусируется на входную щель 1 спектрального прибора. Коллиматорный объектив 2, в фокальной плоскости которого расположена входная щель, формирует параллельный пучок лучей и направляет его на диспергирующее устройство 3 (призму, дифракционную решетку). Камерный объектив 4 фокусирует параллельные монохроматические пучки лучей и создает в фокальной плоскости последовательный ряд монохроматических изображений входной щели — спектр. Выходная щель 5, расположенная в фокальной плоскости камерного объектива, вырезает из спектра определенный интервал частот (длин волн). Такой прибор называется монохроматором. Для регистрации спектра, формируемого в фокальной плоскости монохроматора, необходимо переместить его относительно выходной щели или сканировать. В монохроматоре спектр часто сканируют поворотом диспергирующего элемента.

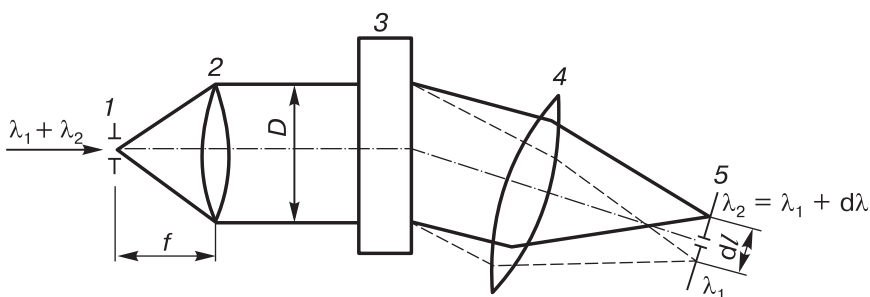


Рис. 9.60. Принципиальная схема спектрального прибора: 1 — входная щель; 2 — коллиматорный объектив (D — диаметр; f — фокусное расстояние); 3 — диспергирующее устройство; 4 — камерный объектив; 5 — выходная щель

При наличии в фокальной плоскости элемента не одной, а нескольких выходных щелей прибор называют полихроматором. Другим типом полихроматора является спектрограф. В нем отсутствует выходная щель, а вместо нее в фокальной плоскости помещается фотопластинка, обеспечивающая непрерывную регистрацию одновременно всех участков спектра.

В настоящее время большинство спектральных приборов построено по автоколлимационной схеме, что делает их более компактными (рис. 9.61). Каждый дисперсионный спектральный прибор обладает набором параметров, с помощью которых можно сравнить их возможности и класс. Такими параметрами являются: спектральный диапазон работы, дисперсия, спектральная полоса пропускания, разрешающая способность и светосила.

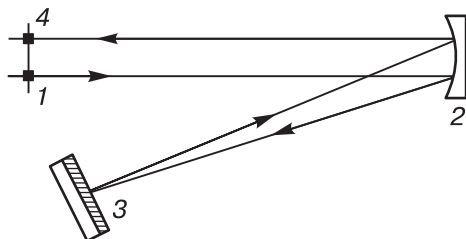


Рис. 9.61. Автоколлимационная схема монохроматора с дифракционной решеткой: 1 — входная щель; 2 — зеркальный объектив; 3 — дифракционная решетка; 4 — выходная щель

Спектральный диапазон работы определяется прозрачностью оптических материалов объективов и призм и областью работы дифракционной решетки.

Обратная линейная дисперсия D^{-1} характеризует величину спектрального интервала $d\lambda$ (нм), приходящегося на определенный линейный интервал dl (мм) в фокальной плоскости камерного объектива (см. рис. 9.60):

$$D^{-1} = d\lambda/dl \quad (9.77)$$

В УФ- и видимой областях обратную линейную дисперсию выражают в нм/мм, а в ИК-области — в $\text{см}^{-1}/\text{мм}$.

У призмённых спектральных приборов обратная линейная дисперсия тем меньше, чем больше:

- число (или кратность прохождения) призм;
- преломляющий угол призмы;
- показатель преломления материала призмы;
- дисперсия материала призмы, которая характеризует изменение показателя преломления призмы с длиной волны;
- фокусное расстояние камерного объектива.

У дифракционных спектральных приборов обратная линейная дисперсия равна:

$$D^{-1} = d \cos \varphi / (kf), \quad (9.78)$$

где d — постоянная решетки (расстояние между штрихами); φ — угол дифракции; k — порядок спектра; f — фокусное расстояние камерного объектива.

Обратная линейная дисперсия определяет размеры спектра: чем она меньше, тем сильнее растянут спектр. В УФ- и видимой областях спектра обратная линейная дисперсия призматических спектральных приборов с увеличением длины волны растет, а в ИК-области спектра — уменьшается. У дифракционных спектральных приборов величина D^{-1} не зависит от длины волны.

Полоса пропускания спектрального прибора $\Delta\lambda_S$ определяет интервал длин волн излучения, выделяемый выходной щелью монохроматора, когда его входная щель освещается немонохроматическим источником излучения. Значения $\Delta\lambda_S$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta\lambda_S = D^{-1}\omega, \quad (9.79)$$

где ω — ширина (мм) входной или выходной щели, если они равны, и ширина наибольшей из щелей, если они не одинаковы.

Знания величины D^{-1} недостаточно, чтобы ответить на вопрос, будут ли две спектральные линии разрешены, то есть наблюдаться отдельно.

Разрешающую способность спектрального прибора R оценивают отношением:

$$R = \lambda/d\lambda, \quad (9.80)$$

где $d\lambda$ — минимальный спектральный интервал между ближайшими монохроматическими линиями λ_1 и $\lambda_2 = \lambda_1 + d\lambda$ равной интенсивности, которые прибор еще разделяет; $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$. Чем больше величина R , тем более подробной выглядит картина спектра.

Разрешающая способность призмы может быть представлена через ее геометрические размеры:

$$R = mt \frac{dn}{dx}, \quad (9.81)$$

где m — число призм или прохождений призмы; t — ширина основания призмы; dn/dx — дисперсия материала призмы.

Разрешающая способность дифракционной решетки равна:

$$R = kN, \quad (9.82)$$

где k — порядок спектра; N — общее число штрихов.

Светосила характеризует способность собирать и пропускать излучение. Она определяется:

- относительным отверстием камерного объектива D/f ;
- пропусканием спектрального прибора (отношение мощности монохроматического потока, прошедшего через прибор, к мощности падающего на входную щель монохроматического потока).

Светосила спектрального прибора тем выше, чем короче фокусное расстояние и больше диаметр коллиматорного объектива, а также чем меньше число оптических элементов (объективы, зеркала, призмы, диф-

рационные решетки), на которых происходят потери излучения за счет поглощения, отражения и рассеяния.

В бездисперсионных спектральных приборах селекция излучения осуществляется с помощью полосовых светофильтров. Каждый такой светофильтр характеризуется определенной кривой пропускания. Основными параметрами этой кривой являются: длина волны максимального пропускания λ_{\max} , ширина полосы пропускания $\Delta\lambda$, величина максимального пропускания T_{\max} (рис. 9.62). По принципу действия полосовые светофильтры делятся на абсорбционные и интерференционные.

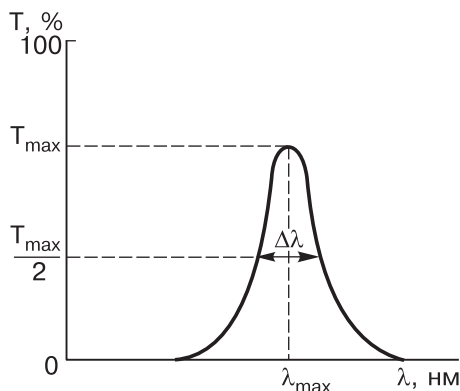


Рис. 9.62. Спектральные характеристики полосового светофильтра

К бездисперсионным спектральным приборам относится интерферометр Майкельсона. Он позволяет зарегистрировать интерферограмму, содержащую информацию обо всех монохроматических компонентах, испускаемых источником. С помощью выполняемого ЭВМ Фурье-преобразования зарегистрированной интерферограммы получают результирующий спектр. Интерферометр характеризуется высокой разрешающей способностью и большой светосилой. Это делает его перспективным для регистрации малоинтенсивных спектров. Интерферометр Майкельсона используется преимущественно для регистрации спектров в ИК-области.

9.4.2. Нагретые тела как источники излучения

Любое вещество с температурой, отличной от 0 К, испускает электромагнитное излучение в результате теплового движения электронов. Закон Планка описывает мощность излучения идеализированного источника — абсолютно черного тела как функцию температуры T и длины волны λ . Согласно этому закону мощность излучения в диапазоне длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$, испускаемого абсолютно черным телом с площади S , равна:

$$d\Phi_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{S}{e^{hc/k\lambda T} - 1} d\lambda, \quad (9.83)$$

где $d\Phi_\lambda$ — мощность излучения в интервале длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$; h — постоянная Планка; c — скорость света; k — постоянная Больцмана.

Таким образом, с повышением температуры мощность излучения возрастает, а ее максимум сдвигается в коротковолновую область спектра.

Положение максимума мощности излучения можно определить из выражения (9.83), приравняв нулю первую производную. В результате преобразований получим выражение (закон смещения Вина):

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{4,96} \frac{hc}{kT}, \quad (9.84)$$

где λ_{\max} — длина волны, при которой мощность излучения максимальна. После подстановки численных значений выражение (9.84) приобретает следующий вид:

$$\lambda_{\max} = \frac{2,8978 \cdot 10^6}{T}, \text{ нм} \quad (9.85)$$

Абсолютно черное тело испускает излучение видимого и ИК спектральных диапазонов. Для получения УФ-излучения абсолютно черное тело должно иметь очень высокую температуру, что делает его непригодным для этой цели. Реальные вещества излучают значительно слабее, чем абсолютно черное тело.

9.4.3. Измерение длин волн спектральных линий

В процессе качественного спектрального анализа встает задача измерения длин волн спектральных линий анализируемого образца по линиям реперного спектра с целью их последующей идентификации. Реперным обычно служит спектр железа. В нем характерные группы линий равномерно расположены по всему спектральному диапазону и хорошо изучены. При фотографической регистрации спектр железа фотографируют одновременно со спектром анализируемого образца. Если линия неизвестного элемента λ_x находится между известными линиями железа λ_1 и λ_2 , то:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{l_1}{l_1 + l_2}, \quad (9.86)$$

где l_1 и l_2 — расстояния от линии λ_x до линий λ_1 и λ_2 .

Расстояния между линиями можно измерить с помощью измерительного микроскопа, спектропроектора или компаратора. Погрешность измерения расстояния между линиями с помощью измерительного микроскопа МИР-12 составляет $\pm 0,005$ мм. Компараторы позволяют проводить измерения с большей точностью.

Пример 1. Вычислите расстояние между линиями железа $\lambda_1 = 304,266$ нм и $\lambda_2 = 304,508$ нм в фокальной плоскости спектрографа, если обратная линейная дисперсия $D^{-1} = 0,38$ нм/мм.

Решение. $\Delta l = \Delta\lambda / D^{-1} = (304,508 - 304,266) / 0,38 = 0,64$ мм

Пример 2. В спектре пробы между линиями $\lambda_1 = 640,803$ нм и $\lambda_2 = 641,166$ нм наблюдается еще одна линия. Вычислите длину волны этой линии, если на экране спектропроектора она удалена от первой линии на 7,0 мм, а от второй — на 1,5 мм.

Решение. По формуле (9.86) находим:

$$\lambda_x = 640,803 + \left(\frac{641,166 - 640,803}{7,0 + 1,5} \right) \cdot 7,0 = 641,102 \text{ нм}$$

Пример 3. Определите максимально допустимую ширину входной (ω_s) и выходной (ω_e) щелей квантометра, позволяющую избежать наложения линий серебра ($\lambda_{\text{Ag}} = 328,068$ нм) и меди ($\lambda_{\text{Cu}} = 327,396$ нм), если линейная дисперсия квантометра $D^{-1} = 1,3$ нм/мм, а линейное увеличение квантометра $m = 1,4$.

Решение.

$$\omega_e = \frac{\lambda_{\text{Ag}} - \lambda_{\text{Cu}}}{D^{-1}} = \frac{328,068 - 327,396}{1,3} = 0,52 \text{ мм}$$

$$\omega_s = \frac{\omega_e}{m} = \frac{0,52}{1,4} = 0,37 \text{ мм}$$

Пример 4. Обратная линейная дисперсия универсального монохроматора МУМ $D^{-1} = 3,5$ нм/мм. Какова полоса пропускания монохроматора $\Delta\lambda_s$, если ширина входной и выходной щелей одинакова и равна 1 мм?

Решение. Воспользовавшись формулой (9.79), находим:

$$\Delta\lambda_s = D^{-1}\omega = 3,5 \cdot 1 = 3,5 \text{ нм}$$

Задачи

1. Предположим, что источник излучения близок к абсолютно черному телу. Вычислите: длину волны с максимальной энергией, если рабочая температура источника равна: 1000 К, 2000 К, 3000 К. *Ответ:* λ_{max} : 2898 нм, 1449 нм, 966 нм.

2. Спектрограф снабжен двумя сменными камерами с фокусными расстояниями 120 и 270 мм. Во сколько раз изменится линейная дисперсия спектрографа при замене первой камеры на вторую? *Ответ:* увеличится в 2,25 раза.

3. Вычислите расстояние между линиями основы ($\lambda_{\text{осн}}$) и определяемой примеси ($\lambda_{\text{пр}}$) в фокальной плоскости спектрографа, если обратная линейная дисперсия прибора $D^{-1} = 0,4$ нм/мм, а длины волн линий $\lambda_{\text{осн}} = 520,23$ нм, $\lambda_{\text{пр}} = 520,84$ нм соответственно. *Ответ:* $l = 1,53$ мм.

4. Длины волн D -линий в эмиссионном спектре натрия равны 588,995 и 589,592 нм соответственно. Какую длину должна иметь дифракционная решетка 600 штр/мм, чтобы разрешить эти линии в спектре первого порядка? *Ответ:* $L = 1,65$ мм.

5. Определите расстояние между линиями $\lambda_1 = 425,077$ нм и $\lambda_2 = 425,433$ нм в фокальной плоскости спектрографа ДФС-8, если его обратная линейная дисперсия с решеткой 1200 штр/мм $D^{-1} = 0,3$ нм/мм. *Ответ:* $l = 1,19$ мм.

6. Энергия возбуждения резонансных линий атомов лития и калия 3,836 и 3,854 эВ соответственно. Какую обратную линейную дисперсию должен иметь спектральный прибор, чтобы расстояние между линиями было не менее 0,50 мм? *Ответ:* $D^{-1} \leq 3$ нм/мм.

7. В эмиссионном спектре анализируемой пробы, зарегистрированном на фотопластинке, между линиями железа $\lambda_1 = 304,266$ нм и $\lambda_2 = 304,508$ нм имеется еще одна линия λ_x , удаленная от первой линии железа на 1,5 мм, а от второй — на 2,5 мм. Рассчитайте длину волны λ_x этой линии и обратную линейную дисперсию спектрографа. *Ответ:* $\lambda_x = 304,357$ нм, $D^{-1} = 0,0605$ нм/мм.

8. Расстояние между двумя спектральными линиями железа 307,57 нм и 308,37 нм равно 10,50 мм. Расстояние от первой линии до линии определяемого элемента (в сторону второй линии) составляет 8,40 мм. Рассчитайте длину волны этого элемента и дисперсию спектрального прибора при этой длине волны. *Ответ:* $\lambda_x = 308,21$ нм, $D^{-1} = 0,0706$ нм/мм.

9. В спектре пробы между линиями $\lambda_1 = 402,187$ нм и $\lambda_2 = 402,474$ нм имеется еще одна линия λ_x . Вычислите длину волны этой линии, если на экране спектропроектора она удалена от первой линии на 7,0 мм, а от второй — на 5,5 мм. *Ответ:* $\lambda_x = 402,348$ нм.

10. Определите максимально допустимую ширину входной и выходной щелей квантометра, позволяющую избежать наложения линий $\lambda_1 = 231,096$ нм и $\lambda_2 = 231,147$ нм, если обратная линейная дисперсия прибора $D^{-1} = 0,27$ нм/мм, а его увеличение $m = 1,9$. *Ответ:* $\omega_e = 0,19$ мм, $\omega_s = 0,19$ мм.

11. Определите максимально допустимую ширину входной и выходной щелей квантометра, позволяющую избежать наложения линий

$\lambda_1 = 404,598$ нм и $\lambda_2 = 404,763$ нм, если линейное увеличение квантометра $m = 1,3$, а обратная линейная дисперсия прибора $D^{-1} = 0,63$ нм/мм. Ответ: $\omega_s = 0,20$ мм, $\omega_e = 0,26$ мм.

12. Автоколлимационный монохроматор однолучевого спектрофотометра имеет обратную линейную дисперсию:

λ , нм	200	400	750
D^{-1} , нм/мм	1,02	12,8	68,5

Рассчитайте полосу пропускания монохроматора при указанных длинах волн для ширины щели 0,30 мм. Какой диспергирующий элемент используется в этом монохроматоре: призма или дифракционная решетка? Ответ: $\Delta\lambda_s$: 0,31 нм, 3,8 нм, 20,6 нм.

13. Оцените порядок величины разрешающей силы монохроматора, способного к разрешению спектральных линий, расположенных друг от друга на расстоянии 1 нм в области 400 нм. Ответ: $R = 400$.

Вопросы

1. Каково назначение спектральных приборов? Какую аналитическую информацию о веществе можно получить с помощью спектрального прибора? С какими спектральными приборами вам приходилось иметь дело? Для решения каких задач вы их использовали?
2. Приведите принципиальную схему спектрального прибора. Охарактеризуйте назначение его основных частей.
3. Какие типы классификации спектральных приборов возможны: а) по методу разложения исследуемого излучения в спектр; б) по способу регистрации спектра; в) по виду (спектрального) анализа; г) по типу оптической части; д) по рабочему спектральному диапазону?
4. Перечислите основные способы монохроматизации.
5. Дайте сравнительную характеристику абсорбционных и интерференционных светофильтров.
6. Дайте сравнительную характеристику призмы и дифракционной решетки как диспергирующих элементов.
7. Какой диспергирующий элемент используется в спектрофотометре?
8. Приведите принципиальную оптическую схему монохроматора и полихроматора.
9. Приведите принципиальные оптические схемы автоколлимационных монохроматоров с призмой и дифракционной решеткой. В чем преимущество автоколлимационных схем?

10. Как можно классифицировать спектрофотометры и фотометры:
а) по числу каналов в фотометрической части (кюветном отделении);
б) по способу измерения?
11. В чем отличие спектрометров от спектрофотометров? Каково их назначение?
12. В чем отличие: а) монохроматора от спектрофотометра; б) спектрографа от спектрометра?
13. Какие оптические материалы используют для работы в: а) УФ-области спектра; б) видимой области спектра; в) ИК-области спектра?
14. Кварц прозрачен в УФ-, видимой и ИК-областях спектра (175 нм — 3,5 мкм). Однако призмённые спектрофотометры с кварцевой оптикой менее пригодны для работы в области выше $\lambda = 600$ нм, чем призмённые стеклянные спектрофотометры. Чем это объяснить?
15. Какие приемники излучения используют для работы в: а) УФ-области спектра; б) видимой области спектра; в) ИК-области спектра?
16. Перечислите основные характеристики спектрального прибора и дайте их толкование. Ответ иллюстрируйте формулами.
17. Какими основными параметрами определяется линейная дисперсия:
а) призмённого спектрального прибора; б) дифракционного спектрального прибора?
18. На рисунке 9.63 приведены три микрофотограммы линии рения $\lambda = 645,188$ нм, зарегистрированной спектрографом. Условия регистрации были следующие:
— решетка 600 штр/мм; I порядок, $D = 0,44$ нм/мм;
— решетка 600 штр/мм; II порядок, $D = 0,24$ нм/мм;
— решетка 1200 штр/мм; II порядок, $D = 0,1$ нм/мм.
Какая микрофотограмма какому режиму регистрации соответствует?
19. Какими основными параметрами определяется разрешающая способность: а) призмённого спектрального прибора; б) дифракционного спектрального прибора?
20. На рисунке 9.64 представлен контур двух близких спектральных линий λ_1 и λ_2 , полученный на двух спектральных приборах. Что можно сказать о дисперсии и разрешающей способности этих приборов?
21. На рисунке 9.65 представлен контур двух близких спектральных линий λ_1 и λ_2 , полученный на двух спектральных приборах. Что можно сказать о дисперсии и разрешающей способности этих приборов?
22. Объясните роль светосилы монохроматора в спектральном анализе. Какие параметры прибора определяют его светосилу?

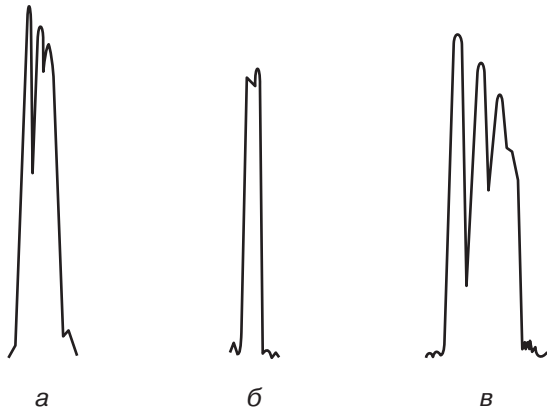


Рис. 9.63. Микрофотограммы линии рения $\lambda = 645,188 \text{ нм}$, зарегистрированной спектрографом ДФС-3 в различных условиях

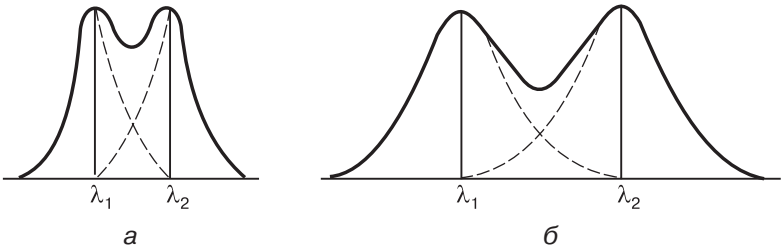


Рис. 9.64. Контур двух близких спектральных линий λ_1 и λ_2 , полученный на двух спектральных приборах

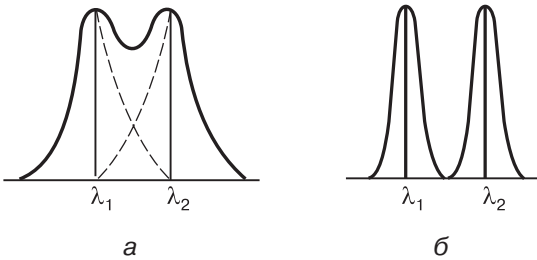


Рис. 9.65. Контур двух близких спектральных линий λ_1 и λ_2 , полученный на двух спектральных приборах

- 23. Как изменится обратная линейная дисперсия автоколлимационного спектрального прибора, если фокусное расстояние объектива увеличится в два раза?
- 24. В призмённом монохроматоре, построенном по автоколлимационной схеме, излучение дважды проходит через призму. Как изменится

дисперсия и разрешающая способность монохроматора, если число призм увеличится до двух?

25. Как изменится разрешающая способность дифракционного спектрального прибора, если дифракционную решетку установить так, чтобы она работала во II порядке, а не в I порядке?
26. В каком виде получают аналитический сигнал в: а) пламенном фотометре; б) фотоэлектроколориметре?
27. Что называется модуляцией сигнала? Почему она широко используется в спектральных приборах? Какие способы модуляции сигнала существуют?
28. В чем заключается процедура сканирования спектра?
29. Перечислите типы полосовых светофильтров.
30. Какие устройства могут служить приемниками оптического излучения?
31. Перечислите одноэлементные и многоэлементные приемники оптического излучения.
32. Перечислите основные достоинства и недостатки фотографической регистрации эмиссионных спектров.
33. Назовите источники непрерывного спектра в: а) УФ-области; б) видимой области; в) ИК-области.
34. Почему нагретые тела не могут быть использованы в качестве источников непрерывного излучения для УФ-области?
35. Укажите типичные источники излучения, в которых излучателем является нагретое тело.
36. На основании каких законов можно по температуре излучателя рассчитать положение максимума излучения теплового источника?
37. В каких спектральных областях используют тепловые источники излучения?
38. Назовите известные вам газоразрядные источники излучения.
39. В каких методах анализа применяют лампы с полым катодом?
40. В каких методах анализа используют пламя?
41. Как будет меняться воспроизводимость и величина предела обнаружения эмиссионного спектрального анализа при переходе от дугового способа возбуждения к искровому?
42. Почему при дуговом возбуждении спектров веществ электроды разогреваются до более высокой температуры, чем при искровом возбуждении?

43. Какой спектральный прибор применяют для быстрой идентификации сплавов по маркам?
44. Приведите оптическую схему пламенного фотометра. Какой способ ввода пробы в пламя используют в серийных пламенных фотометрах?
45. Приведите принципиальную оптическую схему квантометра.
46. В методах эмиссионной спектрометрии с непламенными источниками атомизации и возбуждения (дуга, искра) интенсивность характеристического излучения атомов измеряется путем накопления сигнала (интегрирования) в течение некоторого промежутка времени. С другой стороны, в методе пламенной эмиссионной спектрометрии берутся мгновенные значения сигнала. Почему необходимо интегрирование сигнала в случае непламенных источников атомизации и возбуждения?
47. Какие процессы протекают при облучении светом фотопластинки? Напишите соответствующие уравнения реакций.
48. Приведите блок-схему установки для бездисперсионной атомно-флуоресцентной спектрометрии.
49. Какие источники излучения используют в атомно-абсорбционных спектрофотометрах? Опишите их конструкцию.
50. Какие способы атомизации используют в серийных атомно-абсорбционных спектрометрах? Какой способ атомизации является наиболее экономичным?
51. Изменится ли и как величина сигнала, регистрируемого атомно-абсорбционным спектрофотометром, изображенным на рисунке 9.66, если диск прерывателя поместить между щелевой горелкой и монохроматором? Ответ мотивируйте.

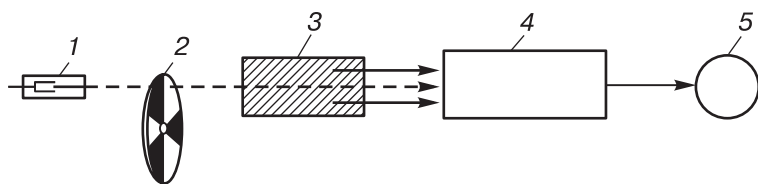


Рис. 9.66. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра: 1 — лампа с полым катодом; 2 — прерыватель; 3 — атомный пар; 4 — монохроматор; 5 — ФЭУ

52. Почему в атомно-абсорбционной спектрометрии обычно используют щелевые горелки, а в пламенно-эмиссионной и атомно-флуоресцентной спектрометрии — горелки Бунзена? Ответ обоснуйте.

53. Для каких целей используют и в какой области спектра работают следующие спектральные приборы: а) стилоскоп; б) спектрограф; в) пламенный атомно-абсорбционный спектрофотометр; г) пламенный фотометр?
54. Какие приборы можно использовать для измерения спектров поглощения в: а) УФ-области; б) видимой области; в) ИК-области?
55. Приведите принципиальную оптическую схему: а) однолучевого одноволнового фотометра; б) двухлучевого одноволнового фотометра с одним и двумя фотоприемниками.
56. Приведите принципиальную оптическую схему двухлучевого двухволнового фотометра с двумя фотоприемниками.
57. В какой области спектра целесообразно использовать спектрофотометры с кварцевой оптикой? Укажите, в каких приборах используется кварцевая оптика, а в каких — стеклянная?
58. Какие источники излучения используют в фотометрических приборах?
59. Почему в спектрофотометрах для УФ- и видимой областей спектра кюветное отделение обычно размещают между монохроматором и фотоприемником, а в инфракрасных спектрофотометрах кюветное отделение размещают между источником излучения и монохроматором?
60. Оптическую плотность растворов измеряют в кюветах одинаковой толщины на фотометре и спектрофотометре. В каких случаях результаты измерений будут отличаться друг от друга?
61. Как будет меняться контур полосы поглощения, регистрируемой спектрофотометром, в зависимости от: а) полосы пропускания монохроматора; б) скорости сканирования?
62. В спектре MnO_4^- наблюдаются три полосы поглощения: 225 ($\epsilon > 3 \cdot 10^3$), 310 ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^3$) и 528 нм ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^3$). Какие фотометрические приборы следует использовать для измерения поглощения при каждой из трех длин волн?
63. Чем определяется выбор фотометрического прибора и длины кюветы при измерении поглощения исследуемого образца?
64. Как проверяется градуировка шкалы длин волн (волновых чисел) спектрофотометров: а) УФ-области; б) видимой области; в) ИК-области?
65. Как проверяются шкалы оптических плотностей (пропускания) спектрофотометров?

66. Какую комбинацию светофильтра и фотоэлемента (рис. 9.67) следует выбрать для фотометрирования раствора вещества с максимумом поглощения $\lambda = 550$ нм?

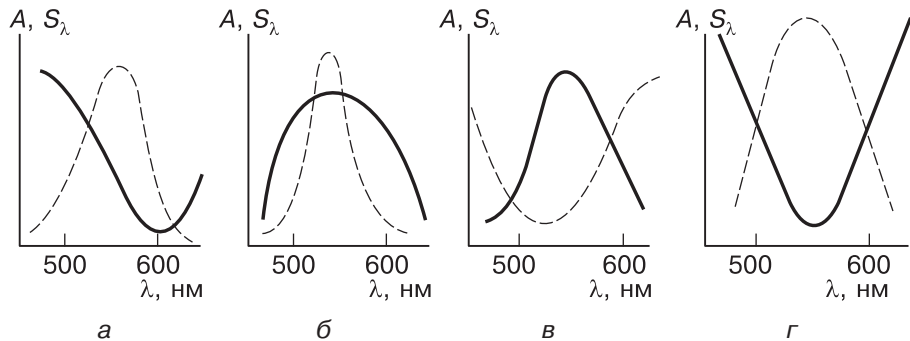


Рис. 9.67. Спектральная характеристика фотоэлемента (—) и светофильтра (----)

67. На рисунке 9.68 приведены спектры поглощения хлорида празеодима, полученные на спектрофотометре при различной ширине щели монохроматора, выделяющей полосы пропускания $\Delta\lambda$: 0,24; 0,48 и 3,40 нм. Какая спектральная кривая отвечает какой полосе пропускания монохроматора?

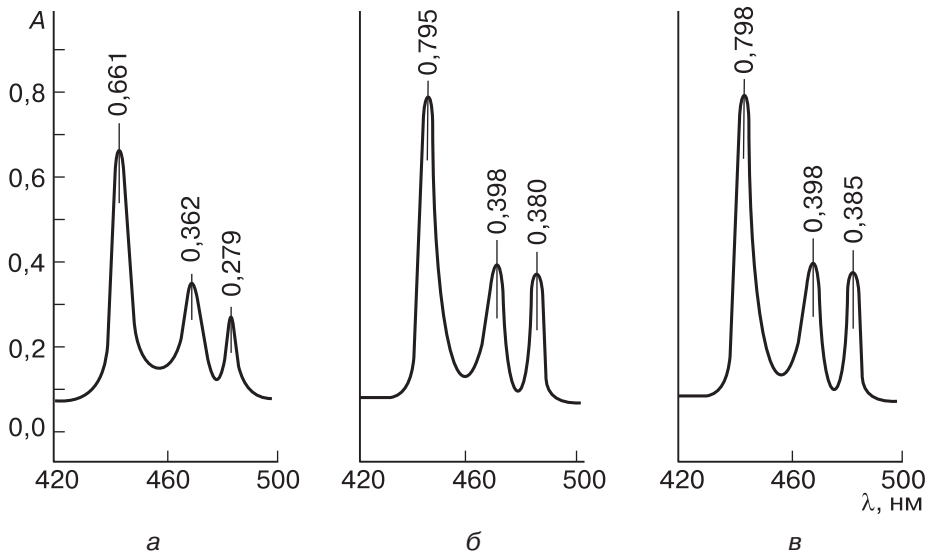


Рис. 9.68. Спектр поглощения раствора хлорида празеодима, зарегистрированный при различных полосах пропускания монохроматора

68. Уровень рассеянного излучения у спектрофотометра UV 2100S фирмы Shimadzu составляет $\leq 0,05\%$ при $\lambda = 220$ нм. Уровень рассеянного излучения у спектрофотометра UV 3100S фирмы Shimadzu составляет $\leq 0,0001\%$ при $\lambda = 220$ нм. Какой из этих спектрофотометров имеет двойной монохроматор, а какой — простой?
69. Перечислите основные узлы люминесцентного прибора.
70. Приведите блок-схему флуориметра.
71. Приведите схему спектрофлуориметра. Каков режим работы монохроматоров в случае регистрации спектров возбуждения и флуоресценции?
72. Поясните понятие «скрещенные светофильтры».
73. Укажите способы размещения источника возбуждения и фотоприемника относительно кюветного отделения с пробой при регистрации спектра флуоресценции. В каких случаях целесообразно использовать каждый из указанных способов?
74. Какие источники излучения применяют для возбуждения спектров флуоресценции?
75. Чем кюветы, предназначенные для регистрации спектров поглощения, отличаются от кювет, используемых для регистрации спектров флуоресценции?

9.5. Методы рентгеновской спектроскопии

Аналитическая рентгеновская спектроскопия основана на измерении величины испускания или поглощения характеристического рентгеновского излучения атомами анализируемого образца. Основными методами рентгеновской спектроскопии являются: электроннозондовый рентгено-спектральный микроанализ (РСМА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и рентгеноабсорбционный анализ (РАА).

Характеристическое рентгеновское излучение возникает в результате электронных переходов между внутренними (остовными) электронными уровнями атома. При этом энергия излучения равна разности энергий соответствующих электронных уровней (E_0 и E_1) и пропорциональна частоте излучения (ν):

$$E_{\text{изл}} = E_0 - E_1 = h\nu, \quad (9.87)$$

где h — постоянная Планка. Частота электромагнитного излучения обратно пропорциональна длине волны (λ):

$$\nu = c/\lambda, \quad (9.88)$$

где c — скорость света в вакууме. Положение характеристической линии в рентгеноэмиссионном спектре зависит от заряда атомного ядра (атомного номера химического элемента) и определяется *законом Мозли*:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z - \xi)^2}{h^3} \left[\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2} \right], \quad (9.89)$$

где Z — атомный номер элемента, ξ — постоянная экранирования, n_0 и n_1 — главные квантовые числа начального и конечного состояний, e — заряд электрона, m_e — масса электрона. Необходимые условия проявления характеристической линии в эмиссионном рентгеновском спектре:

$$E_{\text{возб}} > E_0 \quad (9.90)$$

$$\Delta l \neq 0, \quad (9.91)$$

где $E_{\text{возб}}$ — энергия первичного (возбуждающего) рентгеновского излучения (РФА) или кинетическая энергия пучка электронов (РСМА), Δl — изменение орбитального квантового числа при соответствующем электронном переходе в атоме.

Один из методов разложения полихроматической рентгеновской эмиссии анализируемого образца в спектр основан на физическом явлении рентгеновской дифракции, который описывается *законом Вульфа—Брэгга*:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (9.92)$$

где d — расстояние между кристаллографическими плоскостями кристалл-анализатора («постоянная решетки»), θ — угол между падающим лучом и отражающей плоскостью, λ — длина волны излучения, m — порядок отражения (номер отражающей кристаллографической плоскости). При этом спектральное разрешение есть функция нескольких переменных (m , θ , λ/d).

Фактором, ограничивающим возможности количественного рентгеноэмиссионного анализа, являются *матричные эффекты*. К их числу относится поглощение характеристического рентгеновского излучения атомами анализируемого образца. Интенсивность I_l рентгеновского излучения, прошедшего через слой вещества толщиной l , подчиняется экспоненциальному закону убывания от начального значения I_0 :

$$I_l = I_0 \exp(-\mu \rho l), \quad (9.93)$$

где μ — массовый коэффициент поглощения, ρ — плотность материала.

Пример 1. Длина волны излучения NaK_α равна 1,191 нм. Оцените длину волны излучения MgK_α .

Решение. Воспользуемся законом Мозли (9.89): запишем соответствующие выражения для излучения NaK_α и MgK_α . Поделив одно равенство на другое, получаем:

$$\frac{\nu_{\text{Na}}}{\nu_{\text{Mg}}} = \frac{(Z_{\text{Na}} - \xi_{\text{Na}})^2}{(Z_{\text{Mg}} - \xi_{\text{Mg}})^2}$$

Поскольку натрий и магний — два s -элемента, атомные номера которых отличаются всего на единицу, формулу можно упростить:

$$\frac{\nu_{\text{Na}}}{\nu_{\text{Mg}}} \approx \left(\frac{Z_{\text{Na}}}{Z_{\text{Mg}}} \right)^2$$

Перепишем эту формулу, используя выражение (9.88):

$$\frac{\lambda_{\text{Mg}}}{\lambda_{\text{Na}}} \approx \left(\frac{Z_{\text{Na}}}{Z_{\text{Mg}}} \right)^2$$

Отсюда

$$\lambda_{\text{Mg}} = 1,191 \cdot \left(\frac{11}{12} \right)^2 = 1,00 \text{ нм}$$

Истинное значение длины волны излучения $\text{Mg}K_{\alpha}$ равно 0,989 нм.

Пример 2. Можно ли для возбуждения флуоресцентного излучения $\text{Cu}K_{\alpha}$ использовать излучение $\text{Au}L_{\alpha}$ (0,1276 нм)?

Энергии электронных оболочек атома меди, эВ			
$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
8979	1096	951	931

Решение. Для возбуждения флуоресцентного излучения $\text{Cu}K_{\alpha}$ необходимо ионизировать K -уровень атома меди, то есть $1s$ -оболочку. Следовательно, энергия первичного рентгеновского кванта должна превышать энергию связи электрона на $1s$ -оболочке атома меди — 8979 эВ (критерий — формула (9.90)). Рассчитаем энергию квантов излучения $\text{Au}L_{\alpha}$, используя формулы (9.87) и (9.88):

$$E_{\text{Au}L_{\alpha}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4,136 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^{17} \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}}{0,1276 \text{ нм}} = 9718 \text{ эВ}$$

Таким образом, излучение $\text{Au}L_{\alpha}$ можно использовать для возбуждения флуоресцентного излучения $\text{Cu}K_{\alpha}$.

Пример 3. Используя данные таблицы из примера 2, рассчитайте длину волны самой низкочастотной K -линии меди из реально проявляющихся в рентгеновском спектре.

Решение. K -линии атомов меди в рентгеновском спектре проявляются при заполнении электронной вакансии на $1s$ -оболочке с любого электронного уровня атома, главное квантовое число которого превышает единицу. Согласно (9.87) энергия линии есть разность энергий соот-

ветствующих электронных оболочек атома. Следовательно, самая низкочастотная линия возникает при электронном переходе с ближайшего по энергии уровня:

$$2s \rightarrow 1s$$

Однако в соответствии с правилами отбора (9.91) данный переход запрещен, поскольку изменение орбитального квантового числа равно нулю. Таким образом, длина волны самой низкочастотной K -линии меди равна:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{нч}} &= \frac{hc}{E_{1s_{1/2}} - E_{2p_{1/2}}} = \\ &= \frac{4,136 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^{17} \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}}{(8979 - 951) \text{ эВ}} = 0,1545 \text{ нм}\end{aligned}$$

Задачи

1. Оцените, во сколько раз длина волны излучения MnK_α больше длины волны излучения ZnK_α . *Ответ:* в 1,44 раза.

2. Как известно, тормозное излучение рентгеновской трубки возникает в результате непрерывной потери энергии электронами, предварительно ускоренными электростатическим полем, при их взаимодействии с атомами материала анода. Используя закон сохранения энергии, рассчитайте значение коротковолновой границы (λ_{min}) эмиссионного спектра рентгеновской трубки, если рабочее напряжение равно 40 кВ. *Ответ:* 31 пм.

3. На основании закона Вульфа—Брэгга выведите формулы зависимости спектрального разрешения ($R = \lambda/\Delta\lambda$) в рентгеноэмиссионных спектрах от порядка отражения (m) и от угла падения (θ) рентгеновских лучей на поверхность кристалла-анализатора. Оцените значения: а) $R_m = 2/R_m = 1$; б) $R_\theta = 60^\circ/R_\theta = 30^\circ$. *Ответ:* а) 2; б) $\sqrt{3}$.

4. Рассчитайте толщину золотой фольги, если интенсивность излучения MoK_α , прошедшего через нее, уменьшилась в 5 раз? Массовый коэффициент поглощения MoK_α и плотность золота равны $111,3 \text{ см}^2/\text{г}$ и $19,28 \text{ г/см}^3$ соответственно. *Ответ:* 7,5 мкм.

Вопросы

1. Что такое характеристическое и тормозное рентгеновские излучения?
2. Почему спектр испускания рентгеновской трубки содержит не только характеристические линии материала анода, но и непрерывную составляющую?

3. Какова энергия коротковолновой границы спектра испускания рентгеновской трубки, если ее рабочее напряжение составляет n кВ?
4. Можно ли использовать полихроматичное первичное рентгеновское излучение в РФА и РАА? Почему?
5. При прочих равных условиях атомы какого элемента будут сильнее поглощать рентгеновское излучение — Zn или Hg?
6. Какими факторами определяется предел обнаружения химических элементов методом РФА?
7. В каком методе — РФА или РСМА — относительная интенсивность фонового сигнала выше? Почему?
8. Перечислите факторы, влияющие на величину аналитического сигнала в методах РСМА и РАА.
9. Предложите инструментальные способы увеличения чувствительности и селективности метода РФА.
10. Какие химические элементы нельзя определять методом РФА? Почему?
11. Почему в рентгеновских спектрометрах с энергетической дисперсией, как правило, не используют кристаллы-анализаторы?
12. Для каких целей используют вакуумные рентгенофлуоресцентные спектрометры?

9.6. Методы электронной спектроскопии

Аналитическая электронная спектроскопия основана на измерении величины характеристической электронной эмиссии атомов поверхности анализируемого образца, возбужденной монохроматическим рентгеновским излучением (фотоэффект) или пучком первичных электронов (оже-эффект). Основными методами электронной спектроскопии являются: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и оже-электронная спектроскопия (ОЭС).

Положение характеристической фотоэлектронной линии в спектре определяется *законом фотоэффекта* Эйнштейна:

$$E = h\nu - E_{\text{св}} + \phi, \quad (9.94)$$

где $h\nu$ — энергия квантов возбуждающего рентгеновского излучения, E — кинетическая энергия фотоэлектрона, $E_{\text{св}}$ — энергия связи электрона в атоме, ϕ — работа выхода электрона материала спектрометра (значение этого параметра в эксперименте сводят к нулю). Положение характеристической оже-электронной линии в спектре определяется только раз-

ностью энергий основных уровней атома, участвующих в оже-процессе, и не зависит от энергии первичного электронного пучка.

Высокая чувствительность методов электронной спектроскопии к состоянию поверхности анализируемого образца обусловлена малыми значениями средней длины свободного пробега (т. е. без потерь энергии) фото- и оже-электронов в твердом теле. Для толстого однородного образца, равномерно возбуждаемого по глубине:

$$\frac{n(x, E)}{n_0(E)} = \exp\left(-\frac{x}{\Lambda(E)}\right), \quad (9.95)$$

где n — количество фотоэлектронов, вышедших на поверхность образца без потерь энергии; n_0 — средняя плотность образования фотоэлектронов в образце; x — глубина выхода фотоэлектронов; Λ — средняя длина свободного пробега фотоэлектронов. В аналитическом диапазоне энергий (>100 эВ) средняя длина свободного пробега (и соответственно глубина выхода) фотоэлектронов в материале образца увеличивается с ростом их кинетической энергии. Величина выхода фотоэлектронов из приповерхностного слоя толщиной δ равна значению определенного интеграла:

$$\int_0^{\delta} n(x, E) dx \quad (9.96)$$

Для толстого однородного образца интенсивность (I) фотоэлектронной линии химического элемента в спектре равна:

$$I = F \Lambda \sigma n, \quad (9.97)$$

где F — поток возбуждающего рентгеновского излучения; A — аппаратная функция электронного спектрометра; Λ — средняя длина свободного пробега фотоэлектронов; σ — сечение фотоионизации соответствующего электронного уровня атома; n — атомная плотность определяемого элемента. Для расчета отношения (R) содержаний (c) химических элементов (1 и 2) на поверхности образца используют формулу:

$$R = \frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1 \sqrt{E_1}}{\sigma_1} / \frac{I_2 \sqrt{E_2}}{\sigma_2} \quad (9.98)$$

Для линий, близких по энергиям, используют упрощенную формулу:

$$R = \frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1}{\sigma_1} / \frac{I_2}{\sigma_2} \quad (9.99)$$

Пример 1. При каком отношении энергий фотоэлектронных линий использование для расчетов упрощенной формулы количественного РФЭ анализа, не учитывающей влияние кинетической энергии фотоэлектро-

на, вполне приемлемо? Относительная инструментальная погрешность метода РФЭС составляет 15%.

Решение. Для расчета отношения содержания двух элементов на поверхности твердого тела ($R_{\text{точн}}$) по РФЭ спектрам используют формулу (9.98). Для рутинного анализа ($R_{\text{груб}}$) используют упрощенную формулу (9.99). Рассчитаем относительную систематическую погрешность результатов анализа при использовании формулы (9.99). Допустим, что $R_{\text{ист}} = R_{\text{точн}}$, тогда:

$$\varepsilon_{\text{сист}} = \left| \frac{R_{\text{точн}} - R_{\text{груб}}}{R_{\text{точн}}} \right| = \left| \frac{\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2}}{\sqrt{E_1}} \right|$$

Формулу (9.99) можно использовать, если

$$\varepsilon_{\text{сист}} \leq \varepsilon_{\text{инстр}}$$

Допустим, что $E_1 > E_2$, тогда

$$1 - \sqrt{\frac{E_2}{E_1}} \leq 0,15$$

Следовательно,

$$\frac{E_2}{E_1} \leq (1 - 0,15)^{-2} = 1,384$$

Пример 2. В РФЭ спектре полимерного материала обнаружены линии углерода и кислорода: C 1s, O 1s и O 2s. Для возбуждения спектра использовали излучение AlK_α (1486,6 эВ). Определите элементный состав поверхности и оцените характер распределения кислорода по глубине образца (равномерное, убывающее или возрастающее).

Линия	Энергия связи, эВ	Сечение фотоионизации, отн. ед.	Интенсивность линии, усл. ед.
C 1s	285	1,00	35
O 1s	531	2,93	40
O 2s	23	0,14	23

Решение. Рассчитаем отношение содержания углерода и кислорода на поверхности полимерного материала по линиям C 1s и O 1s, используя для определения кинетической энергии фотоэлектрона закон Эйнштейна (9.94):

$$\left(\frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{O}}} \right) = \frac{35 \cdot \sqrt{1486,6 - 285}}{1,0} \bigg/ \frac{40 \cdot \sqrt{1486,6 - 531}}{2,93} = 2,8$$

Рассчитаем отношение содержания углерода и кислорода на поверхности полимерного материала по линиям C 1s и O 2s:

$$\left(\frac{n_c}{n_o}\right)_2 = \frac{35 \cdot \sqrt{1486,6 - 285}}{1,0} \bigg/ \frac{23 \cdot \sqrt{1486,6 - 23}}{0,14} = 0,19$$

Поскольку кинетическая энергия фотоэлектронов, эмитированных с О 1s-уровня, меньше кинетической энергии фотоэлектронов, эмитированных с О 2s-уровня, средняя глубина выхода фотоэлектронов в первом случае меньше, чем во втором. Следовательно, на глубине кислорода заметно больше, чем на поверхности. Таким образом, распределение кислорода по глубине возрастающее.

Задачи

1. Рассчитайте, какую долю (в %) от общего числа характеристических моноэнергетических фотоэлектронов, испускаемых поверхностью толстого гомогенного образца, составляют фотоэлектроны, вышедшие из тонкого приповерхностного слоя толщиной 3А. Средняя глубина проникновения рентгеновского излучения много больше глубины отбора аналитической информации. *Ответ: 95%.*

2. Оцените абсолютный предел обнаружения элементов методом РФЭС, если глубина отбора аналитической информации составляет 2–3 нм, а площадь анализируемой поверхности образца — $S \approx 1 \text{ см}^2$. Следует помнить, что элемент может быть обнаружен, если его относительное содержание не ниже 0,01 ат.%. *Ответ: 10^{-10} – 10^{-8} г.*

3. Одной из стадий производства электронных микросхем является напыление на поверхность монокристалла кремния тонкой пленки меди. Для аналитического контроля процесса напыления можно использовать метод РФЭС. Рассчитайте среднюю скорость напыления пленки меди, если за 46 с интенсивность линии Si 2s_{1/2} ($E_{\text{кин}} = 1338 \text{ эВ}$) уменьшилась на порядок. СДСП электронов с энергией 1338 эВ в меди равна 2,03 нм. *Ответ: 0,1 нм/с.*

Вопросы

1. Можно ли обнаружить оже-электронные линии в РФЭ спектре, фотоэлектронные линии в ОЭ спектре? Почему?
2. Каким образом можно отличить фотоэлектронную линию от оже-электронной линии в спектре?
3. Объясните, почему в электронных спектрах положение характеристической линии зависит от химического окружения атомов соответствующего элемента в анализируемом образце, а в рентгеновских спектрах практически не зависит?

4. Почему методы электронной спектроскопии чувствительны к состоянию поверхности анализируемого образца? Предложите способы варьирования глубины отбора аналитической информации.
5. Почему инструментальное разрешение по поверхности анализируемого образца в методе ОЭС много больше, чем в методе РФЭС?
6. Предложите инструментальные способы увеличения чувствительности и селективности метода РФЭС.
7. Почему рентгеноэлектронный и оже-электронный анализы проводят в условиях сверхвысокого вакуума?
8. На чем основан принцип работы электронного энергоанализатора?
9. Можно ли методами РФЭС и ОЭС анализировать жидкие материалы? Почему?
10. Какие образцы проще анализировать методами электронной спектроскопии — проводящие или непроводящие? Почему?

Приложение

Таблица I

Коэффициенты Стьюдента t для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы, f	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
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
∞	1,66	1,96	2,58	3,29

Таблица II

Коэффициенты Фишера F для доверительной вероятности 0,95

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
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

Окончание табл. II

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
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	1,8
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
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Таблица III

Коэффициенты Q-критерия (доверительная вероятность 0,90)

n	Q-крит.	n	Q-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

Таблица IV

Коэффициенты Граббса для доверительной вероятности 0,95

n	GR	n	GR	n	GR	n	GR
3	1,15	13	2,46	23	2,78	33	2,95
4	1,48	14	2,51	24	2,80	34	2,96
5	1,71	15	2,55	25	2,82	35	2,98
6	1,89	16	2,58	26	2,84	36	2,99
7	2,02	17	2,62	27	2,86	37	3,00
8	2,13	18	2,65	28	2,88	38	3,01
9	2,22	19	2,68	29	2,89	39	3,02
10	2,29	20	2,71	30	2,91	40	3,04
11	2,35	21	2,73	31	2,92		
12	2,41	22	2,76	32	2,94		

Таблица V

**Эффективные диаметры и коэффициенты активности ионов
в водных растворах при 25 °С (по Киланду)**

Ионы	$a_i, \text{Å}$	γ_i при I				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H_3O^+	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
$\text{Li}^+, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
$\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{HSO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_2\text{AsO}_4^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$	4–4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{SCN}^-, \text{HS}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_4^-, \text{MnO}_4^-$	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{HCOO}^-$	3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+$	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	8	0,872	0,755	0,690	0,52	0,45
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{фталат-ион}$	6	0,870	0,745	0,675	0,48	0,40
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}$	5	0,868	0,744	0,670	0,46	0,38
$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$	4,0	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$	9	0,738	0,543	0,445	0,24	0,18
$\text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	4	0,725	0,505	0,395	0,16	0,10
$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	11	0,588	0,352	0,255	0,10	0,07
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	5	0,571	0,310	0,201	0,05	0,02
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^-$	5	0,96	0,93	0,90	0,83	0,79

Таблица VI

Автопротолиз некоторых амфипротных растворителей

Растворитель, SH	Ион лиония, SH ₂ ⁺	Ион лиата, S ⁻	Константа автопротолиза, K _{SH} = [SH ₂ ⁺][S ⁻]	pH шкалы кислотно-основности, рSH ₂ ⁺	Нейтральная среда, рН = 1/2рK _{SH}
HNO ₃	H ₂ NO ₃ ⁺	NO ₃ ⁻	2,5 · 10 ⁻³	0–2,6	1,3
H ₂ SO ₄	H ₃ SO ₄ ⁺	HSO ₄ ⁻	2,5 · 10 ⁻⁴	0–3,6	1,8
HCOOH	HCOOH ₂ ⁺	HCOO ⁻	2,0 · 10 ⁻⁷	0–6,7	3,35
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	1,0 · 10 ⁻¹⁴	0–14	7,0
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻	3,5 · 10 ⁻¹⁵	0–14,4	7,2
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ (этилендиамин)	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ⁻	5,0 · 10 ⁻¹⁶	0–15,3	7,65
CH ₃ OH	CH ₃ OH ₂ ⁺	CH ₃ O ⁻	5,0 · 10 ⁻¹⁸	0–17,3	8,65
C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	C ₂ H ₅ O ⁻	1,0 · 10 ⁻¹⁹	0–19	9,5
CH ₃ CN (ацетонитрил)	CH ₃ CNH ₂ ⁺	CH ₂ CN ⁻	3,2 · 10 ⁻²⁰	0–19,5	9,75
NH ₃ (жидкий)	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	1,0 · 10 ⁻²²	0–22	11,0

Таблица VII

Термодинамические константы кислотности и основности кислот и оснований (25 °С вода)

Название	Формула	K_a	pK_a
<i>Кислоты</i>			
Азидоводородная	HN_3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Винная	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Галловая	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$	$K_1 = 3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$K_1 = 4,6 \cdot 10^{-5}$	4,34
		$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-6}$	5,27
8-Гидроксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Диметилглиоксим	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	10,58
Дихлоруксусная	CHCl_2COOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Иодная	HIO_4 (H_5IO_6)	$K_1 = 2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
		$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-9}$	8,37
		$K_3 = 1 \cdot 10^{-15}$	15,0
Лимонная	$\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
		$K_2 = 2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
		$K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
		$K_4 = 1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
		$K_2 = 6,0 \cdot 10^{-7}$	6,22
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$	1,38
		$K_2 = 2,1 \cdot 10^{-6}$	5,68
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H_3AsO_4	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		$K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Селенистая	H_2SeO_3	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
		$K_2 = 3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Серная	H_2SO_4	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
		$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60

Окончание табл. VII

Название		Формула	K_a	pK_a
Синильная		HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Теллуристая		H_2TeO_3	$K_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
			$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Тиоциановая		HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Угольная		H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
			$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная		CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол		C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфорная		H_3PO_4	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
			$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
			$K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фтороводородная		HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хромовая		H_2CrO_4	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
			$K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Щавелевая		$H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
			$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Этилендиамин-тетрауксусная	$(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00	
		$K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67	
		$K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16	
		$K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26	
Янтарная		$HOOC(CH_2)_2COOH$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
			$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63
Основания				
Аммиак		NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин		$C_6H_5NH_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Гидразин		N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин		NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанидин		$(H_2N)_2CNH$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,45
Диэтиламин		$(C_2H_5)_2NH$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламин		CH_3NH_2	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Пиридин		C_5H_5N	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Тиомочевина		$SC(NH_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Триметиламин		$(CH_3)_3N$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Триэтаноламин		$N(CH_2CH_2OH)_3$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	6,24
Уротропин		$(CH_2)_6N_4$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	8,89
Этиламин		$CH_3CH_2NH_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19

Таблица VIII

Константы кислотности (pK_a) некоторых кислот в различных растворителях

Кислота		Величина pK_a в растворителе			
название	формула	вода	метанол	этанол	<i>n</i> -бутанол
Бензойная	C_6H_5COOH	4,2	10,4	9,4	—
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$	1,3	6,3	7,1	7,3
Нитробензойная	$C_6H_4(NO_2)COOH$	2,2	8,4	7,4	—
Пикриновая	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	0,8	3,8–4,8	3,8	4,5
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	3,0	8,7	7,9	—
Уксусная	CH_3COOH	4,7	9,7	10,4	10,4
Хлористоводородная	HCl	<0	1,0	2,0	—
Анилина ион	$C_6H_5NH^+$	4,6	6,0	5,7	3,8
Пиридиния ион	$C_5H_5NH^+$	5,2	5,6	4,3	—

Таблица IX

Константы основности (pK_b) некоторых оснований в муравьиной кислоте и воде

Основание		Величина pK_b в растворителе	
название	формула	$HCOOH$	H_2O
Анилин	$C_6H_5NH_2$	0,44	9,40
Бензидин	$(C_6H_4)_2(NH_2)_2$	0,75	9,03–10,25
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	0,74	2,90
Мочевина	$(NH_2)_2CO$	1,25	13,82
α -Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2$	0,58	9,88
β -Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2$	0,88	10,08
Пиридин	C_5H_5N	0,45	8,69
Формиат натрия	$HCOONa$	0,63	10,3

Таблица X

Константы устойчивости некоторых комплексов

Комплекс	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$Ag(NH_3)_2^+$	$2,09 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^7$				
$Ag(CN)_4^{3-}$		$7,08 \cdot 10^{19}$	$3,55 \cdot 10^{20}$	$2,63 \cdot 10^{19}$		
$Ag(SCN)_4^{3-}$	$5,62 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^8$	$2,82 \cdot 10^9$	$4,68 \cdot 10^9$		
$AgCl_4^{3-}$	$1,10 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$		
$Al(OH)_4^-$	$1,10 \cdot 10^9$	$5,01 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{27}$	$1,00 \cdot 10^{33}$		
$Al(H_2PO_4)_3$	10^3	$2,00 \cdot 10^5$	$3,98 \cdot 10^7$			
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$3,24 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^5$	$3,63 \cdot 10^6$		
$Cd(C_2O_4)_2^{2-}$	$1,00 \cdot 10^4$	$4,57 \cdot 10^5$				
$Cd(CN)_4^{2-}$	$1,51 \cdot 10^5$	$3,98 \cdot 10^9$	$8,32 \cdot 10^{13}$	$1,29 \cdot 10^{17}$		
CdI_4^{2-}	$1,91 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^3$	$3,09 \cdot 10^4$	$2,57 \cdot 10^5$		
$Co(NH_3)_6^{2+}$	97,7	$3,16 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^5$	$2,45 \cdot 10^4$

Окончание табл. X

Комплекс	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$8,51 \cdot 10^5$	$5,50 \cdot 10^8$				
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9,77 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$1,07 \cdot 10^{12}$		
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$		$1,00 \cdot 10^{24}$	$3,98 \cdot 10^{28}$	$2,00 \cdot 10^{30}$		
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$5,01 \cdot 10^6$	$2,51 \cdot 10^{10}$				
FeCl_2^+	2,29	2,51				
FeF_5^{2-}	$1,10 \cdot 10^6$	$5,50 \cdot 10^{10}$	$5,50 \cdot 10^{13}$	$5,50 \cdot 10^{15}$	$1,26 \cdot 10^{16}$	
FeHPO_4^+	$2,24 \cdot 10^9$					
$\text{Fe}(\text{Ox})_3$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$3,98 \cdot 10^{23}$	$7,94 \cdot 10^{33}$			
HgI_4^{2-}	$7,41 \cdot 10^{12}$	$6,61 \cdot 10^{23}$	$3,98 \cdot 10^{27}$	$1,51 \cdot 10^{30}$		
HgBr_4^{2-}	$1,12 \cdot 10^9$	$2,14 \cdot 10^{17}$	$5,50 \cdot 10^{19}$	$4,37 \cdot 10^{21}$		
HgCl_4^{2-}	$5,50 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^{13}$	$1,18 \cdot 10^{14}$	$1,66 \cdot 10^{16}$		
LaF^{2+}	$3,63 \cdot 10^3$					
$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	$9,33 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^{11}$			
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$4,68 \cdot 10^2$	$4,17 \cdot 10^4$	$2,51 \cdot 10^6$	$2,09 \cdot 10^7$	$1,26 \cdot 10^8$	$1,02 \cdot 10^8$
$\text{Ni}(\text{HD})_2$	$2,2 \cdot 10^{17}$					
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$7,94 \cdot 10^6$	$6,31 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{11}$			
PbBr_4^{2-}	$1,70 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^3$	$6,76 \cdot 10^2$	$8,51 \cdot 10^2$		
PbI_4^{2-}	18,2	$1,41 \cdot 10^3$	$8,32 \cdot 10^3$	$2,95 \cdot 10^4$		
$\text{Pb}(\text{Ac})_4^{2-}$	$3,31 \cdot 10^2$	$8,91 \cdot 10^3$	$2,51 \cdot 10^6$	$3,16 \cdot 10^8$		
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$2,51 \cdot 10^6$	$2,00 \cdot 10^{11}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	$4,57 \cdot 10^{14}$		

Таблица XI

Константы устойчивости комплексов некоторых ионов металлов с ЭДТА ($I = 0,1$; 25°C)

Катион	β_{MY}	Катион	β_{MY}
Al(III)	$1,35 \cdot 10^{16}$	Cu(II)	$6,31 \cdot 10^{18}$
Ba(II)	$6,03 \cdot 10^7$	Fe(III)	$1,69 \cdot 10^{24}$
Ca(II)	$3,72 \cdot 10^{10}$	Mg(II)	$1,32 \cdot 10^9$
Cd(II)	$3,89 \cdot 10^{16}$	Ni(II)	$4,17 \cdot 10^{18}$
Co(II)	$1,62 \cdot 10^{16}$	Zn(II)	$3,16 \cdot 10^{16}$

Таблица XII

Значения α_Y^{4-} в растворе ЭДТА при различных pH

pH	α_Y^{4-}	pH	α_Y^{4-}
1,0	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,00	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Таблица XIII

Стандартные и формальные потенциалы окислительно-восстановительных полуреакций при 25 °C

Полуреакция	E^0 , В	E^0 , В (электролит)
$\text{Ag(I)} + e = \text{Ag}$	0,799	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,447	
$\text{Al(III)} + 3e = \text{Al}$	-1,66	
$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,881	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,559	
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}$	1,087	
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52	
$\text{Cd(II)} + 2e = \text{Cd}$	-0,403	
$\text{Cd(CN)}_4^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0,958	
$\text{Ce(IV)} + e = \text{Ce(III)}$	1,77	1,44 (1 М H_2SO_4) 1,70 (1 М HClO_4)
$\text{Co(III)} + e = \text{Co(II)}$	1,81	
$\text{Cr(III)} + e = \text{Cr(II)}$	-0,41	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	
$\text{Cu(II)} + e = \text{Cu(I)}$	0,153	
$\text{Cu(II)} + 2e = \text{Cu}$	0,337	
$\text{Fe(III)} + e = \text{Fe(II)}$	0,771	0,700 (1 М HCl) 0,68 (1 М H_2SO_4)
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,789	
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,826	
$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	0,536	
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,20	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	
$\text{Ni(II)} + 2e = \text{Ni}$	-0,24	
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,44	
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682	
$\text{Pb(II)} + 2e = \text{Pb}$	-0,126	
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,740	
$\text{SnCl}_6^{2-} + 2e = \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,14	
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,141	
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17	
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,31	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,219	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10	

Окончание табл. XIII

Полуреакция	E^0 , В	E^0 , В (электролит)
$\text{Ti(III)} + 2e = \text{Ti(I)}$	1,25	
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334	
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,361	
$\text{VO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,000	1,02 (1 М HCl)
$\text{Zn(II)} + 2e = \text{Zn}$	-0,763	

Таблица XIV

Произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений (25 °С)

Формула соединения	Произведение растворимости, K_S^0	Формула соединения	Произведение растворимости, K_S^0
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13}$	Cu(IO ₃) ₂	$7,4 \cdot 10^{-8}$
AgBrO ₃	$5,2 \cdot 10^{-5}$	CuSCN	$4,8 \cdot 10^{-15}$
AgCN	$1,2 \cdot 10^{-16}$	Fe(C ₉ H ₆ NO) ₃	$3,1 \cdot 10^{-44}$
Ag ₂ CO ₃	$8,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
AgOOCCH ₃	$4,4 \cdot 10^{-3}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Hg ₂ Br ₂	$5,8 \cdot 10^{-23}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ CO ₃	$8,9 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ C ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	Hg ₂ (SCN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-20}$
AgSCN	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ SO ₄	$7,4 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Al(OH) ₃	$2 \cdot 10^{-32}$	La(IO ₃) ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$
Ba(BrO ₃) ₂	$3,2 \cdot 10^{-6}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Mg ₂ C ₂ O ₄	$1 \cdot 10^{-8}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-11}$
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ba(IO ₃) ₂	$1,5 \cdot 10^{-9}$	Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂	$4,3 \cdot 10^{-24}$
BaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-10}$	NiCO ₃	$6,6 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-20}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbBr ₂	$3,9 \cdot 10^{-5}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Ca(IO ₃) ₂	$7,1 \cdot 10^{-7}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ca(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-7}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ca ₃ (PO ₄) ₃	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$3,0 \cdot 10^{-6}$	PbI ₂	$7,1 \cdot 10^{-9}$
CdC ₂ O ₄	$9 \cdot 10^{-8}$	Pb(IO ₃) ₂	$3,2 \cdot 10^{-13}$
CdS	$2 \cdot 10^{-28}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$

Окончание табл. XIV

Формула соединения	Произведение растворимости, K_S^0	Формула соединения	Произведение растворимости, K_S^0
Ce(IO ₃) ₃	$3,2 \cdot 10^{-10}$	PbS	$1 \cdot 10^{-28}$
CoCO ₃	$8,0 \cdot 10^{-13}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CoC ₂ O ₄	$6 \cdot 10^{-8}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Co ₃ (PO ₄) ₃	$2,0 \cdot 10^{-35}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Cu ₃ (AsO ₄) ₂	$7,6 \cdot 10^{-36}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CuBr	$5,2 \cdot 10^{-9}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	Sr(IO ₃) ₂	$3,3 \cdot 10^{-7}$
CuC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-8}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	ZnC ₂ O ₄	$2,8 \cdot 10^{-8}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$

Таблица XV

Значения фундаментальных физических постоянных

Величина (обозначение)	Значение
Скорость света в вакууме (c)	$2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка (h)	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Постоянная Ридберга для изотопов водорода H (R_H) D (R_D) T (R_T)	$109677,58$ см ⁻¹ $109710,48$ см ⁻¹ $109715,97$ см ⁻¹
Постоянная Ридберга (R_∞)	$109737,31534$ см ⁻¹
Постоянная Авогадро (N_A)	$6,0221367 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана (k)	$1,380658 \cdot 10^{-23}$ Дж · К ⁻¹
Температура абсолютного нуля ($T = 0$ К)	0 К = -273,15 °С

Таблица XVI

Соотношения между единицами физических величин

Длина	
Ангстрем (Å)	1 Å = 10^{-10} м
Микрометр (мкм)	1 мкм = 10^{-6} м
Нанометр (нм)	1 нм = 10^{-9} м
Энергия	
Электрон-вольт (эВ)	1 эВ = $1,60217733 \cdot 10^{-19}$ Дж
Эрг	1 эрг = 10^{-7} Дж
Калория международная	1 кал = 4,1868 Дж

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Метрологические основы химического анализа	5
1.1. Значащие цифры и правила округления	5
1.2. Основные метрологические характеристики и способы их оценки	11
Глава 2. Химическое равновесие в гомогенных системах	34
2.1. Основные положения	34
2.2. Кислотно-основное равновесие	42
2.3. Равновесие реакций комплексообразования	55
2.4. Окислительно-восстановительное равновесие	65
Глава 3. Графические методы описания равновесий	78
3.1. Диаграммы для растворов слабых кислот	78
3.2. Диаграммы для растворов комплексных соединений	86
3.3. Диаграммы $pM-pH$ в комплексонометрии	88
3.4. Распределительная и концентрационно-логарифмическая диаграммы для окислительно-восстановительных систем	93
3.5. Диаграммы $E-pH$	97
Глава 4. Равновесие в системе осадок—раствор. Гравиметрический метод анализа	103
4.1. Равновесие в системе осадок—раствор	103
4.2. Гравиметрические методы	112
Глава 5. Титриметрические методы	127
5.1. Основные положения	127
5.2. Кислотно-основное титрование	134
5.3. Комплексометрическое титрование	147
5.4. Окислительно-восстановительное титрование	155
5.5. Осадительное титрование	165
Глава 6. Экстракция	172
6.1. Основные положения	172

Глава 7. Хроматографические методы анализа	188
7.1. Основные хроматографические параметры.	188
7.2. Размывание хроматографического пика и факторы, влияющие на размывание	194
7.3. Идентификация веществ.	197
7.4. Методы количественного анализа в хроматографии.	199
Глава 8. Электрохимические методы анализа	210
8.1. Потенциометрические методы	210
8.2. Кулонометрические методы.	223
8.3. Вольтамперометрические методы	234
8.3.1. Классическая полярография	234
8.3.2. Другие разновидности полярографии	237
8.3.3. Вольтамперометрия	238
8.3.4. Амперометрическое титрование.	240
Глава 9. Спектроскопические методы анализа	256
9.1. Основы спектроскопии.	256
9.1.1. Электромагнитное излучение	256
9.1.2. Основные характеристики спектров	256
9.1.3. Спектроскопия атомов.	259
9.1.4. Электронные спектры поглощения молекул.	263
9.1.5. Молекулярная люминесценция	267
9.2. Аналитические методы атомной спектроскопии	284
9.2.1. Атомно-эмиссионный анализ	284
9.2.2. Атомно-абсорбционный анализ.	285
9.3. Аналитические методы молекулярной спектроскопии	309
9.3.1. Аналитическая абсорбционная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ- и видимой областях спектра	309
9.3.2. Люминесцентный анализ	362
9.4. Приборы для оптического спектрального анализа	378
9.4.1. Спектральные приборы и их характеристики	378
9.4.2. Нагретые тела как источники излучения	381
9.4.3. Измерение длин волн спектральных линий	382
9.5. Методы рентгеновской спектроскопии	392
9.6. Методы электронной спектроскопии	396
Приложение	401

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ: ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

Ведущий редактор канд. биол. наук *Н. Г. Иванова*

Художественный редактор *В. А. Прокудин*

Технический редактор *Т. Ю. Федорова*

Корректор *И. Н. Панкова*

Компьютерная верстка: *В. И. Савельев*

Подписано к использованию 27.02.20.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Предлагаемый задачник входит в учебный комплект, подготовленный кафедрой аналитической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, который включает двухтомный учебник и практическое руководство для лабораторных работ.

Содержание пособия полностью соответствует действующим образовательным стандартам ВПО и программе по аналитической химии для химических факультетов классических университетов. Представлены решения типовых задач по всем основным разделам курса. Особое внимание уделено обработке результатов измерений и представлению результатов вычислений. Каждый раздел начинается с теоретического введения, необходимого для решения задач. Традиционно в конце разделов приведены задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы.

Для студентов классических, химико-технологических, медицинских, педагогических и сельскохозяйственных университетов и академий.