

Г.Н. Дударева, Е.А. Анциферов  
Л.А. Бегунова, В.И. Дударев



# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



**ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Г.Н. Дударева, Е.А. Анциферов  
Л.А. Бегунова, В.И. Дударев

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

Учебное пособие



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  
**Иркутского национального исследовательского**  
**технического университета**  
**2018**



УДК 543  
ББК 24 Г  
Д81

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом ИРНИТУ

**Рецензенты:**

д-р хим. наук, профессор зав. кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» **А.Г. Пройдаков**;  
кафедра «Техносферная безопасность» ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения»

**Авторы:**

канд. хим. наук, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **Г.Н. Дударева**; канд. хим. наук, доцент, директор Института высоких технологий ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **Е.А. Анциферов**; канд. техн. наук, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **Л.А. Бегунова**; д-р техн. наук, профессор кафедры химии и пищевой технологии ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **В.И. Дударев**

**Дударева Г.Н., Анциферов Е.А., Бегунова Л.А., Дударев В.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие. – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2018. – 196 с.**

Соответствует требованиям ФГОС ВО по направлению подготовки «Аналитическая химия».

Представлены основы аналитической химии и наиболее распространенные методы контроля и анализа веществ. Приведены области, в которых возможно использование тех или иных методов. Уделено внимание теоретическим основам химических, физико-химических и физических методов анализа. Даны лабораторные работы, способствующие формированию навыков по основным видам, приемам и методам анализа. По наиболее важным темам составлены контрольные вопросы для закрепления пройденного материала.

Предназначено для студентов, изучающих дисциплины «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Физико-химические методы анализа», «Методы контроля и анализа веществ».

Редактор Л.К. Черкашина  
Предпечатная подготовка О.Н. Вагнер

Подписано в печать 17.09.2018. Формат 60 х 90 / 16.  
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 12,5.  
Тираж 300 экз. Зак. 98. Поз. плана 17.

Отпечатано в типографии издательства  
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный  
исследовательский технический университет»  
664047, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

## Оглавление

<b>Раздел I. Химические методы анализа</b>	6
<b>Тема 1. Предмет и задачи аналитического контроля</b>	6
1.1. Объекты аналитического контроля производства	6
1.2. Аналитическая химия – научная основа химического анализа	6
1.3. Классификация методов анализа	8
<b>Тема 2. Качественный химический анализ</b>	9
2.1. Методы качественного анализа	9
2.2. Аналитические операции и реакции. Требования к ним	9
2.3. Методы проведения качественного анализа	10
2.4. Качественный анализ катионов. Аналитическая классификация катионов	11
2.5. Аналитическая классификация анионов	13
Лабораторная работа 1. Качественный анализ катионов	14
Лабораторная работа 2. Качественный анализ анионов	17
<b>Тема 3. Количественный анализ. Химические методы количественного анализа</b>	19
3.1. Гравиметрический метод анализа	22
Лабораторная работа 3. Количественный анализ весовым методом	26
3.2. Титриметрический (объемный) анализ	31
3.2.1. Кислотно-основное титрование	38
Лабораторная работа 4. Количественный анализ методом кислотно-основного титрования	43
3.2.2. Метод комплексонометрии	48
Лабораторная работа 5. Количественный анализ методом комплексонометрии	49
3.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)	51
Лабораторная работа 6. Количественный анализ методами окислительно-восстановительного титрования	56
3.3.1. Метод перманганатометрии	56
3.3.2. Метод бихроматометрии	59
3.3.3. Метод йодометрии	61
<b>Раздел II. Физико-химические методы анализа</b>	66
<b>Тема 4. Электрохимические методы анализа</b>	66
4.1. Потенциометрия	67
4.1.1. Прямая потенциометрия	79
4.1.2. Потенциометрическое титрование	81
Лабораторная работа 7. Аналитические определения потенциометрическим методом	84
4.2. Вольтамперометрические методы анализа	89

4.2.1. Основы классического полярографического анализа. Основные индикаторные электроды.....	90
4.2.2. Качественный полярографический анализ.....	95
4.2.3. Количественный полярографический анализ.....	97
4.2.4 Амперометрическое титрование.....	98
4.2.5. Практическое применение вольтамперометрического метода.....	100
Лабораторная работа 8. Аналитические определения вольтамперометрическим методом.....	101
4.3. Кулонометрические методы анализа.....	107
4.3.1. Прямая кулонометрия.....	108
4.3.2. Кулонометрическое титрование.....	109
Лабораторная работа 9. Выполнение анализа кулонометрическим методом.....	111
4.4. Электрогравиметрический метод анализа.....	113
Лабораторная работа 10. Выполнение анализа электрогравиметрическим методом.....	116
<b>Тема 5. Оптические методы анализа.....</b>	<b>119</b>
5.1. Сущность методов фотоколориметрии и спектрофотометрии..	119
5.2. Основной закон поглощения электромагнитного излучения..	121
5.3. Основные способы определения концентрации в оптических методах анализа.....	124
5.4. Аппаратурное обеспечение спектрофотометрического анализа..	125
5.5. Практическое применение оптических методов.....	126
Лабораторная работа 11. Аналитические определения оптическими методами.....	127
<b>Раздел III. Физические методы анализа.....</b>	<b>134</b>
<b>Тема 6. Спектроскопические методы анализа (СМА).....</b>	<b>134</b>
6.1. Эмиссионный спектральный анализ.....	134
6.1.1. Возбуждение атомов. Атомные спектры.....	135
6.1.2. Основные узлы спектральных приборов.....	136
6.1.3. Качественный спектральный анализ.....	139
6.1.4. Количественный спектральный анализ.....	140
6.1.5. Применение эмиссионного спектрального анализа.....	142
Лабораторная работа 12. Определение катионов щелочных и щелочноземельных металлов методом эмиссионной пламенной фотометрии.....	143
6.2. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС).....	145
6.2.1. Основы метода.....	145
6.2.2. Основные узлы приборов для атомно-абсорбционного анализа.....	146
6.2.3. Аналитические определения атомно-абсорбционным спектральным анализом.....	149

Лабораторная работа 13. Определение содержания железа в сточных водах методом ААС.....	150
6.3. Рентгеноспектральный анализ.....	153
6.3.1. Основы метода.....	153
6.3.2. Основные узлы рентгеноспектральных приборов.....	154
6.3.3. Количественный анализ.....	157
Лабораторная работа 14. Аналитические определения рентгеноспектральным анализом.....	158
<b>Тема 7. Масс-спектральный анализ.</b> .....	161
7.1. Основы метода.....	161
7.2. Области применения метода.....	166
<b>Раздел IV. Методы разделения веществ</b> .....	170
<b>Тема 8. Хроматографические методы разделения веществ</b> .....	170
8.1. Основы метода и классификация.....	170
8.2. Способы получения хроматограмм.....	172
8.3. Ионообменная хроматография.....	173
8.4. Применение ионообменников в аналитической химии.....	175
Лабораторная работа 15. Разделение катионов меди и никеля и определение содержания никеля.....	176
<b>Раздел V. Организация аналитического контроля на предприятиях металлургического производства</b> .....	180
<b>Тема 9. Аналитический контроль как важная часть металлургической технологии</b> .....	180
9.1. Аналитический контроль металлургического сырья.....	180
9.2. Аналитический контроль продукции цветной металлургии..	182
9.3. Отбор и подготовка пробы к анализу.....	183
<b>Тема 10. Метрологическое обеспечение аналитического контроля</b> .....	189
10.1. Основные метрологические характеристики аналитического контроля.....	189
10.2. Статистическая обработка результатов анализа.....	190
10.3. Унификация методик и стандартов.....	193
Библиографический список.....	196

## РАЗДЕЛ I. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### Тема 1. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

#### 1.1. Объекты аналитического контроля производства

*Аналитический контроль производства* предназначен для проверки корректности выполнения технологических регламентов. Этими регламентами установлено определенное число точек аналитического контроля, методики и его периодичности, а также нормы содержания компонентов во всех объектах производственного процесса. Результаты аналитического контроля являются основанием для оценки соответствия или несоответствия химического состава этих веществ регламентированным требованиям.

*Анализу подвергают* исходные вещества (материалы, руды, концентраты); промежуточные продукты (полуфабрикаты, пульпы, электролиты, растворы); вспомогательные материалы (воду, топливо, растворы); готовую продукцию (вещества, продукты, чистые металлы, сплавы и т. д.). В атмосфере цехов определяют содержание вредных газов, выделяющихся в ходе производственных процессов. Также контролируют содержание ценных компонентов и токсичных веществ в промышленных сточных водах и других отходах производства. Аналитический контроль дает возможность добиться наиболее экономичного расходования сырья, топлива, электроэнергии, уменьшить отходы производства.

На основании результатов анализа проводится классификация продукции по сортам или маркам, выполняются финансовые расчеты между поставщиком продукции и ее потребителем. Таким образом, аналитический контроль необходим для правильной организации и контроля производственных процессов, для достижения промышленным предприятием высоких технико-экономических показателей.

#### 1.2. Аналитическая химия – научная основа химического анализа

Средством контроля производства и качества продукции служит *химический анализ*. Научной основой химического анализа является наука – *аналитическая химия*.

*Аналитическая химия* – наука о методах идентификации и определения химического состава веществ и материалов и их химической структуры. В задачу аналитической химии входит разработка теоретических основ методов анализа, установление границ их применимости, оценка метрологических и других характеристик, создание методики анализа.

*Методика анализа* включает подробное описание последовательности и условий проведения всех стадий анализа. Основные *этапы* анализа включают: постановку задачи, выбор метода и схемы анализа, отбор про-



бы, подготовки пробы к анализу, проведение измерений, обработку результатов измерений.

**Выбор метода анализа** определяется постановкой *аналитической задачи*. При этом учитывают:

- химический состав объекта анализа, возможные интервалы содержания определяемого и сопутствующих компонентов;
- метрологические требования к методике;
- характеристику объекта анализа – его физические свойства, форму, интервалы колебания массы объекта, реакционную способность анализируемого вещества по отношению к атмосфере;
- назначение методики, экономический эффект от внедрения методики;
- происхождение анализируемого материала.

Кроме того, учитываются приборы, реагенты, имеющиеся в распоряжении аналитика, трудоемкость анализа и т. д.

**Отбор средней пробы** представляет первую стадию аналитического контроля. Задача ее – приготовление представительной пробы, результаты анализа которой будут надежно характеризовать всю массу вещества, от которого проба отобрана. Отбор проб очень ответственный момент, поскольку для анализа требуется небольшое количество материала (~1 г), а состав его должен отображать состав значительных (до тысяч тонн) масс природных или промышленных материалов.

Для правильного отбора представительной пробы от больших партий разработаны специальные методики пробоотбора.

При проведении операции *разложения* пробы все определяемые компоненты пробы необходимо перевести в раствор и не допустить их потерь. Ввиду сложного химического и физико-химического состава проб промышленного производства, нередко приходится применять комбинированные способы вскрытия пробы, включающие кислотную обработку или нагревание, а затем нерастворившийся остаток сплавляют с подходящим плавнем.

**Метод разделения** выбирают в зависимости от свойств определяемого соединения и мешающих элементов, а так же от того, какой метод анализа применяют: гравиметрический, титриметрический или какой-либо другой. В практике используют *химические*, *физические* или *физико-химические* методы разделения. К *химическим* относятся методы осаждения, основанные на различной растворимости веществ, к *физическим* – отгонка, сублимация, плавление и т. д., к *физико-химическим* – экстракция, ионный обмен, хроматография и др. Более подробную информацию о методах пробоотбора и подготовки пробы к анализу мы рассмотрим в соответствующих разделах.

При *количественном* измерении определяют интенсивность *аналитического сигнала*, т. е. численное значение *свойства*, связанное с *содер-*



жанием анализируемого компонента. Аналитическим сигналом может быть сила тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения, масса вещества и т. д. По результатам количественного измерения с помощью уравнения связи рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

Уравнение связи выражает зависимость между интенсивностью аналитического сигнала (измеряемой величиной) и содержанием анализируемого компонента:

$$P = f(C),$$

где  $P$  – интенсивность аналитического сигнала;  $C$  – концентрация.

### 1.3. Классификация методов анализа

Все методы анализа можно разделить:

1. По объектам анализа: неорганический и органический.
2. По цели: качественный и количественный. Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного количественный анализ дает возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте. Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют элементным анализом; функциональных групп – функциональным анализом; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой – молекулярным анализом. Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют фазовым анализом.

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

4. По массе пробы: макро- ( $>> 0,10$  г), полумикро – ( $0,10...0,01$  г), микро- ( $0,01...10^{-6}$  г), ультрамикроанализ ( $< 10^{-6}$  г).

*Требования, предъявляемые к анализу:*

Анализ вещества заключается в получении опытным путем данных о его химическом составе. Независимо от используемых методов к анализу предъявляют следующие требования:

1. *Точность анализа* – это собирательная характеристика метода, включающая их правильность и воспроизводимость.

2. *Правильность результатов анализа* – получение результатов, близких к действительным.

3. *Воспроизводимость* – получение одинаковых или близких результатов при повторных определениях.

4. *Экспрессность* – быстрота проведения анализа.

5. *Чувствительность* – минимальное количество вещества, которое можно определить данным методом.

6. *Универсальность* – возможность определять многие компоненты. Особенно важно определять их одновременно в одной пробе.

7. *Автоматизация анализа*. При проведении *массовых* однородных анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию, которая снижает трудоемкость, погрешности, увеличивает скорость, снижает стоимость анализа.

## Тема 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 2.1. Методы качественного анализа

Первоначальная задача при исследовании любого материала – его качественный анализ на содержание наиболее распространенных неорганических ионов, поскольку знание элементного состава исследуемого материала и степеней окисления присутствующих элементов во многом определяет его структуру и свойства.

*Задачи качественного химического анализа* – обнаружение в исследуемом образце и идентификация строго определенных компонентов: химических элементов или ионов, функциональной группы или какого-либо конкретного химического вещества. Этот анализ осуществляется как с помощью химических реакций, так и в результате наблюдения некоторых физических свойств веществ. В ходе его так же можно приблизительно оценить содержание этого вещества в образце: большое, малое, очень малое, следы.

### 2.2. Аналитические операции и реакции. Требования к ним

В химическом анализе для выявления присутствия/отсутствия веществ используют химические реакции. В ряде случаев, если не удастся выбрать достаточно чувствительную реакцию, проводят дополнительно физические испытания, например, спектральный анализ (табл. 1).

Для качественного анализа пригодны только те реакции, которые сопровождаются заметным, *характерным* только для этого вещества изменением реакционной смеси – аналитическим эффектом.

*Аналитическим эффектом* может быть появление (или исчезновение) осадка, окраски, выделение газов, способность экстрагироваться не смешивающимся с водой растворителем, характерной окраской пламени при внесении в него испытуемой пробы и т. п.

**Таблица 1**

**Примеры аналитических реакций**

Реакции, процесс	Примеры уравнений реакций	Аналитический эффект	Примеры открываемых ионов и веществ
Осаждения	$\text{Ba}^{+2} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$	Образование белого осадка	$\text{Ba}^{+2}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
Кислотно-основные	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	Выделение пузырьков газа	$\text{CO}_3^{2-}$
Окислительно-восстановительные	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Образование темно-коричневого осадка	$\text{Mn}^{+2}$
Комплексообразования	$\text{Fe}^{+3} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$	Появление красной окраски раствора	$\text{Fe}^{+3}$
Этерификации	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	Появление запаха груши	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Экстракции	$\text{I}_2(\text{водн.}) + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{I}_2(\text{орг.})$	Фиолетовый экстракт	$\text{I}_2$

В качестве таких реакций могут быть взяты реакции разных типов. Кроме того качественная реакция должна обладать высокой чувствительностью и селективностью.

### 2.3. Методы проведения качественного анализа

Для проведения качественного анализа используют систематический и дробный методы.

*Систематический метод* идентификации основан на переведении пробы в раствор, разделении смеси ионов на группы и подгруппы с помощью групповых реагентов, а затем в пределах этих групп обнаружении отдельных ионов характерными реакциями. Такой способ позволяет значительно увеличить количество получаемой аналитической информации и повысить ее надежность.

*Дробный метод* основан на непосредственном определении данного элемента или иона в объекте с помощью качественной реакции. Обнаружение иона осуществляется в два приема: сначала из раствора устраняются (маскируются) мешающие ионы, а затем с помощью характерной реакции осуществляется обнаружение определяемого иона.

На практике используют оба метода и по отдельности, и в сочетании. Для определения катионов обычно предпочитают проводить систематический качественный анализ, а для определения анионов – дробный.

**Группы реагентов, применяемые в качественном анализе:**

- 1) общие: реагируют преимущественно со всеми ионами (например: щелочи, гидроксид аммония, анионы сильных и слабых кислот, цинк);
- 2) групповые: взаимодействуют более чем с тремя ионами;
- 3) специфические или характерные для данного иона: действуют только на определенный ион.

*Способы проведения аналитических реакций: «сухой» и «мокрый».*

При «сухом» способе реагенты берут в твердом состоянии: проводят реакции при растирании порошков; получают стекловидные шарики при плавлении небольших количеств анализируемого вещества с бурой или ди-гидрофосфатом аммония; наблюдают окрашивание пламени.

При «мокром» способе предварительно растворяют реагенты в воде, кислоте или щелочи и аналитические реакции проводят, вводя в исследуемый раствор определенные реактивы, дающие с открываемым ионом характерный продукт взаимодействия.

Разновидности анализа в зависимости от количества используемых веществ: 1) макроанализ; 2) полумикроанализ; 3) ультрамикроанализ.

## **2.4. Качественный анализ катионов. Аналитическая классификация катионов**

При анализе образцов, содержащих достаточно большое число видов разнообразных катионов, их взаимное мешающее действие не позволяет использовать дробный метод анализа. В этом случае используют систематический анализ, чтобы предварительно разделить эти ионы на более мелкие группы с помощью подходящих групповых реагентов, а затем определять отдельные виды катионов внутри каждой группы.

Аналитическая классификация катионов на группы проводится не по всей совокупности химических свойств элементов, а по небольшому числу выбранных свойств конкретных ионов, которые определяют конкретную специфику их качественного анализа.

В каждом отдельном случае, исходя из определенных частных соображений, выбирают свойства катионов для распределения их на группы. В результате созданы разные классификации катионов и, как следствие этого, разные схемы анализа: кислотно-основная, сероводородная, аммиачно-фосфатная, тиацетамидная и др. Каждая из этих схем анализа обладает определенными достоинствами и недостатками, но в конечном итоге при тщательном выполнении все они дают правильные результаты.

В основу кислотно-основной схемы анализа положено разное отношение катионов к действию на них разных кислот и оснований, в частности,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В соответствии с их действием выделены шесть групп катионов (табл. 2).

**Таблица 2**

**Аналитическая классификация катионов**

Группы	Катионы	Групповой реагент	Примечание
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	—	Эти катионы в большинстве случаев образуют хорошо растворимые соли и группового реагента не имеют
II	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl	Эти катионы образуют мало-растворимые хлориды. Наибольшее значение произведения растворимости у $\text{PbCl}_2$ ( $1,6 \cdot 10^{-5}$ ), поэтому часть ионов $\text{Pb}^{2+}$ остается в растворе и в ходе систематического анализа попадает в III группу
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Эти катионы образуют мало-растворимые сульфаты. Наибольшей растворимостью обладает $\text{CaSO}_4$ ( $\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ). Для снижения растворимости следует добавлять равный объем этилового спирта
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	NaOH	Эти катионы образуют амфотерные гидроксиды или растворимые соли кислородсодержащих кислот и поэтому хорошо растворяются в избытке щелочей
V	$\text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	NaOH	Эти катионы образуют мало-растворимые гидроксиды или кислородсодержащие кислоты
VI	$\text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_4\text{OH}$	Эти катионы образуют прочные растворимые в воде аммиакаты, в результате образования которых нерастворимые гидроксиды легко переходят в раствор

В соответствии с кислотно-основной классификацией систематический ход качественного анализа смеси катионов можно представить схемой (рис. 1).

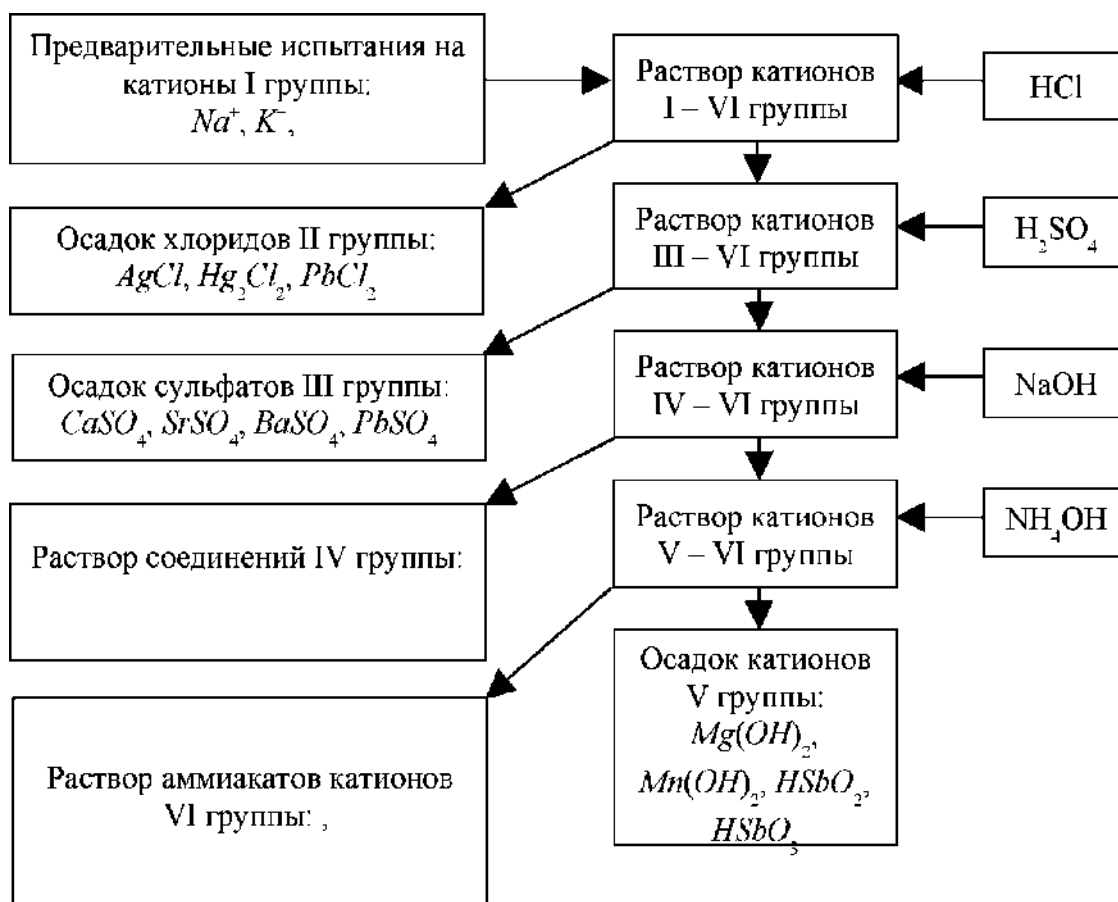


Рис. 1. Схема разделения катионов на аналитические группы

## 2.5. Аналитическая классификация анионов

Анализ анионов существенно отличается от анализа катионов, основанного на последовательном делении катионов на группы с помощью групповых реакций.

Для обнаружения большинства анионов чаще всего возможен дробный метод. Кроме того, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства анионов приводят к тому, что многие из них не могут находиться в растворе одновременно или в присутствии некоторых катионов из-за идущих между ними реакций. Например,  $S^{2-}$  и  $NO_3^-$ ;  $\Gamma$  и  $H_2AsO_4$ . Тем не менее, для упрощения анализа анионов предлагаются классификации, основанные на использовании разных реактивов в качестве групповых (табл. 3).

Также используется классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам.



**Таблица 3**

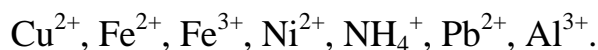
**Взаимодействие  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  с отдельными ионами**

Анионы	$\text{BaCl}_2$		$\text{AgNO}_3$	
	без под-кисления	при под-кислении	без подкисления	при подкислении
I группа $\text{Cl}^-$ $\text{Br}^-$ $\text{I}^-$	— — —	— — —	$\text{AgCl} \downarrow$ белый $\text{AgBr} \downarrow$ желтоватый $\text{AgI} \downarrow$ светло-желтый	$\text{AgCl} \downarrow$ белый $\text{AgBr} \downarrow$ желтоватый $\text{AgI} \downarrow$ светло-желтый
II группа $\text{SO}_4^{2-}$  $\text{CO}_3^{2-}$  $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ Белый  $\text{BaCO}_3 \downarrow$ Белый  $\text{BaHPO}_4 \downarrow$ белый	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ белый  —  —	—  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ Белый  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$ Желтый	—  —  —
III группа $\text{NO}_3^-$	—	—	—	—

Также используется классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам.

## Лабораторная работа 1. Качественный анализ катионов

Работа предусматривает изучение качественных реакций основных катионов и ознакомление с методом дробного анализа катионов. Необходимо исследовать качественные реакции катионов:



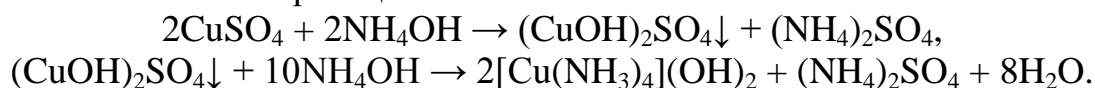
После проведения дробного анализа смеси катионов в контрольной пробе, следует составить отчет по результатам выполнения работы.

Результаты работы оформить в виде таблицы (табл. 4).

### Порядок выполнения работы

#### **Опыт 1. Открытие катиона $\text{Cu}^{2+}$ реакцией с $\text{NH}_4\text{OH}$**

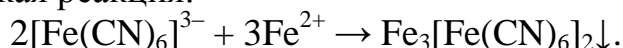
Аналитическая реакция:



В пробирку с 3–4 каплями соли двухвалентной меди прилейте в начале 1–2 капли 2 N раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Отметьте цвет выпавшего осадка. К полученному осадку добавьте несколько капель концентрированного аммиака до полного растворения осадка. В какой цвет окрашивается содержимое пробирки?

**Опыт 2. Открытие катиона  $\text{Fe}^{2+}$  реакцией с гексацианоферратом (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**

Аналитическая реакция:

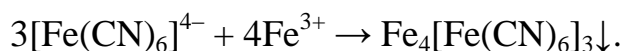


В пробирку с 3–4 каплями раствора соли двухвалентного железа прибавьте столько же капель 2 N раствора соляной кислоты и 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия.

Какой цвет имеет выпавший осадок «турнбулевой сини»? В отчете запишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

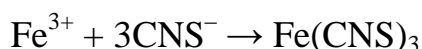
**Опыт 3. Открытие катиона  $\text{Fe}^{3+}$  реакцией с гексацианоферратом (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и реакцией с роданидом аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$**

1. В пробирку с 3–4 каплями раствора соли трехвалентного железа прибавьте для создания кислой среды 1–2 капли 2 N раствора соляной кислоты и 3–4 капли раствора гексацианоферрата (II) калия:



Какой цвет имеет выпавший осадок «берлинской лазури»? При избытке гексацианоферрата (II) калия образуется растворимая форма «берлинской лазури». Обратите внимание на разницу в оттенках цвета «турнбулевой сини» и «берлинской лазури».

2. В пробирку с 3–4 каплями раствора соли трехвалентного железа прибавьте 3–4 капли раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ :



В какой цвет окрашивается раствор?

В отчете запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 4. Открытие катиона  $\text{Ni}^{2+}$  реакцией с диметилглиоксимом (реактив Чугаева)**

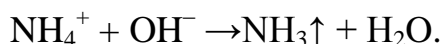
В пробирку с 3–4 каплями соли двухвалентного никеля прибавьте 4–6 капель 2 N раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 3–4 капли диметилглиоксима. В наблюдениях отметьте, в какой цвет окрашивается образующийся осадок.

При проведении дробного анализа рассматриваемой реакции мешают ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , которые дают с реактивом Чугаева красную окраску, а также катионы, образующие с  $\text{NH}_4\text{OH}$  окрашенные осадки гидроокисей. Для устранения мешающего влияния этих ионов проведите реакцию следующим образом. На полоску фильтровальной бумаги поместите каплю рас-

твора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , после чего к центру получившегося влажного пятна прикоснитесь капилляром с исследуемым раствором и снова подействуйте каплей раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Затем обведите пятно по периферии капилляром с диметилгоиоксимом и обработайте парами аммиака. В присутствии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  образуется розовое кольцо, а при больших количествах все пятно окрашивается в розовый цвет.

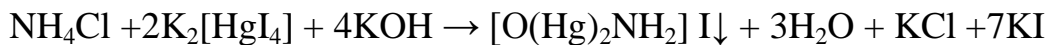
**Опыт 5. Открытие катиона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) реакцией с едкими щелочами и реактивом Несслера**

1. Едкие щелочи  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



В пробирку с 5–6 каплями соли аммония осторожно прибавьте 2–3 капли концентрированного раствора щелочи так, чтобы реактив не попал на стенки пробирки. Пробирку нагрейте на водяной бане и в верхнюю часть внесите кусочек фильтровальной бумаги, смоченной фенолфталеином, или кусочек влажной лакмусовой бумаги, не касаясь стенок пробирки. В какой цвет окрашивается индикатор в присутствии иона аммония? В отчете запишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

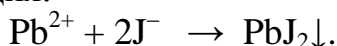
2. Реактив Несслера (смесь тетраiodo(II) меркурат калия с гидроксидом калия) образует с растворами солей аммония характерный осадок:



В пробирку с 4–5 каплями раствора соли аммония прибавьте 8–10 капель реактива Несслера. Отметьте цвет образующего осадка.

**Опыт 6. Открытие катиона  $\text{Pb}^{2+}$  реакцией с йодидом калия**

Аналитическая реакция:



В пробирку с 4–5 каплями раствора соли двухвалентного свинца прилейте 5–6 капель раствора  $\text{KI}$ . Отметьте цвет выпавшего осадка. Прибавьте к осадку 5–6 капель раствора уксусной кислоты и нагрейте пробирку на водяной бане, а затем охладите под струей холодной воды. Опишите произошедшие изменения. В отчете запишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 7. Открытие катиона  $\text{Al}^{3+}$  реакцией с ализарином**

Поместите в пробирку 2 капли раствора какой-либо соли алюминия и прилейте 3 капли  $\text{NH}_4\text{OH}$ . К полученному осадку  $\text{Al}(\text{OH})_3$  прибавьте несколько капель свежеприготовленного раствора ализарина, прокипятите. После охлаждения содержимого пробирки добавьте в нее 3–5 капель уксусной кислоты. В какой цвет окрашивается выпавший осадок?

При проведении дробного анализа смеси наилучший результат получается при проведении капельного метода. Для этого на лист фильтровальной бумаги, пропитанной 5 %-ным водным раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$  и высушенной, нанесите каплю анализируемого раствора (либо соль алюминия, либо контрольный раствор). В центр полученного пятна добавьте каплю дистиллированной воды, 1–2 капли спиртового раствора ализарина, а затем пятно обработайте парами аммиака над фарфоровой чашкой с  $NH_4OH$  и высушите. В присутствии катиона алюминия появляется красное кольцо ализариноалюминиевого лака. Для большей отчетливости по завершении реакции бумагу поместите на 2 минуты в горячую воду.

**Опыт 8. Контрольное определение присутствующих катионов методом дробного анализа**

Последовательно и точно выполняя качественные реакции, изученные ранее, проверьте наличие каждого из известных вам катионов в исследуемом растворе. Результаты опытов внесите в табл. 4.

**Таблица 4**

**Результаты опытов**

Определяемый ион	Качественный реактив на ион	Наблюдаемый эффект	Результат опыта
$Pb^{2+}$	KJ	Золотисто-желтый осадок	+
...			

На основании полученных результатов сделайте вывод о наличии в контрольном растворе № \_\_\_\_\_ тех или иных ионов.

**Лабораторная работа 2. Качественный анализ анионов**

Работа предусматривает изучение качественных реакций основных анионов и ознакомление с методом дробного анализа анионов. Необходимо исследовать качественные реакции анионов  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . После проведения дробного анализа смеси катионов и анионов в контрольной пробе следует составить отчет по результатам выполнения работы.

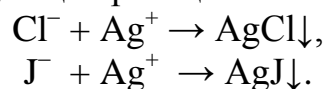
Результаты работы оформить в виде таблицы (табл. 5).

**Порядок выполнения работы**

**Опыт 1. Открытие анионов  $Cl^-$ ,  $I^-$  реакцией с нитратом серебра  $AgNO_3$ .**

В две пробирки налейте по 2–3 капли 2 N раствора азотной кислоты и 3–4 капли раствора нитрата серебра. Затем в одну пробирку прилейте

3–4 капли раствора, содержащего анион хлора, например NaCl, а в другую столько же капель раствора, содержащего анион йода, например KJ. В пробирках протекают следующие реакции:



В отчете запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде и укажите цвета образующихся осадков. Затем в пробирки с йодидом и хлоридом серебра добавьте несколько капель концентрированного аммиака. Отметьте, в какой пробирке происходит растворение осадка.

Напишите реакцию образования комплексного соединения  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .

Сделайте вывод о том, как можно отличить осадок хлорида серебра от осадка йодида серебра.

### **Опыт 2. Открытие иона $\text{SO}_4^{2-}$ раствором хлорида бария $\text{BaCl}_2$**

В пробирку с 3–4 каплями раствора, содержащего сульфат-ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , прибавьте 3–4 капли концентрированной соляной кислоты для создания кислой среды и столько же капель 2 N раствора хлорида бария.

Опишите цвет выпавшего осадка. В отчете уравнение реакции запишите в молекулярном и ионном виде.

### **Опыт 3. Контрольное определение методом дробного анализа присутствующих катионов и анионов**

Последовательно и точно выполняя качественные реакции, изученные ранее, проверьте наличие каждого из известных вам катионов и анионов в исследуемом растворе. Результаты опытов внесите в табл. 5.

На основании полученных результатов сделайте вывод о наличии в контрольном растворе № \_\_\_\_\_ тех или иных ионов.

**Таблица 5**

#### **Результаты опытов**

Определяемый ион	Качественный реактив на ион	Наблюдаемый эффект	Результат опыта
$\text{SO}_4^{2-}$ ,	$\text{BaCl}_2$	Белый осадок	-

**Внимание!** При выполнении дробного анализа смеси вместо соли, содержащей изучаемый ион, берут такое же количество капель контрольного раствора.

#### **Содержание отчета**

В отчете следует указать цель работы, задание, кратко описать проведенные опыты. В описании опытов необходимо отметить наблюдения за изменением окраски растворов или за выпадением осадков. Уравнения реакций записать в ионном и молекулярном виде.

Результаты дробного анализа контрольной пробы должны быть оформлены в виде таблицы. В выводе должно быть отражено, какие ионы были обнаружены в контрольной пробе.

### Контрольные вопросы и задания

1. Для чего предназначен аналитический контроль производства?
2. Какие объекты производств подлежат анализу?
3. Укажите основные задачи аналитической химии.
4. Какие этапы аналитического процесса вам известны?
5. Чем определяется выбор метода анализа?
6. Что такое аналитический сигнал?
7. Какую зависимость выражает уравнение связи?
8. По каким признакам классифицируются методы анализа?
9. Перечислите требования, предъявляемые к методам анализа.
10. Дайте определение аналитическому эффекту реакции. Приведите примеры.
11. Каковы способы проведения аналитических реакций?
12. Какие параметры характеризуют чувствительность аналитической реакции?
13. Что такое «фазовый» анализ?
14. Для чего необходим отбор средней пробы?
15. Дайте характеристику методам качественного анализа.
16. В чем сущность дробного анализа?
17. В каких случаях применяется микроанализ?
18. Назовите группы реагентов, применяемых в качественном анализе.
19. Приведите кислотно-основную классификацию катионов и укажите для каждой группы соответствующий групповой реагент.
20. Приведите классификацию анионов. Какой принцип заложен в основе классификации?
21. «Маскировка» ионов. Дайте определение и укажите, для каких целей она применяется в качественном анализе.

### Тема 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

**Количественный анализ** предназначен для определения количественных соотношений составных частей исследуемого вещества.

В ряде случаев требуется установить содержание *всех элементов, ионов или соединений*, входящих в состав данного исследуемого вещества. Например, при анализе медных сплавов (бронз и латуней) определяют содержание меди, олова, свинца, цинка и других элементов. При анализе



растворов электролитных ванн, применяемых для никелирования металлов, определяют содержание  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.

В других случаях требуется установить содержание *некоторых отдельных элементов, ионов или соединений*, входящих в состав анализируемого продукта. Так, при анализе металлического сплава исследователя может интересовать лишь содержание меди и олова, или ванадия и вольфрама, или алюминия и магния, или только железа и т. д.

Иногда определяют не только общее содержание того или иного элемента, но и формы нахождения его в исследуемом веществе. Таким образом, количественный анализ позволяет установить:

- количественные соотношения составных частей неизвестного соединения, т. е. установить его формулу;
- содержание или концентрацию определяемого вещества в исследуемом образце.
- содержание всех или некоторых элементов или ионов, входящих в состав данного вещества;
- содержание всех или некоторых главных (основных) компонентов анализируемой смеси;
- содержание определенных форм того или иного элемента;
- содержание неглавных (неосновных) компонентов (примесей);
- содержание микропримесей в особо чистых веществах (металлах, сплавах, полупроводниковых материалов и т. п.).

В основе *химических* методов анализа лежат *химические реакции* трех типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразования.

К химическим методам анализа относятся:

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

К гравиметрическим методам анализа можно отнести:

**Методы осаждения** – это методы, при которых навеску анализируемого вещества растворяют и прибавляют 1,5-кратный избыток реагента-осадителя, соблюдая необходимые условия осаждения. Полученный осадок называют *осаждаемой формой*. Осадок отделяют от раствора (чаще всего фильтрованием), промывают, затем высушивают или прокаливают, получая *гравиметрическую* (весовую) форму. Массу определяемого компонента  $m_a$  рассчитывают по формуле

$$m_a = m_B \cdot F \cdot 100/a, \%$$

где  $m_B$  – масса высушенного или прокаленного осадка, г;  $F$  – гравиметрический фактор, определяемый по химической формуле гравиметрической формы;  $a$  – навеска анализируемого вещества, г.

*Гравиметрические факторы*, называемые также аналитическими множителями или факторами пересчета, вычисляют как отношение моле-

кулярной массы определяемого компонента к молекулярной массе гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов.

**Методы выделения** основаны на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном его взвешивании. Например, при определении содержания золы в твердом топливе сжигают определенное количество (навеску) этого топлива, взвешивают золу и вычисляют процентное содержание ее во взятом образце.

**Методы отгонки** состоят в том, что определяемый компонент «количественно» выделяют в виде летучего соединения (газа, пара) действием кислоты, основания или высокой температуры на анализируемое вещество. Например, определяя содержание двуокиси углерода в карбонатной породе, обрабатывают образец ее соляной кислотой. Выделившийся газ пропускают через поглотительные трубки со специальными реактивами. По увеличению массы поглотительной трубки определяют количество выделившегося  $\text{CO}_2$ .

**Методы термогравиметрии.** Выполнение большинства операций гравиметрического анализа (фильтрование, высушивание и прокаливание осадка, доведение его до постоянной массы) отнимает очень много времени. Однако с помощью термовесов, сконструированных Дювалем, удастся значительно ускорить определение. В этом приборе можно нагревать твердые вещества до температуры приблизительно  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  и наблюдать, как изменяется их масса. При этом прибор автоматически вычерчивает на бумаге кривую изменения массы вещества. Получающаяся ступенчатая кривая характеризует изменение массы осадка в процессе повышения температуры и даже позволяет судить о химических превращениях веществ. Например, такая кривая показывает, что кристаллогидрат оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  устойчив лишь при температуре не выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . При повышении температуры до  $226\text{ }^\circ\text{C}$  он разрушается с образованием безводной соли  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Последняя при  $420\text{ }^\circ\text{C}$  разлагается с получением карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ . Далее при  $660\text{ }^\circ\text{C}$  начинается распад карбоната на окись кальция и двуокись углерода. Этот процесс заканчивается при температуре  $840\text{ }^\circ\text{C}$ .

**2. Объемные** методы анализа – основаны на измерении объемов жидких, твердых и газообразных продуктов или их водных и неводных растворов.

Известны разнообразные объемные методы анализа:

а) титриметрический – измерение объема израсходованного на реакцию реактива точно известной концентрации;

б) газовый объемный – анализ газовых смесей, основанный на избирательном поглощении из анализируемой газовой смеси определяемого компонента подходящими поглотителями;

в) седиментационный объемный – основан на расслоении дисперсных систем под действием силы тяжести, сопровождающемся отделением

дисперсной фазы в виде осадка и последующем измерении объема осадка в градуированной центрифужной пробирке. Например, в микро- и ультрамикроанализе содержание серы находят путем окисления ее до сульфатной и последующем осаждении в виде осадка сульфата бария, определяемого указанным методом.

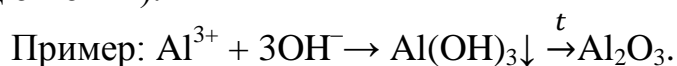
Основными достоинствами химических методов анализа являются простота выполнения и достаточно высокая точность (0,10...0,01 %).

К недостаткам химических методов анализа относятся большая продолжительность и высокий предел обнаружения ( $10^{-1}$ ... $10^{-2}$  %).

### 3.1. Гравиметрический метод анализа

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

*Гравиметрический анализ* заключается в *выделении вещества* в чистом виде и его *взвешивании*. Чаще всего такое выделение проводят *осаждением*, реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (метод отгонки).



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

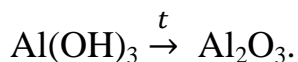
*Осаждение* – это наиболее важная операция в гравиметрическом анализе. Главная цель операции осаждения – наиболее полно перевести в осадок определяемый компонент и чем полнее это будет сделано, тем точнее получится результат анализа.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется *осаждаемой формой*.

Например, при осаждении бария формой осаждения является  $\text{BaSO}_4$ , при осаждении алюминия – соответствующий гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

После фильтрования и промывания осадок высушивают, прокаливают до постоянной массы и взвешивают. Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют *гравиметрической формой*.

При высушивании и прокаливании осадков могут происходить химические процессы, например



Гравиметрическая форма по составу может отличаться от формы осаждения. Нередко, однако, форма осаждения и гравиметрическая форма совпадают, как это видно на примере  $\text{BaSO}_4$ .

Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{SiO}_2$
$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$
$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$

В качестве формы осаждения в гравиметрическом анализе можно использовать далеко не любой осадок. К *осаждаемой форме* предъявляются следующие требования:

- осадок должен быть малорастворим, т. е. осаждение должно быть достаточно полным;
- полученный осадок должен быть чистым и легко фильтрующимся;
- при прокаливании форма осаждения должна легко и полно переходить в гравиметрическую.

### Выбор оптимальных условий для гравиметрических определений

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

**Образование кристаллических осадков.** Для осаждения кристаллических осадков необходимо соблюдать следующие условия.

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

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

ионов в растворе. Избыток осаждающего иона следует прибавлять по окончании осаждения.

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

**Образование аморфных осадков.** При осаждении аморфных осадков необходимо вести осаждение из горячего раствора и в присутствии коагулирующего электролита. Это осаждение проводят из концентрированных растворов. При этом осадки хорошо свертываются, их легче отфильтровать и промывать. К раствору с осадком по окончании осаждения приливают большой объем (до 100 см<sup>3</sup>) воды и смесь перемешивают. Происходит нарушение адсорбционного равновесия. Осадок не рекомендуется оставлять в соприкосновении с раствором длительное время.

Абсолютной полноты осаждения достичь нельзя, но можно уменьшить потери до нескольких сотых долей процента. Важную роль играет при этом выбор осадителя и его количество. Осадитель по возможности выбирают *летучим*, чтобы при недостаточном промывании осадка от маточного раствора, избыток осадителя улетучился при прокаливании, так, для осаждения бария следует выбирать H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а не Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Количество осадителя берут с избытком обычно в *полтора, два* раза больше расчетного для уменьшения растворимости осадка. Расчет количества осадителя ведут по массе осаждаемой формы.

**Фильтрация** – это отделение осадка от раствора с помощью какого-нибудь *пористого* материала (*фильтра*), задерживающего осадок.

В качестве пористого материала, в зависимости от свойств осадка, могут использоваться фильтры из асбеста, фарфора, платины, чаще из пористого стекла, а также бумажные беззольные фильтры, которые получают из обычной фильтровальной бумаги, обрабатывая ее соляной и фтористоводородной кислотами. При этом из бумаги вымываются минеральные примеси (CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), поэтому после сжигания беззольного фильтра практически не остается золы (вес золы после сгорания фильтра равен 0,00003–0,0007 г, что значительно меньше точности взвешивания).

**Промывание осадка** – это удаление примесей адсорбированных на поверхности осадка, а также маточного раствора, пропитывающего осадок. Выбор промывной жидкости зависит от свойств осадка. Обычно используют дистиллированную воду, содержащую определенные добавки, назначение добавок показано в табл. 6.

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



имеющий общий ион с осадком, так как присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка.

Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз, или неводным растворителем (часто спиртом), а склонные к пептизации осадки – раствором соли аммония или другого подходящего электролита.

**Аморфные осадки** промывают разбавленными растворами электролитов (например,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), избыток которых улетучивается при прокаливании осадка.

**Таблица 6**

**Выбор промывной жидкости**

Свойства осадка	Добавка	Назначение добавки
Большая растворимость	Электролит, содержащий одноименные ионы	Уменьшение растворимости осадка
Аморфные осадки	Сильные электролиты ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3$ и т. п.)	Уменьшение пептизации
Гидролизуетость	Кислоты, основания	Подавление гидролиза

После промывания на фильтре находится практически чистый осадок (форма осаждения), который *высушиванием или прокаливанием* превращают в *гравиметрическую* форму – соединение пригодное для взвешивания.

**Требования к гравиметрической форме**

1. Строгое соответствие состава определенной химической формуле.
2. Химическая устойчивость, т. е., форма не должна быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающей среды.
3. Желательно, чтобы у гравиметрической формы была большая относительная молекулярная масса, а содержание определяемого элемента в ней было возможно меньшим. В этом случае погрешности при анализе, будут меньше сказываться на его результатах.

**Соосаждение**

1. Образование осадка в растворе осложняется протеканием различных сопутствующих процессов, называемых соосаждением, то есть сопряженным осаждением. Соосаждение обуславливается склонностью некоторых соединений, хорошо растворимых в данном растворителе, осаждаться во время образования осадка совместно с выпадающими в осадок малорастворимыми соединениями. Большое значение имеет взаимодей-



ствие ионов в растворе с поверхностью уже образовавшегося осадка и ряд других процессов, не учитываемых правилом ПР.

Соосаждение может быть объяснено различными явлениями:

- образование химических соединений между осаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями;
- образование смешанных кристаллов, состоящих из основного соединения и примесей, кристаллизующихся в одной и той же кристаллической форме;
- окклюзией, т. е. захватом образующимся осадком растворимых в данной среде примесей, что наблюдается при быстром росте кристаллических осадков;
- переходом примесей в осадок после его образования при стоянии (адсорбцией), чем больше поверхность, тем сильнее адсорбция примесей, тем больше загрязнение осадка.

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

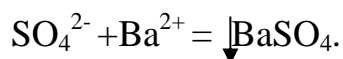
Метод соосаждения на коллекторе широко применяется в аналитической практике.

Соосадителями могут быть неорганические, органические и смешанные соединения (фосфат железа (III), гидроксид алюминия, метиловый фиолетовый, метиловый оранжевый, нафталин- $\alpha$ -сульфо кислота и др.).

### **Лабораторная работа 3. Количественный анализ весовым методом**

#### **Определение содержания сульфат-ионов**

Сульфат-ионы определяют методом осаждения в виде малорастворимой соли  $\text{BaSO}_4$ . Реактивом для осаждения служит раствор хлористого бария. Осаждение ведут из кислого раствора при  $\text{pH} < 2$  при температуре, близкой к температуре кипения. Уравнение реакции:



**Ход определения.** Навеску анализируемой соли 0,3г переносят в стакан емкостью 200-300 мл и растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

К полученному раствору приливают 2–3 мл 2N раствора соляной кислоты. В другой стакан отмеривают 6 мл 1N раствора хлорида бария и разбавляют водой до 50 мл. Приготовленные растворы нагревают почти до кипения. В исследуемый раствор при энергичном помешивании медленно прибавляют раствор хлористого бария (при перемешивании стеклянной палочкой не следует касаться ею стенок и дна стакана).

Раствор с осадком оставляют до следующего занятия для созревания осадка. Проверяют полноту осаждения сульфат-иона. Для этого к раствору над осадком приливают осторожно по стенке стакана 2–3 капли раствора хлорида бария. Если при этом не наблюдается помутнения раствора, то полное осаждение достигнуто. Если раствор мутнеет, то добавляют еще 0,5–1 мл раствора осадителя и снова проверяют полноту осаждения.

Прозрачный раствор отфильтровывают по стеклянной палочке через плотный фильтр (синяя лента), после чего осадок промывают 3–4 раза декантацией, вливая в стакан каждый раз по 20–30 мл холодной дистиллированной воды из промывалки. По окончании промывания осадок количественно переносят на фильтр и промывают на фильтре, направляя струю воды из промывалки по краю фильтра внутрь, чтобы смыть осадок в центр воронки. Разовое количество промывной жидкости не должно превышать половины фильтра. Промывание повторяют несколько раз до полного удаления ионов хлора, то есть до тех пор, пока собранная в пробирку порция стекающей с фильтра жидкости, слегка подкисленная азотной кислотой, не будет давать мути хлорида серебра при действии нитрата серебра.

После промывания осадка воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф и высушивают до слегка влажного состояния фильтра. Вынутый из воронки фильтр с осадком свертывают и помещают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель. Тигель ставят в муфельную печь и осторожно озоляют фильтр при небольшой температуре печи. Затем прокаливают тигель с осадком при температуре 700–800° в течение 40 минут, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют в течение 10–15 мин. до установления постоянного веса.

По полученному весу  $\text{BaSO}_4$  и весу взятого для анализа сульфата вычисляют процентное содержание сульфат иона.

### Анализ доломита

Доломитами называются широко распространенные в природе осадочные породы, состоящие из карбонатов кальция и магния. Соотношение этих карбонатов в доломитах весьма различно. Условно состав доломита обозначают формулой  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ .

В доломитах всегда присутствует небольшое количество влаги, нерастворимые в воде компоненты, соединения железа, алюминия и др.

Рекомендуется определять в доломитах потерю при прокаливании, содержание нерастворимого остатка, суммы полуторных окислов и  $\text{MgO}$ .

**Определение потери при прокаливании.** Навеску доломита 0,5 г помещают в фарфоровый тигель, заранее прокаленный и взвешенный. Тигель с навеской доломита прокаливают в муфельной печи, сначала осторожно повышая температуру, а затем при температуре не ниже 1000 °С в течение 1,5–2 часов. Охлажденный в эксикаторе тигель взвешивают и снова прокаливают до постоянного веса.

Вычисляют потери при прокаливании:

$$\% \text{ П.П.П.} = \frac{a * 100}{g},$$

где  $a$  – потеря в весе, г ;  $g$  – навеска доломита, г.

**Определение нерастворимого остатка.** 1г доломита помещают в химический стакан емкостью 150 мл, смачивают водой и, покрыв часовым стеклом, добавляют небольшими порциями 15–20 мл HCl (1:1).

После прекращения выделения CO<sub>2</sub> раствор нагревают и кипятят 5–7 минут. К раствору добавляют еще 15–20 мл HCl (2:1) и вновь кипятят 5–7 минут. Затем доливают водой 70–80 мл и кипятят 3–5 минут. Снимают стекло и обмывают его внутреннюю выпуклую часть над стаканом струей воды из промывалки. После этого незначительный нерастворимый остаток отфильтровывают, пользуясь небольшим фильтром (белая лента).

Стакан и осадок на фильтре промывают 5–6 раз 5 % HCl, а затем горячей водой до исчезновения хлорид-ионов. Фильтрат сохраняют для дальнейшего анализа. Фильтр с нерастворимым осадком высушивают и прокаливают до постоянного веса в заранее подготовленный тигель. Вычисляют содержание нерастворимого остатка:

$$\omega(\%) \text{H}_2\text{O} = a \cdot 100 / g,$$

где  $a$  – вес осадка, г ;  $g$  – навеска доломита, г.

**Определение суммы полуторных окислов.** Для совместного осаждения гидроокисей железа и алюминия к фильтрату объемом 150–200 мл, находящемуся в стакане емкостью 250–300 мл, прибавляют 1–2 г хлорида аммония и 5–6 капель концентрированной перекиси водорода для окисления железа. Раствор кипятят 5–7 минут, приливают 2–3 капли индикатора (метилового красного) и при температуре 50–60 °С, помешивая, медленно прибавляют 10 %-ный раствор аммиака до перехода окраски индикатора в желтый цвет и появления запаха аммиака. Затем раствор снова доводят до кипения и оставляют на 5 минут на включенной плитке, пока осадок соберется на дне в крупные хлопья. После этого приступают к декантации и фильтрованию через фильтр (красная лента). Осадок промывают двухпроцентным раствором нитрата аммония до исчезновения ионов хлора. Фильтрат сохраняют для последующего определения в нем CaO и MgO.

Промытый фильтр с осадком высушивают и сжигают в подготовленном заранее тигле. Осадок прокаливают до постоянного веса при температуре 900-1000 °С.

Вычисление производят по формуле

$$\% R_2O_3 = \frac{a * 100}{g},$$

где  $a$  – вес осадка, г ;  $g$  – навеска доломита, г.

**Определение оксида магния и оксида кальция.** Определяя общую жесткость воды в мг-экв, узнают содержание кальция и магния в объеме исследуемого раствора.

**Определение общей жесткости воды.** Фильтрат после отделения полуторных окислов количественно переносят в мерную колбу емкостью 0,5 литра, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. В коническую колбу емкостью 250–300 мл отмеривают пипеткой 10 мл исследуемого раствора, доливают дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 5–7 капель индикатора хромогена черного и медленно титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в синюю с зеленоватым оттенком или в синева-то-сиреневую. Жесткость рассчитывают по формуле

$$Ж_{H_2O} = C_{ТрБ} \cdot V_{ТрБ} \cdot 500/10, \text{ мг-экв/0,5л}$$

**Определение содержания окиси магния.** В коническую колбу емкостью 250–300 мл отбирают пипеткой 25 мл исследуемого раствора, добавляют 1 мл аммиачного буферного раствора, 5–7 мл насыщенного раствора оксалата аммония и дают раствору постоять 10 минут. После этого раствор с осадком  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  фильтруют через плотный фильтр(синяя лента) и промывают осадок три раза небольшим количеством холодной дистиллированной воды. К фильтрату добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора (который употребляют при определении общей жесткости воды), 5–7 капель индикатора – хромогена черного и титруют раствором трилона Б. Вычисляют содержание  $MgO$ , %:

$$g_{MgO} = T_{ТрБ/MgO} \cdot V_{ТрБ} \cdot 500 \cdot 100/25 \text{ m},$$

где  $m$  – навеска доломита.

Расчет содержания окиси магния, % :

$$g_{CaO} = (Ж - C(1/2T_{ТрБ}) \cdot V_{ТрБ} \cdot 500/25) \cdot M(1/2MgO) \cdot 100/1000 \cdot m,$$

где  $V_{ТрБ}$  – объём раствора трилона Б, затраченного на титрование при определении  $MgO$ , мл;  $m$  – навеска доломита, г.

Результаты анализа доломита заносят в таблицу.

### Контрольные вопросы и задания

1. Каковы цели и задачи количественного анализа? Дайте классификацию методов количественного анализа.
2. Объясните сущность гравиметрического метода анализа, его достоинства и недостатки. Приведите классификацию гравиметрических методов анализа.
3. Дайте характеристику основных операций гравиметрического метода анализа.
4. Приведите схему образования осадков. Перечислите условия осаждения кристаллических осадков, аморфных осадков.
5. Каковы условия достижения полноты осаждения? Как влияет избыток одноименного иона на полноту осаждения? Покажите влияние «солевого» эффекта на величину растворимости.
6. Назовите правило произведения растворимости в точной и приближенной форме. Каков физический смысл этого понятия?
7. Какие растворы называются разбавленными, насыщенными, пересыщенными с позиции правила произведения растворимости?
8. Что такое относительное пересыщение? Как оно связано с числом центров кристаллизации и скоростью кристаллизации?
9. Что называют растворимостью и что понимают под растворимостью малорастворимого вещества?
10. Как вычислить растворимость по величине произведения растворимости?
11. Как зависит растворимость осадка от размера его частиц? Какие процессы происходят при выстаивании кристаллических осадков?
12. Что такое соосаждение? Чем оно обусловлено? Почему необходимо предупреждать соосаждение при гравиметрическом анализе?
13. Расскажите о сущности адсорбции. Какие осадки лучше адсорбируют растворенные вещества? Как очистить осадок от адсорбированных веществ?
14. В чем сущность окклюзии? Приведите примеры и приемы освобождения осадков от окклюдированных примесей.
15. В чем сущность изоморфного соосаждения? Дайте примеры и приемы борьбы с изоморфным соосаждением.
16. Укажите и обоснуйте различные способы уменьшения соосаждения.
17. Что такое переосаждение и как его проводят? Для чего, чем и как промывают осадки?
18. Расскажите об операции фильтрования, условиях и порядке её выполнения.
19. Что такое осаждаемая и гравиметрическая форма осадков? Назовите примеры и условия их образования.

20. Дайте характеристику и назовите условия проведения основных операций взвешивания.

21. Назовите приемы расчетов и вычислений в гравиметрическом анализе. Какова оценка результатов анализа?

### 3.2. Титриметрический (объёмный) анализ

#### Основные понятия и классификация

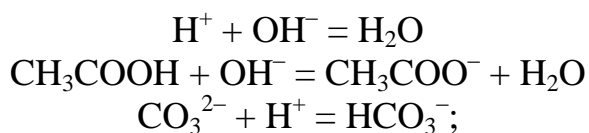
Титриметрический анализ основан на *точном измерении* количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. *Титрование* – это постепенное прибавление титрованного раствора к анализируемому раствору для определения точно эквивалентного количества определяемого вещества.

Слово «титриметрический» произошло от слова *титр* (titre – франц.– титул, качество; titulus – лат.– надпись). В аналитической химии титр – один из способов выражения концентрации.

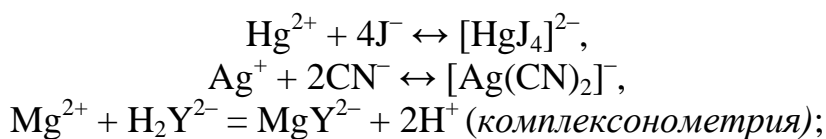
*Титр показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл (см<sup>3</sup>) раствора.*

Титриметрические методы анализа можно классифицировать по типу основной реакции, протекающей при титровании, и различают:

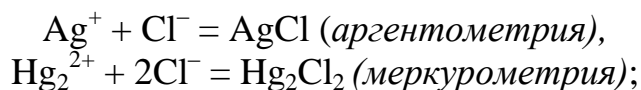
*методы кислотно-основного взаимодействия, связанного с процессом передачи протона:*



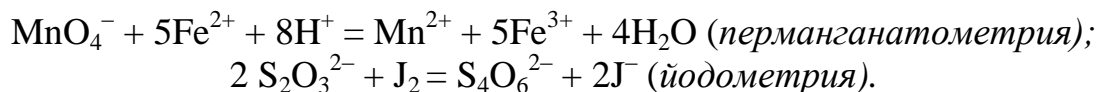
*методы комплексообразования, использующие реакции образования комплексных соединений:*



*методы осаждения, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений:*



*методы окисления-восстановления:*





В методах классического титриметрического анализа количество реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, находят по объему раствора вещества, вступившего в реакцию.

Анализируемый раствор называют *аналитом*, а раствор, которым титруют, называют *титрованным* или *стандартным раствором*. Концентрация стандартного раствора должна быть известна с высокой точностью.

*Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называют точкой эквивалентности.* Ее можно заметить по изменению индикатора – специального вещества, которое вводят в титруемый раствор (внутренняя индикация). В области точки эквивалентности (т. э.) индикатор изменяет свой цвет, образуется осадок или наблюдается другой визуальный эффект. *Момент титрования, когда наблюдается изменение индикатора, называется точкой конца титрования (т. к. т.).*

В идеальном случае т. э. и т. к. т. совпадают. Чем больше разница между ними, тем больше погрешность титрования при прочих равных условиях. Поэтому необходимо тщательно подходить к подбору индикатора.

### **Индикаторы. Классификация индикаторов**

*Индикаторы* – вещества, которые дают возможность установить конечную точку титрования.

Различают *внутренние* и *внешние индикаторы*. Часто индикатор вводят в титруемый раствор. В процессе титрования он все время там находится. Такая индикация называется *внутренней*. Иногда во время титрования отбирают каплю титруемого раствора и помещают ее на индикаторную бумагу или фильтровальную бумагу, пропитанную раствором индикатора, а также смешивают каплю титруемого раствора с каплей индикатора на часовом стекле. Такая индикация называется *внешней*.

Различают *обратимые* и *необратимые индикаторы*.

Индикатор может представлять собой обратимую систему, изменяющуюся в ту или иную сторону по мере изменения того или иного физико-химического параметра (например, pH раствора, окислительно-восстановительного потенциала и т. д.). Это *обратимые индикаторы*.

Пример. Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, способны менять свою окраску практически любое число раз по мере изменения pH раствора в сторону кислотной или щелочной реакции.

*Необратимые индикаторы* – индикаторы, с помощью которых можно наблюдать конечную точку титрования только один раз, что обусловлено необратимым изменением химического состава и строения индикатора.

Пример. Окислительно-восстановительные индикаторы, которые в процессе окисления-восстановления подвергаются химическому разрушению.

В ряде случаев роль индикатора выполняет одно из веществ, принимающих участие в реакции или образующихся в ходе титрования.

*Пример 1.* Титрование тиосульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ), избыток которого окрашивает титруемый раствор в малиновый цвет.

*Пример 2.* Титрование броматом в кислой среде, сопровождающееся при избытке бромата выделением свободного брома, окрашенного в желто-бурый цвет.

В зависимости от типа используемой при титровании реакции индикаторы подразделяются на:

1. *Кисотно-основные*, реагирующие на изменение pH раствора. Используются в методах нейтрализации и колориметрии для определения pH среды (фенолфталеин, метилоранж и др.).

2. *Окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы*, реагирующие на изменение окислительно-восстановительного потенциала системы. Используются в реакциях окисления–восстановления (дифениламин, азокрасители и др.).

3. *Комплексонометрические индикаторы*, представляющие собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (металл-индикаторы), разрушающиеся под действием титранта с изменением окраски. Используются в методах комплексообразования. К ним относятся: эриохром черный Т, ксиленоловый оранжевый и др.

4. *Адсорбционные индикаторы*, реагирующие на изменение концентрации ионов, осаждаемых в виде малорастворимых соединений, например, при изменении концентрации  $\text{Cl}^-$ , осаждаемого в виде  $\text{AgCl}$ . Примерами таких индикаторов служат: флуоресцеин, эозин и др.

5. Известны также *радиоактивные, хемилюминесцентные* и др.

#### ***Требования к реакциям, лежащим в основе титриметрических методов анализа:***

1. Взаимодействие титранта с определяемым веществом должно соответствовать стехиометрическому уравнению реакции. Титрант должен расходоваться только на реакцию с определяемым веществом. В свою очередь, определяемое вещество должно реагировать только с титрантом и не взаимодействовать, например, с кислородом воздуха.

2. Реакция должна протекать количественно, то есть константа равновесия реакции титрования должна быть велика.

3. Реакция должна протекать с большой скоростью.

4. Должен быть способ определения конца титрования.

5. Раствор титранта должен быть стандартизован.

Наиболее важными являются *выбор индикатора и стандартизация раствора титранта*.

## Стандартизация раствора титранта

Под стандартизацией раствора титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей  $\pm 0,1\%$ . Обязательным условием этой процедуры является высокая точность определения концентрации титранта. Различают *приготовленные* и *установленные* растворы титрантов.

*Приготовленные растворы* получают путем растворения точной навески тщательно очищенного исходного вещества в определенном объеме воды или другого растворителя (например, раствор  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Однако многие растворы таким путем приготовить нельзя, в том числе,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KMnO}_4$ . В таких случаях готовят раствор титранта приблизительной концентрации, а потом его стандартизуют, то есть устанавливают концентрацию с необходимой точностью. Такие *растворы* называют *установленными*.

Для стандартизации титрантов применяют специальные установочные вещества, так называемые *первичные стандарты*. Первичные стандарты – вещества, имеющие состав, точно отвечающий химической формуле. Они должны удовлетворять следующим требованиям:

- быть устойчивыми на воздухе и иметь, по возможности, большую молярную массу эквивалента;
- быть негигроскопичными;
- быть доступными, иметь высокую чистоту (х. ч. или ч. д. а.), либо легко очищаться от примесей;
- быть не токсичными;
- реакция вещества титранта с установочным веществом должна протекать быстро, количественно и стехиометрически.

Растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  часто стандартизуют по дифталату калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  или дигидрату щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  стандартизуют по карбонату натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или декагидрату тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Растворы  $\text{KMnO}_4$  – по оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Иногда для стандартизации используют вторичные стандарты. В качестве вторичных стандартов выступают титрованные растворы веществ, способных взаимодействовать с титрантом. Например, стандартизацию раствора  $\text{HCl}$  можно сделать по титрованному раствору  $\text{NaOH}$ .

Основное правило, которое необходимо помнить: *стандартизация титранта и последующее выполнение анализа необходимо проводить в одних и тех же условиях, а для стандартизации использовать то же вещество, которое будет анализироваться в дальнейшем.*

Стандартные растворы готовят в мерных колбах из фиксаналов, которые содержат точно фиксированное количество вещества, обычно  $0,1$  моль эквивалента.

При стандартизации растворов используют: метод отдельных навесок и метод пипетирования.

**Метод отдельных навесок.** Рассчитывают массу навески стандартного вещества при условии, что расход титранта на ее титрование составляет не более 20 см<sup>3</sup>. На аналитических весах взвешивают в бюксах три навески, которые могут отличаться от рассчитанной на  $\pm 10\%$ . Затем их переносят точно в конические колбы для титрования, добавляют индикатор и титруют. Рассчитывают молярную концентрацию титранта для каждой навески стандартного вещества и расхождение между наибольшим и наименьшим результатами. Если расхождение не превышает 0,2–0,3 %, то берут среднее значение из всех трех результатов. В случае большего расхождения взвешивают еще одну навеску стандартного вещества, титруют ее, находят четвертый результат и снова проверяют сходимость значений молярной концентрации.

**Метод пипетирования.** При стандартизации растворов этим методом рассчитывают навеску стандартного вещества, необходимую для приготовления заданного объема раствора первичного стандарта с концентрацией, близкой к молярной концентрации титранта. Взвешенную на аналитических весах навеску твердого вещества количественно переносят в мерную колбу, растворяют, тщательно перемешивая. Аликвоту полученного раствора отбирают пипеткой, предварительно промытой этим раствором, в коническую колбу для титрования и титруют стандартизуемым раствором. *Аликвота* – порция вещества, содержащаяся в растворе, отобранном с помощью пипетки.

При стандартизации раствора титрование проводят не менее трех раз. Если объемы, затраченные на титрование, совпадают между собой в пределах 0,2–0,3 %, то берут из них среднее значение и рассчитывают молярную концентрацию титранта. В случае большего расхождения проводят повторное титрование.

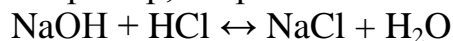
Для приготовления стандартных растворов используют также *фиксаналы* (стандарт-титры). Фиксанал представляет собой стеклянную или пластиковую ампулу, содержащую точную навеску стандартного твердого вещества (или определенный объем титрованного раствора), необходимую для приготовления 1 дм<sup>3</sup> точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора.

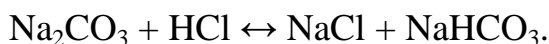
### Основные приемы титриметрических определений

Различают:

- прямое титрование;
- обратное титрование (титрование по остатку, титрование избытка);
- титрование по замещению или титрование заместителя.

При *прямом титровании* определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Например, титрование кислоты основанием.



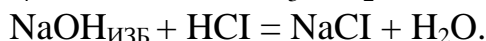


В случае *обратного титрования* используют 2 титрованных рабочих раствора: основной и вспомогательный. Сначала к анализируемому раствору добавляют заведомо известный избыток одного титрованного раствора, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывают другим стандартным раствором.

Метод используется в случаях, когда:

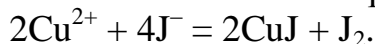
- прямое титрование невозможно;
- анализируемое вещество малорастворимо;
- анализируемое вещество неустойчиво.

Титрование солей аммония  $\text{NH}_4^+$  производится методом обратного титрования и основано на титровании избытка щелочи, которую добавляют к соли аммония, разлагаемой при кипячении щелочного раствора с образованием  $\text{NH}_3$ :



Зная количество  $\text{NaOH}$ , добавленного в раствор соли аммония до кипячения и оставшегося после кипячения, можно по разности вычислить содержание  $\text{NH}_3$  в анализируемой соли.

*При титровании заместителя или титровании по замещению* к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывают рабочим раствором. Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют избыток  $\text{KJ}$ . Происходит реакция:



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия.

### Погрешности титрования

При титровании возможны случайные погрешности, которые связаны с измерением объема и массы навески, и систематические, связанные с несовпадением точки эквивалентности и точки конца титрования.

*Случайные погрешности* обрабатываются по законам математической статистики.

*Систематические погрешности* могут быть положительными (перетитрование) и отрицательными (недотитрование). Оценку систематической погрешности проводят расчетным способом. Ее величина обычно колеблется от сотых до нескольких десятых процента в зависимости от природы, концентрации титранта, титруемого вещества и интервала перехода индикатора (значение  $pT$ ). Однако при неправильном выборе индикатора величина систематической погрешности может составить целые проценты.

Для уменьшения систематической погрешности рекомендуется использовать контрольный раствор, называемый также «холостым» или «свидетелем».

## Расчеты в титриметрическом анализе

Для проведения вычислений примем следующие условные обозначения: определяемое вещество (аналит) – индекс X; раствор титранта – A; навеска пробы для анализа – m, г; вместимость пипетки –  $V_{\text{п}}$ , см<sup>3</sup>; вместимость мерной колбы, в которой приготовлен раствор для анализа –  $V_{\text{к}}$ , см<sup>3</sup>; масса определяемого компонента – q (x), г; объем рабочего раствора (объем титранта), израсходованного на титрование определяемого вещества, – V(A), см<sup>3</sup> (A, X – химические формулы).

### Вычисление молярной концентрации эквивалента раствора

По закону эквивалентов реакция между двумя чистыми веществами заканчивается, когда эквивалентные количества прореагировавших веществ равны (это точка эквивалентности – т. экв.):

$$n(X) = n(A)$$

Если эквивалентная концентрация титруемого вещества C(X), а титранта – C(A), то

$$n(X) = \frac{C(X) \cdot V(X)}{1000}, \text{ моль}$$

$$n(A) = \frac{C(A) \cdot V(A)}{1000}, \text{ моль}$$

$$C(X) V(X) = C(A) \cdot V(A).$$

По последней формуле можно рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора определяемого вещества:

$$C(X) = \frac{C(A) \cdot V(A)}{V(X)}, \text{ моль / л}$$

### Вычисление содержания определяемого вещества методом прямого титрования

**Метод отдельных навесок.** На титрование q(x) г определяемого вещества израсходовано V(A) см<sup>3</sup> рабочего раствора, при этом прореагировало  $n(A) = C(A) \cdot V(A) / 1000$  моль эквивалентов вещества рабочего раствора (титранта), столько же моль эквивалентов определяемого вещества вступило в реакцию. Тогда

$$q(x) = \frac{C(A) \cdot V(A) \cdot \mathcal{E}(x)}{1000},$$

где  $\mathcal{E}(x)$  – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/дм<sup>3</sup>. Массовая доля определяемого компонента рассчитывается по формуле

$$\omega(x) = \frac{q(x)}{m} \cdot 100 \ %.$$



**Метод пипетирования.** Навеска пробы  $m$  растворена в мерной колбе вместимостью  $V_k \text{ см}^3$ , для титрования пипеткой отмерен объем  $V_n \text{ см}^3$ ,

$$q(x) = \frac{C(A) \cdot V(A) \cdot \Xi(x)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

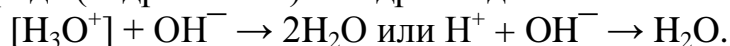
на титрование которого затрачено  $V(A) \text{ см}^3$  раствора титранта.

Массовую долю определяемого вещества в навеске можно рассчитать по общей формуле:

$$\omega(x) = \frac{C(A) \cdot V(A) \cdot \Xi(x)}{1000 \cdot m} \cdot \frac{V_k}{V_n} \cdot 100\%.$$

### 3.2.1. Кислотно-основное титрование

К кислотно-основному методу относятся объемные определения, в которых для установления конца титрования используется резкое изменение pH титруемого раствора вблизи точки эквивалентности. Одной из разновидностей метода кислотно-основного титрования является метод нейтрализации. В основе метода нейтрализации лежит реакция взаимодействия ионов водорода (гидроксония) и гидроксид-ионов:



Водородный показатель pH для исходных растворов зависит от концентрации и константы диссоциации электролитов.

**Для сильных электролитов** степень электролитической диссоциации которых  $> 30 \%$ , а константа диссоциации  $K_d > 10^{-2}$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и т. д.) при расчете pH не учитывается значение  $K_d$ .

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (1)$$

**Пример 1.** Рассчитать pH 0,01 М раствора  $\text{HNO}_3$ . Азотная кислота диссоциирует по уравнению



Концентрация  $[\text{H}^+] = C_{\text{HNO}_3}$ . Тогда  $[\text{HNO}_3] = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ ;  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2$ .

**Пример 2.** Рассчитать pH 0,02 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

Серная кислота диссоциирует по уравнению:



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

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

**Для слабых кислот** ( $K_k < 10^{-2}$ ) при расчете концентрации  $[\text{H}^+]$  учитывается значение  $K_d$ .

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k C_{\text{кислоты}}}. \quad (2)$$

Подставляем значение  $[\text{H}^+]$  в формулу (1) и логарифмируем, получаем:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_k - \frac{1}{2} \lg C_k, \quad (3)$$

где  $\text{p}K_k = -\lg K_k$ ;  $C_k$  – концентрация кислоты.

**Расчет pH для слабых оснований** ( $K_o < 10^{-2}$ ). Концентрацию ионов водорода рассчитывают по выражению

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_o C_{\text{осн}}}} \quad (4)$$

Подставляем значение  $[H^+]$  в формулу (1) и логарифмируем, получаем:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_o + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}, \quad (5)$$

где  $pK_o = -\lg K_o$ ,  $C_{\text{осн}}$  – концентрация слабого основания.

Титранты –  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  для определения щелочных компонентов,  $NaOH$ ,  $KOH$  для определения кислотных компонентов. Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому их концентрацию определяют по первичным стандартам.

В качестве таковых выступают: бура  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $Na_2CO_3$  (б/в),  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Сами титранты являются вторичными стандартами.

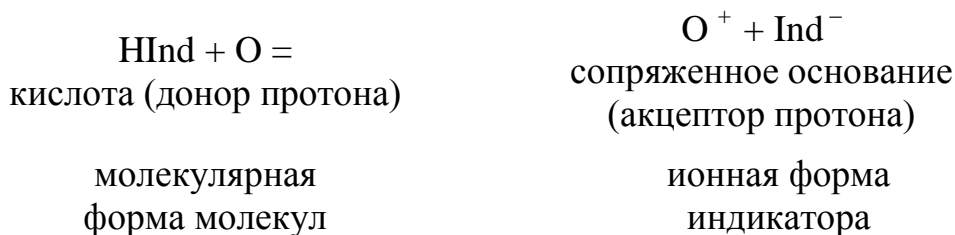
Методы нейтрализации позволяют определять кислоты, гидроксиды, соли, гидролизующиеся по катиону (аниону), и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и гидроксидами, а также различные смеси. Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение pH титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора кислоты или щелочи. На основании кривых титрования проводят выбор индикатора, что является самым важным в методе нейтрализации. Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1–2 капли которого добавляют в титруемый раствор перед титрованием. Резкое изменение pH вблизи ТЭ называется скачком титрования.

### Кислотно-основные индикаторы

Кислотно-основные индикаторы представляют собой органические вещества, слабые электролиты, обладающие кислотными или основными свойствами и изменяющие свою окраску в зависимости от pH. Существует несколько теорий, описывающих изменение окраски индикаторов от pH. Первая из них была предложена в 1894 г. Оствальдом.

### Ионная теория индикаторов

В общем случае между кислотной  $HInd$  и основной  $Ind^-$  формами индикатора существует кислотно-основное равновесие:



Константа равновесия имеет вид:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (6)$$

Выразим величину концентрации ионов водорода  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HInd}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (7)$$

Из этой величины и формулы для расчета pH (1) можно получить выражение:

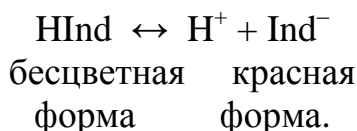
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (8)$$

Окраска кислотной формы индикаторов отличается от окраски основной формы. Глаз человека сможет установить переход окраски, если концентрация кислотной формы  $[\text{HInd}]$  будет в 10 раз больше концентрации основной формы  $[\text{Ind}^-]$  и наоборот. Это означает применительно к уравнению (8), что если отношение  $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$  будет близко к значению 10/1 и больше, то цвет раствора на глаз будет восприниматься как цвет индикатора в форме HInd, а если отношение  $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$  будет близко к 1/10 и меньше, то цвет раствора будет восприниматься как цвет индикаторной формы  $\text{Ind}^-$ .

*Интервал pH, в котором индикатор изменяет свою окраску, называют интервалом перехода индикатора.* Чтобы его найти, подставим предельные значения отношения  $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$ , равные 10 и 0,1, в уравнение (8):

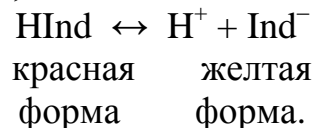
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1. \quad (9)$$

Рассмотрим фенолфталеин, являющийся слабой кислотой ( $\text{p}K = 9$ ):



В нейтральном растворе равновесие сдвинуто влево, молекулярная форма индикатора преобладает над ионной – поэтому раствор бесцветный.

В случае метилоранжа, являющегося сильной кислотой ( $\text{p}K = 3,7$ ):



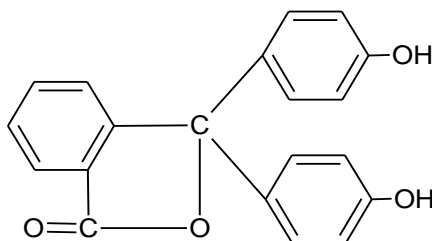
В нейтральном и щелочном растворах преобладает желтая ионная форма, в сильно кислом – красная молекулярная форма индикатора.

Переход одной окраски, присущей молекулярной форме кислотно-основного индикатора, в другую, свойственную его ионной форме, происходит под влиянием  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  ионов, то есть зависит от pH.

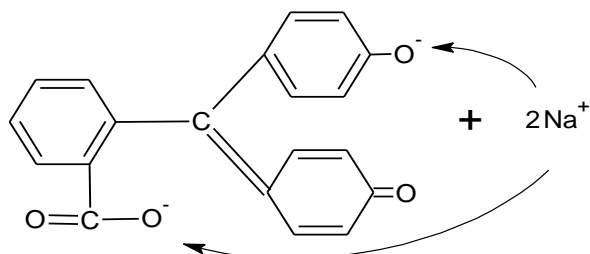
## Хромофорная теория индикаторов

Согласно этой теории, изменение окраски индикаторов связано с изменением структуры их молекул, внутримолекулярной перегруппировкой под действием  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов. Цветность органических соединений обусловлена наличием хромофорных групп:  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}$ ,  $=\text{C}=\text{C}=$ ,  $=\text{C}=\text{O}$  и др. Таким образом, изменение окраски индикатора происходит в том случае, если появляются или исчезают хромофорные группы, а также, когда появляются вместо одних хромофорных групп другие. Если хромофорные группы превращаются в нехромофорные, окраска исчезает.

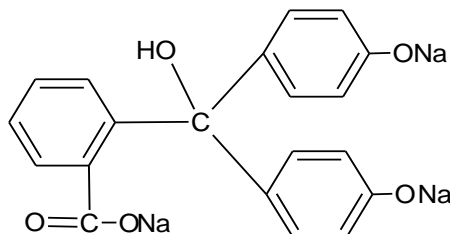
Существует комбинированный вариант этих двух теорий: *ионно-хромофорная теория индикаторов*. Рассмотрим данную теорию на примере фенолфталеина. При  $\text{pH} < 8,0$  – фенолфталеин бесцветный и имеет следующую структурную формулу:



В области  $\text{pH} = 8-10$  молекула теряет два иона водорода, что приводит к перегруппировке молекулы. Образуется хиноидное кольцо вместо бензольного, отличающегося интенсивной окраской.



При  $\text{pH} = 13-14$  – фенолфталеин становится бесцветным.



## Интервал перехода окраски индикаторов

**pT** (показатель титрования) – это опытное значение  $\text{pH}$  титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования.

Цвет водного раствора индикатора определяется соотношением его молекулярной и ионной форм, отличающихся различной окраской, и зависит от  $[H^+]$ .

Существуют *индивидуальные, универсальные и смешанные* индикаторы. Универсальные индикаторы изменяют окраску при различных значениях pH на всем протяжении шкалы pH. Примерами смешанных индикаторов являются:

- метиловый красный + бромкрезоловый зеленый,  $pT = 4,3$ , переход окраски из оранжевого в сине-зеленый;
- фенолфталеин + тимоловый синий,  $pT = 9,0$ , изменение окраски из желтой в красно-фиолетовую (табл. 7);
- тимолфталеин + ализариновый желтый,  $pT = 10,2$ , изменение окраски из желтой в фиолетовую.

**Таблица 7**

**Интервалы перехода окраски индикаторов**

Индикатор	Интервал перехода pH	pT	Окраска	
			в кислой среде, молекулярная форма	в щелочной среде, ионная форма
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	3,46	красный	желтый
Метиловый красный	4,4–6,2		красный	желтый
Лакмус	4,5–8,3		красный	синий
Фенолфталеин	8,2–9,8		бесцветный	красный

**Выбор индикатора.** Сначала вычисляют область pH раствора, в которой наблюдается скачок pH, а затем подбирают такой индикатор, у которого интервал перехода окраски совпадал бы с вычисленным значением pH.

**Пример.** Если  $pH = 6$  в точке эквивалентности, то подходящими индикаторами являются метиловый красный (4,4–6,2) и лакмус (4,5–8,3).

### Кривые титрования

Кривые титрования (рис. 2) являются важной характеристикой титриметрического метода. Они показывают графическую зависимость логарифма концентрации участника реакции, протекающей при титровании, или какого-то свойства раствора от объема добавленного титранта (или от степени оттитрованности). Например, для реакции кислотно-основного титрования:  $pH - V$  (объем титранта).

Кривая титрования служит для подбора индикатора, который позволит определить т. э. и к. т. т.

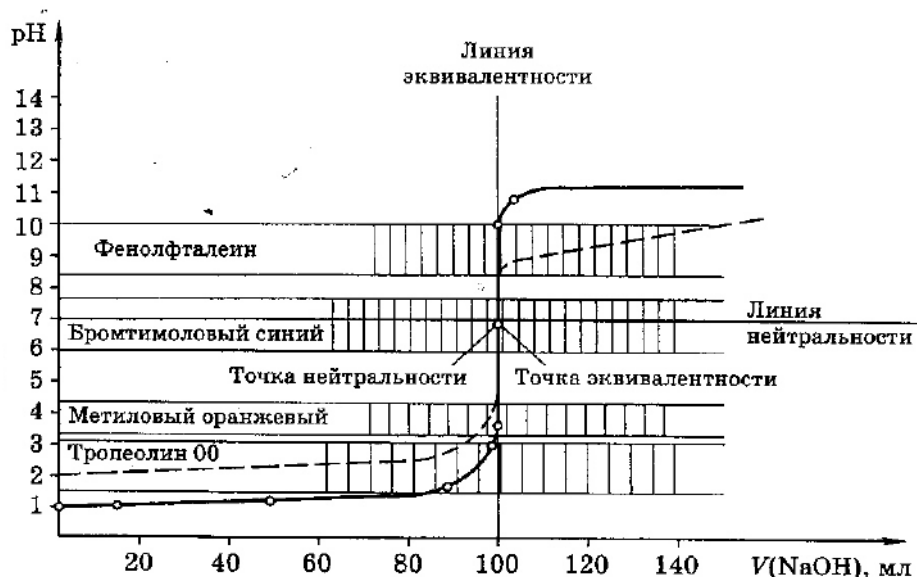


Рис. 2. Кривая титрования HCl раствором NaOH.  $V_{\text{HCl}} = 100,0 \text{ см}^3$ ;  $C_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ М}$ .

#### Лабораторная работа 4. Количественный анализ методом кислотно-основного титрования

К кислотно-основному методу относятся объемные определения, в которых для установления конца титрования используется резкое изменение pH титруемого раствора вблизи момента эквивалентности. В основе метода нейтрализации лежит реакция взаимодействия ионов водорода (гидроксония) и ионов гидроксила:



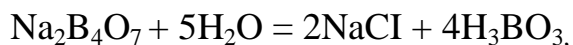
Методом нейтрализации пользуются для количественного определения содержания в растворе кислот, оснований, кислых и гидролизующихся солей. В качестве рабочих растворов в методе нейтрализации, главным образом, используются растворы сильных кислот и оснований. Наиболее часто применяют 0,1N растворы соляной кислоты и едкого натра, которые обычно готовят из более концентрированных растворов этих веществ разбавлением водой, чтобы концентрация полученного раствора была близка к заданной величине. Далее точно устанавливают концентрацию этого раствора путем титрования им титрованного раствора (то есть раствора с известной концентрацией) соответствующего исходного вещества.

В аналитической практике для приготовления рабочих растворов применяют также фиксажы.



Для установления концентрации раствора соляной кислоты в качестве точного раствора исходного вещества применяют титрованные растворы тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Установив концентрацию раствора кислоты, определяют концентрацию раствора щелочи, титруя ее кислотой.

**Приготовление 0,1N раствора тетрабората натрия.** Тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , известный под техническим названием *бура*, реагирует с соляной кислотой по уравнению



следовательно,  $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{381,37}{2} = 190,685$ .

Навеску перекристаллизованной буры, необходимую для приготовления 200 мл 0,1N раствора, количественно переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и, прибавив дистиллированной воды до  $\frac{3}{4}$  объема колбы (не больше), растворяют буру полностью, размешивая раствор вращением колбы. После растворения доливают воду до метки и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор, опрокидывая колбу 10–15 раз вверх дном.

**Стандартизация рабочего раствора соляной кислоты.** Для приготовления разбавленной кислоты рассчитывают на основе плотности и процентного состава концентрированной кислоты, какое количество ее следует взять, чтобы получить заданное количество разбавленной кислоты, и затем соответствующим образом разбавляют. Для этого измеряют плотность соляной кислоты: в высокий цилиндр наливают концентрированную кислоту, опускают в нее ареометр и делают отсчет. По найденной плотности кислоты находят в справочной таблице ее процентное содержание. Рассчитывают сколько мл концентрированной соляной кислоты надо взять, чтобы приготовить 500 мл раствора приблизительно 0,1N концентрации. С помощью градуированной пробирки отмеривают в большую колбу количество кислоты на 4–5% большее, чем вычисленное, приливают туда же из измерительного цилиндра 500 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают.

**Установление нормальности раствора соляной кислоты.** Бюретку наполняют раствором соляной кислоты, заполняют носик и устанавливают уровень жидкости на нуле. В колбу для титрования с помощью пипетки отмеривают 10,0 мл 0,1N раствора буры, приливают 1–2 капли метилоранжа и титруют раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Записывают объем израсходованной кислоты. Первое титрование следует рассматривать как ориентировочное, повторяют его еще несколько раз. Титрование можно считать удовлетворительным, если последующее титрование отличается от предыдущего не более чем на 0,1 мл.

*Примечание.* Перед каждым титрованием выливают оттитрованный раствор и ополаскивают колбочку дистиллированной водой. Взяв из полученных отсчетов среднее арифметическое, вычисляют нормальность приготовленного раствора соляной кислоты и его титр:

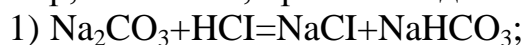
$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} / V_{\text{HCl}};$$

$$T_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot \Xi_{\text{HCl}} / 1000.$$

Аналогичным образом устанавливают нормальность раствора соляной кислоты, взяв вместо раствора буры 0,1N раствор едкого натра.

### Определение содержания карбоната натрия

*Ход определения.* При взаимодействии соды с какой-либо кислотой, например, с соляной, протекают две последовательные реакции:



Превращение карбоната в бикарбонат происходит при  $\text{pH}=8,35$ . Следовательно, соду можно титровать с фенолфталеином, интервал превращения которого лежит в пределах  $\text{pH}=8,0-10,0$ . В этом случае эквивалент соды равен ее молекулярному весу.

Превращение бикарбоната в угольную кислоту происходит при  $\text{pH}=3,75$ . Следовательно, титрование можно проводить с метилоранжем, интервал превращения которого лежит в пределах  $\text{pH}=3,1-4,4$ . В случае титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с метилоранжем эквивалент соды равен половине ее молекулярного веса, в соответствии с суммарной реакцией:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$ .

*Титрование с метилоранжем.* Исследуемый раствор переносят в колбу для титрования, приливают 1-2 капли метилоранжа и титруют раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в оранжевую.

*Титрование с фенолфталеином.* Исследуемый раствор переносят в колбу для титрования, приливают 6-8 капель фенолфталеина и титруют раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

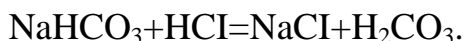
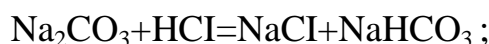
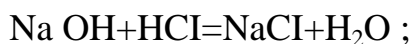
Для каждого титрования вычисляют содержание соды в граммах в анализируемом объеме:

$$q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot \Xi_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / 1000.$$

Из полученных двух результатов анализа берут среднее арифметическое и, узнав у преподавателя титр и объем анализируемого раствора соды, рассчитывают ее истинное содержание. Вычисляют абсолютную и относительную ошибки.

### Определение содержания едкого натрия и карбоната натрия при совместном присутствии

При титровании смеси щелочи и соды соляной кислотой протекают следующие реакции:



Из сопоставления приведенных уравнений видно, что при титровании с фенолфталеином нейтрализуется весь NaOH и половина  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Этим путем можно установить, какой объем кислоты идет на титрование  $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ . При последующем дотитровании раствора в присутствии метилоранжа устанавливают, какой объем кислоты требуется на титрование  $\text{NaHCO}_3$ , то есть второй половины  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Результаты, полученные при титровании исследуемого раствора с этими индикаторами, позволяют вычислить содержание NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Пример расчета. Предположим, что при титровании смеси NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с фенолфталеином затрачено 15 мл соляной кислоты. При последующем титровании с метилоранжем затрачено еще 10 мл соляной кислоты. Суммарный объем соляной кислоты, пошедший на титрование смеси, равен 25 мл. Определим объем соляной кислоты, затраченной на титрование каждого компонента смеси: так как на титрование  $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$  требуется  $25 - 15 = 10$  мл соляной кислоты, то на весь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  потребуется  $10 \cdot 2 = 20$  мл соляной кислоты ( $V_{\text{HCl}}^I$ ). Тогда на титрование NaOH было затрачено  $25 - 20 = 5$  мл соляной кислоты ( $V_{\text{HCl}}^{II}$ ).

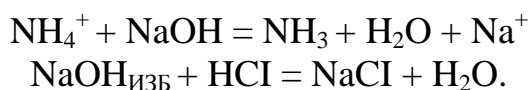
Ход определения. К исследуемому раствору приливают 6–8 капель фенолфталеина и титруют раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Записывают объем израсходованной кислоты. Затем к титруемому раствору прибавляют 1–2 капли метилоранжа и продолжают титровать до появления оранжевой окраски. По окончании титрования записывают суммарный объем израсходованной соляной кислоты. Вычисляют содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и NaOH в граммах в анализируемом объеме смеси:

$$q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}, \text{ г};$$

$$q_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot \vartheta_{\text{NaOH}} / 1000, \text{ г}.$$

### Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования

Определение производится методом обратного титрования и основано на титровании избытка щелочи, которую добавляют к соли аммония, разлагаемой при кипячении щелочного раствора с образованием  $\text{NH}_3$ :



Зная количество мл NaOH, добавленного в раствор соли аммония до кипячения и оставшегося после кипячения, можно по разности вычислить содержание  $\text{NH}_3$  в анализируемой соли.

**Ход определения.** К исследуемому раствору соли аммония с помощью пипетки прибавляют 20 мл 0,1N раствора NaOH. Осторожно, чтобы не было разбрызгивания, кипятят раствор до полного удаления аммиака.

Полнота удаления аммиака определяется по исчезновению его запаха у отверстия колбы. При значительном уменьшении объема раствора, вследствие испарения воды, пополняют его примерно таким же количеством дистиллированной воды.

После удаления аммиака раствор охлаждают, приливают 1–2 капли метилоранжа и оттитровывают остаток щелочи раствором соляной кислоты до появления оранжевой окраски. Вычисляют содержание  $\text{NH}_3$  в граммах в анализируемом объеме раствора соли аммония:

$$q_{\text{NH}_3} = (C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot \text{Э}_{\text{NH}_3} / 1000, \text{ г.}$$

Узнав у преподавателя титр в объеме анализируемого раствора, рассчитывают истинное содержание  $\text{NH}_3$ . Вычисляют ошибки определения.

### Контрольные вопросы и задания

1. Объясните сущность метода кислотно-основного титрования.
2. Что такое ионное произведение воды? Форма и порядок его выражения?
3. Что такое диссоциация, константа диссоциации, степень диссоциации?
4. Что характеризует константа равновесия химической реакции?
5. Что такое активность и коэффициент активности? Каков физический смысл коэффициента активности индивидуального иона?
6. Что такое ионная сила раствора? Какова её природа? Приведите пример вычисления ионной силы раствора.
7. Какие растворы называются буферными? Приведите примеры. Какими свойствами они обладают и чем эти свойства обусловлены?
8. Что такое буферная емкость и чем она характеризуется?
9. Объясните механизм действия ацетатного и аммонийного буферных растворов: при разбавлении; при прибавлении NaOH или HCl.
10. Назовите сущность гидролиза. Что характеризует степень гидролиза и константа гидролиза?
11. Выведите уравнение для расчета pH в растворе соли, гидролизующейся: по катиону; по аниону; одновременно по катиону и по аниону.
12. Как меняется вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении: концентрации растворов; констант диссоциации кислот или оснований; температуры?
13. Изобразите вид кривых титрования 0,1 н растворов:  
а) HCl – NaOH; б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – NaOH; в)  $\text{NH}_4\text{OH}$  – HCl;  
г)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – HCl; д)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – NaOH.

Укажите на кривой размеры скачков титрования, рН-точек эквивалентности и обоснуйте выбор индикаторов.

14. Почему очень слабые кислоты и основания невозможно определять методом кислотно-основного титрования в водных растворах?

15. При каких условиях можно оттитровать по ступеням многоосновные кислоты? Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую кислоту?

16. Охарактеризуйте кислотно-основные индикаторы и ионно-хромофорную теорию индикаторов.

17. Что такое интервал перехода окраски индикатора; константа диссоциации и показатель титрования индикатора?

18. Дайте характеристику индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина (интервал перехода окраски, цвет, показатель титрования).

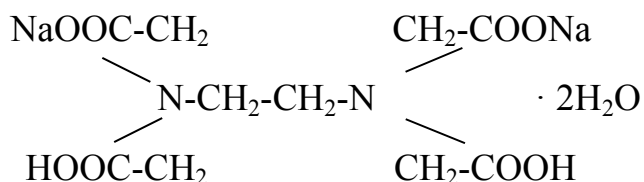
19. Что такое вторичные стандартные растворы, применяемые в методе нейтрализации? Почему титры NaOH и HCl нельзя найти по точной навеске твердой щелочи или по рассчитанному объему концентрированной кислоты? Какие установочные вещества используются для стандартизации этих растворов?

20. Объясните значение выражений  $T_{HCl/Na_2CO_3}$  и  $T_{Na_2CO_3/HCl}$ . В граммах каких веществ выражены каждый из указанных титров?

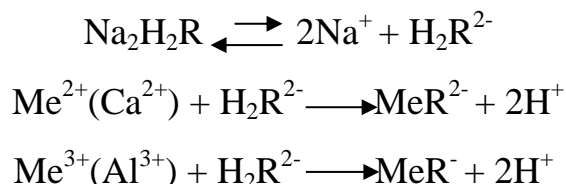
21. Дайте краткую характеристику (основные уравнения реакций, титранты, индикаторы, области применения, достоинства и недостатки) метода нейтрализации.

### 3.2.2. Метод комплексонометрии

Комплексонометрический метод объемного анализа основан на использовании реакций ионов металлов-комплексобразователей с комплексоном, сопровождающихся образованием устойчивых, растворимых в воде внутрикомплексных солей. Комплексоны представляют собой органические соединения, являющиеся производными аминополикарбоновых кислот. При количественных определениях обычно применяют в качестве комплексона двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, которую называют трилоном Б:



Реакция между трилоном Б и ионами металлов протекают стехиометрически, то есть в строго эквивалентных отношениях, что дает возможность для количественного определения многих катионов, в том числе кальция, магния, цинка, алюминия, железа, индия и др. Схематично эти реакции можно представить следующим образом:



Согласно приведенным уравнениям, 1 г-экв катионов металла реагирует с 1 г-экв трилона Б, независимо от степени окисления. Следовательно, молярная масса эквивалента металла равна  $\frac{1}{2} M$ .

Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикаторов, представляющих собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения. При титровании трилоном Б такого окрашенного комплексного соединения последнее постепенно разлагается вследствие образования нового, более прочного внутрикомплексного соединения катиона с комплексоном. В точке эквивалентности первоначальный цвет комплексного соединения, образуемого индикатором с определенным катионом, исчезает, и появляется окраска, свойственная свободному индикатору. В качестве индикаторов при комплексонометрических титрованиях часто применяют красители: кислотный хром темно-синий и хромоген черный.

## Лабораторная работа 5. Количественный анализ методом комплексонометрии

### Определение жесткости воды

*Приготовление стандартного рабочего раствора трилона Б.* Трилон Б кристаллизуется с двумя молекулами воды:

$$\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad \vartheta = \frac{M}{2} = \frac{372,242}{2} = 186,12.$$

Для приготовления 200 мл 0,05N раствора трилона Б рассчитанное количество соли растворяют в дистиллированной воде. Если раствор получится мутный, его фильтруют. Фильтрат переводят в мерную колбу емкостью 200 мл. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Для установления нормальности раствора трилона Б бюретку заполняют раствором трилона Б. В колбу для титрования отмеривают пипеткой 10,0 мл 0,05N раствора  $\text{MgSO}_4$ , прибавляют 80 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, 8–10 капель индикатора хромогена черного или кислотного хрома темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски раствора в синюю с зеле-



новатым оттенком. Титрование повторяют до получения сходных результатов. Рассчитывают нормальность раствора трилона Б и его титр.

**Ход определения.** В коническую колбу емкостью 250–300 мл отмеривают мерной колбой 100 мл анализируемой воды. К отобранной пробе воды прибавляют 6 мл аммиачного буферного раствора, 8–10 капель индикатора хромогена черного и титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски раствора в синюю с зеленоватым оттенком.

Определение жесткости ангарской воды производят выше приведенным способом, взяв для анализа 100 мл водопроводной воды. Жесткость воды рассчитывают по формуле

$$Ж_{H_2O} = C_{ТрБ} \cdot V_{ТрБ} \cdot 1000 / 100, \text{ мг-экв/л.}$$

### Определение содержания цинка в растворе соли

К исследуемому раствору соли цинка прибавляют 80 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, 8–10 капель индикатора хромогена черного и титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в синюю с зеленоватым оттенком. Вычисляют содержание цинка в граммах в анализируемом объеме:

$$q_{Zn} = C_{ТрБ} \cdot V_{ТрБ} \cdot Э_{Zn} / 1000, \text{ г.}$$

Узнав у преподавателя титр и объем анализируемого раствора, рассчитывают истинное содержание цинка. Вычисляют ошибки определения.

### Контрольные вопросы и задания

1. Назовите цели и задачи количественного анализа.
2. Приведите классификацию методов количественного анализа.
3. Каковы основные операции, предшествующие анализу вещества?
4. В чем сущность титриметрического анализа?
5. Объясните принцип и приведите классификацию методов титриметрического анализа.
6. Перечислите основные требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе.
7. Как выражают концентрацию растворов в титриметрическом анализе? Дайте определение понятий и примеры понятий: молярность, нормальность, титр, титр по определяемому веществу, поправочный коэффициент.
8. Как вычисляются грамм-эквиваленты веществ в реакциях обмена; в реакциях окисления-восстановления?
9. Какие растворы называются титрованными? Как и когда контролируется их концентрация? Какие существуют способы приготовления титрованных растворов?
10. Объясните сущность процесса титрования; способы его выполне-

ния; сущность прямого титрования. Приведите пример. Как рассчитывается результат титрования?

11. Какова сущность обратного титрования? Приведите пример. Как рассчитывается результат титрования?

12. Какова сущность титрования с заместителем? Приведите пример. Как рассчитывается результат титрования?

13. Что такое кривая титрования, какое практическое значение она имеет?

14. Что такое точка эквивалентности; конечная точка титрования? Каковы способы фиксирования конечной точки титрования?

15. Что такое скачок титрования? Какое значение имеет величина скачка титрования на кривой титрования?

16. Каков качественный подход при выборе индикатора для фиксирования конечной точки титрования?

17. Назовите сущность метода комплексонометрического титрования.

18. Дайте краткую характеристику (основные уравнения реакций, титранты, индикаторы, области применения) метода комплексонометрии.

19. Каковы достоинства и недостатки метода комплексонометрического титрования? Применение метода комплексонометрии?

20. Что такое жесткость воды? Назовите типы и виды жесткости воды, способы её устранения.

21. Назовите индикаторы метода комплексонометрического титрования; объясните принцип их действия.

### 3.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)

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

Обычно их классифицируют следующим образом.

1. По характеру титранта:

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

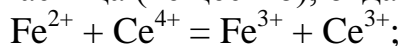
2. По природе реагента (титранта), взаимодействующего с определенным веществом:

- $\text{KMnO}_4$  – перманганатометрия;
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KI}$ , – йодометрия;
- $\text{I}_2$  – йодиметрия.

**Основные понятия:**

- окислитель – частица (вещество), принимающее электроны;

▪ восстановитель – частица (вещество), отдающее электроны.



$\text{Ce}^{4+}$  – окислитель;

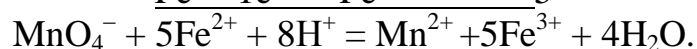
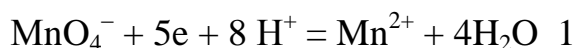
$\text{Fe}^{2+}$  – восстановитель.

Каждую ОВР можно представить состоящей из двух полуреакций:



$\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$  – уравнение электронного баланса.

Окисление  $\text{Fe}^{2+}$  перманганатом калия в кислой среде:



### Окислительно-восстановительные потенциалы

Компоненты каждой полуреакции можно поместить в разные сосуды и соединить солевым мостиком (полоской фильтровальной бумаги, смоченной раствором KCl, или стеклянной трубкой, заполненной KCl). Если в каждый сосуд опустить инертные электроды (Pt) и замкнуть их на гальванометр или подключить к потенциометру, то прибор покажет наличие тока. Во внешней цепи через Pt-проволочки в гальванометр будут переходить электроны от  $\text{Fe}^{2+}$  к  $\text{Ce}^{4+}$  и начнется реакция. Через некоторое время в сосуде с  $\text{Fe}^{2+}$  можно будет обнаружить ионы  $\text{Fe}^{3+}$  как результат реакции.

ЭДС гальванического элемента измеряют с помощью потенциометра. Численно:  $\text{ЭДС} = E_1 - E_2$ , где  $E_1$  – потенциал окислителя,  $E_2$  – потенциал восстановителя.

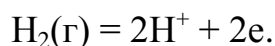
Каждый электрод представляет собой систему из окисленной и восстановленной форм данного вещества (редокс-систему). Эту систему называют редокс-парой. Например:



Потенциал отдельной окислительно-восстановительной пары измерить невозможно. Используют относительные характеристики пар – относительно стандартного водородного электрода.

Стандартный водородный электрод – это электрод из платинированной Pt, омываемый газообразным водородом при  $P = 101,3 \text{ кПа}$  (1 атм) и погруженный в раствор кислоты с активностью ионов  $\text{H}^+$   $a = 1$ .

Платинированная платина поглощает  $\text{H}_2$ , и электрод действует так, как будто он состоит из газообразного  $\text{H}_2$ , находящегося в равновесии с ионами  $\text{H}^+$  в растворе:



Потенциал стандартного электрода принят равным 0 при всех температурах. Следовательно, в уравнении ЭДС, если  $E_2 = 0$ , то  $\text{ЭДС} = E_1$ .

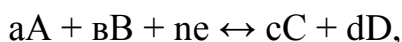
Таким образом, *потенциал данного электрода – это ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного электрода.*

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала  $E$  от концентрации и температуры описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где  $E^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/моль К;  $T$  – абсолютная температура, К;  $F$  – константа Фарадея, равная 96485 Кл;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродном процессе;  $a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  – активности окисленной и восстановленной форм вещества.

Электродный потенциал также показывает, в какой степени концентрации в электрохимической цепи отличаются от равновесных. В случае обратимой полуреакции:



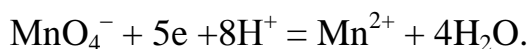
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Таким образом, *окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал системы, в которой все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии, а растворенное вещество – в стандартном растворе.*

При 25 °С уравнение примет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

Пример 1.

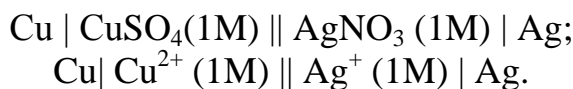


Для этой полуреакции уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

*Электродный формальный потенциал ( $E_1$ ) характеризует систему, в которой концентрации всех участников (а не активности) равны 1 моль/дм<sup>3</sup>.*

Схема электрохимической цепи:



Потенциал электрохимической цепи:  $E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$ .

По величинам стандартных ред-окс потенциалов можно определить ЭДС ОВР и направление ее самопроизвольного протекания.

Если  $\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл}} - E^0_{\text{восст}} > 0$ , то реакция протекает в прямом направлении, если  $< 0$ , то реакция протекает в обратном направлении.

*Всегда системы с более высоким стандартным окислительно-восстановительным потенциалом будут окислять системы с более низким потенциалом.*

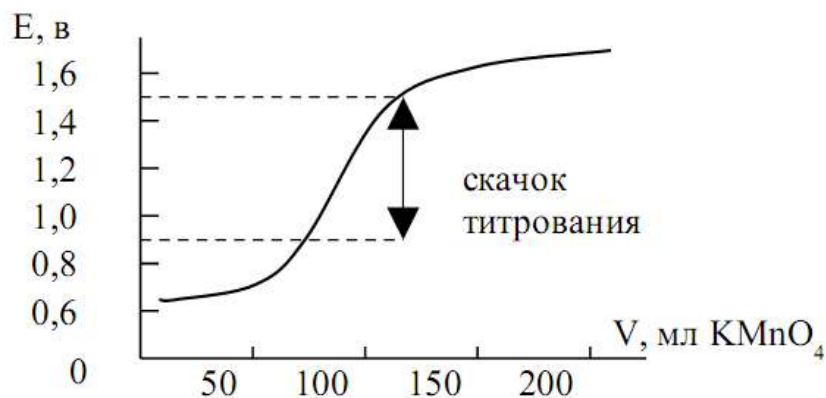
### Кривые титрования методов редоксиметрии

При титровании в результате окислительно-восстановительных реакций изменяются концентрации реагирующих веществ, следовательно, как показывает формула Нернста, должен изменяться и потенциал раствора. Если значение окислительно-восстановительного потенциала нанести на график, то получается кривая титрования, то есть кривая зависимости потенциала от объема добавленного титранта.

Для построения кривой титрования необходимо рассчитать значения потенциала в следующие моменты титрования:

- до точки эквивалентности;
- в точке эквивалентности;
- после точки эквивалентности.

Кривая титрования 0,1N раствора  $\text{Fe}^{2+}$  0,1 N раствором титранта  $\text{KMnO}_4$  приведена на рис. 3.



**Рис. 3. Кривая титрования раствора соли  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$ ,  $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/дм}^3$ . Скачок титрования (резкое изменение  $E$  вблизи Т.Э.) составляет  $1,48 - 0,94 = 0,54\text{В}$**

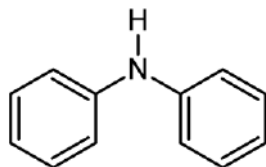
Величина скачка титрования зависит от разности потенциалов окислителя и восстановителя.

Чем больше разность потенциалов, тем больше константа равновесия и тем больше скачок титрования.

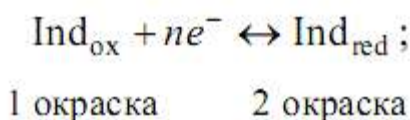
## Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

В ряде случаев ОВ титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления-восстановления так называемые редокс-индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от величины  $E$ .

Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы. В качестве стандартного раствора в перманганатометрии используют раствор  $\text{KMnO}_4$ , который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде  $E = 1,5 \text{ В}$ . Здесь индикатор – сам реактив, который в кислой среде обесцвечивается. В случае применения сильно разбавленных растворов или титрования окрашенных растворов в качестве индикатора используется дифениламин – ОВ индикатор:



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



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

Изменение окраски индикатора зависит от соотношения концентрации окисленной и восстановительной формы индикатора. Человеческий глаз воспринимает окраску раствора той формы индикатора, концентрация которой приблизительно в 10 раз больше концентрации другой формы того же индикатора, то есть при  $[\text{Ind}_{\text{Ox}}]/[\text{Ind}_{\text{Red}}] = 10$  раствор принимает окраску окисленной формы и наоборот.

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

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

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



## Лабораторная работа 6. Количественный анализ методами окислительно-восстановительного титрования

Лабораторная работа по методам окислительно-восстановительного титрования включает определение железа методами перманганатометрии и бихроматометрии; определение меди и сульфит-иона методом йодометрии.

### 3.3.1. Метод перманганатометрии

Метод перманганатометрии основан на применении в качестве рабочего раствора перманганата калия. Перманганат-ионы являются сильными окислителями, они восстанавливаются в зависимости от pH среды: до ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в сильноокислой среде, до  $\text{MnO}_2$  в слабоокислой среде, нейтральной и щелочной, и наконец, до  $\text{MnO}_4^{2-}$  в сильнощелочной среде. Рассмотрим процесс восстановления перманганат-иона в сильноокислой среде. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  равен 1,52В.

Из уравнения  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  следует, что  $E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,61$ .

Индикатором в перманганатометрии может служить сам рабочий раствор, так как перманганат-ионы окрашивают бесцветные растворы в розовый цвет даже при концентрации приблизительно  $10^{-5}$  г-моль/л. В точке эквивалентности, когда титруемый восстановитель будет целиком окислен, первая избыточная капля раствора перманганата калия придаст раствору слабо-розовую окраску. Методом перманганатометрии путем прямого титрования можно определять различные восстановители: олово (II), железо (II), молибден (III), вольфрам (IV), ванадий (IV), перекись водорода, сурьму (III), нитриты, оксалаты и др. Если определяемые элементы имеют более высокую степень окисления, их можно предварительно восстановить. Косвенными методами можно определить содержание окислителей и веществ, которые сами по себе не являются окислителями или восстановителями. Так, например, методом обратного титрования можно определять перманганат-ионы, бихромат-ионы, хлорат-ионы, перекиси и др., методом замещения – соединения кальция и др.

### Определение железа методом перманганатометрии

**Стандартизация раствора перманганата калия.** Бюретку заполняют раствором перманганата калия. В колбу для титрования отмеривают пипеткой 10,0 мл 0,1 N раствора щавелевой кислоты, приливают примерно 100 мл горячей дистиллированной воды, 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и титруют раствором перманганата калия до появления не исчезающей бледно-

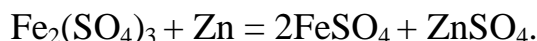
розовой окраски. Титрование повторяют до получения сходных результатов. Рассчитывают нормальность раствора перманганата калия и его титр.

*Примечание:* При титровании первые капли перманганата калия обесцвечиваются очень медленно из-за отсутствия в реакционной среде ионов  $Mn^{2+}$ , которые каталитически ускоряют реакцию. Поэтому титрование сначала нужно вести очень медленно, не прибавляя последующей капли перманганата, пока предыдущая полностью не обесцветилась.

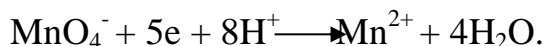
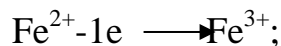
Через некоторое время реакция окисления ускоряется, и это дает возможность вести титрование быстрее, не приливая титрованного раствора струей. При работе с перманганатом калия необходимо строго придерживаться указанной процедуры, иначе результаты титрования будут неустойчивы.

### Определение содержания железа в растворе соли

Определение соединений  $Fe^{3+}$  перманганатометрическим методом основано на предварительном восстановлении  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  соответствующим восстановителем и последующем титровании  $Fe^{2+}$  раствором перманганата калия. В данной работе восстановление  $Fe^{3+}$  производится действием гранулированного цинка по уравнению:



При титровании протекает следующая реакция:



**Ход определения.** К исследуемому раствору соли  $Fe^{3+}$  приливают 50 мл дистиллированной воды, добавляют 50 мл раствора  $H_2SO_4$  (1:4), а затем осторожно дно стакана покрывают на  $\frac{3}{4}$  гранулированным цинком. Реакция восстановления  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  идет на холоде 40–50 минут.

Раствор после полного обесцвечивания декантируют в коническую колбу вместимостью 250–300 мл, обмывают цинк дистиллированной водой и воду сливают в эту же колбу. Раствор титруют перманганатом калия до бледно-розовой окраски.

Вычисляют содержание железа в граммах в анализируемом объеме:

$$q_{Fe} = T_{KMnO_4/Fe} \cdot V_{KMnO_4}, \text{ Г.}$$

Узнав у преподавателя титр и объем анализируемого раствора рассчитывают истинное содержание железа. Вычисляют ошибки определения.

## Контрольные вопросы и задания

1. На чем основаны окислительно-восстановительные методы анализа?
2. Дайте классификацию окислительно-восстановительных методов анализа. На чем она основана?
3. Назовите соединения, наиболее часто используемые в аналитической практике в качестве окислителей и в качестве восстановителей.
4. Как вычисляются грамм-эквиваленты веществ в реакциях окисления-восстановления? Приведите примеры.
5. Дайте краткую характеристику (основные уравнения реакций, титранты, индикаторы, области применения, достоинства и недостатки) метода перманганатометрии.
6. Что называется окислительно-восстановительным потенциалом? От каких факторов зависит его величина?
7. Уравнение Нернста. Объясните значение всех входящих в него величин. В каких случаях и как зависит величина потенциала от концентрации ионов водорода?
8. Что такое стандартный (нормальный) окислительно-восстановительный потенциал?
9. Шкала потенциалов. Что принято в качестве условного нуля отсчета в шкале потенциалов?
10. Как устроен водородный электрод? Как и для чего он применяется?
11. Как определить направление окислительно-восстановительной реакции и полноту её протекания?
12. Что называется константой равновесия окислительно-восстановительной реакции? Какое соотношение имеет место между разностью стандартных потенциалов и константой равновесия?
13. Каковы кривые титрования в окислительно-восстановительных методах. От чего зависит интервал скачка потенциалов? Как определяется момент эквивалентности?
14. Объясните принцип действия редокс-индикаторов. Что такое интервал перехода окраски индикатора? Приведите примеры наиболее распространенных редокс-индикаторов, их основные характеристики.
15. В чем заключается сущность метода перманганатометрии? Какие установочные вещества используются для стандартизации растворов титранта?
16. Перечислите условия проведения титрования и обоснуйте возможность фиксирования конечной точки титрования без индикаторов.
17. Чему равен грамм-эквивалент перманганата калия при титровании в кислой, щелочной, нейтральной средах? Напишите соответствующие уравнения реакций. Почему анализ предпочтительно проводить в кислой среде?
18. Какие реакции называются сопряженными? Какая сопряженная

реакция протекает при окислении перманганатом калия двухвалентного железа в солянокислой среде?

19. На чем основано перманганатометрическое определение железа в соли Мора?

20. Назовите катализаторы процессов в методе перманганатометрии. Объясните их действие.

21. Как перманганатометрически определяют содержание  $MnO_2$ ? Приведите уравнения реакций и расчетную формулу.

### 3.3.2. Метод бихроматометрии

Метод бихроматометрии основан на применении в качестве рабочего раствора бихромата калия. В кислой среде ионы  $Cr_2O_7^{2-}$  являются сильными окислителями, восстановившимися до ионов  $Cr^{3+}$ . Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы  $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$  равен 1,36В. Из уравнения  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$  следует, что молярная масса эквивалента бихромата калия составляет

$$\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ г/моль.}$$

Для установления точки эквивалентности в бихроматографии, так же как и во многих окислительно-восстановительных методах анализа, применяют обратимые окислительно-восстановительные индикаторы, изменяющие свою окраску в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала. Такими индикаторами являются дифениламин, фенилантрапиловая кислота и др. Дифениламин дает синее окрашивание с различными окислителями, в том числе и с бихроматом калия.

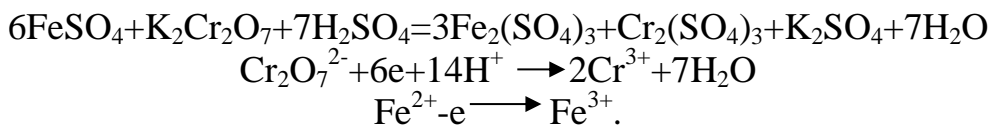
Методом бихроматометрии путем прямого титрования можно определять большое количество восстановителей: железо, олово, уран, вольфрам, титан, теллуристую кислоту и др. Перечисленные металлы можно определять и в том случае, если они находятся в окисленной форме. Для этого их предварительно восстанавливают.

В отличие от перманганата титрование бихроматом можно вести и в присутствии ионов хлора. Методом обратного титрования можно анализировать и окислители: хром, предварительно окислив его до иона  $Cr_2O_7^{2-}$ , кобальт в составе комплексных соединений, хлорат-ионы, нитрат-ионы, органические перекиси и др.

### Определение железа методом бихроматометрии

**Приготовление раствора бихромата калия.** Для приготовления 0,1N раствора  $K_2Cr_2O_7$  рассчитывают навеску соли, необходимую для получения 200,0 мл раствора. Взятую на аналитических весах навеску соли количественно переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

Определение двухвалентного железа в соли Мора  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  производится путем прямого титрования раствора бихромата калия:



В соответствии с приведенной реакцией  $\text{Э}_{\text{соли Мора}} = M = 392,15$ . Реакцию проводят в кислой среде в присутствии ортофосфорной кислоты и дифениламина как индикатора.

### Определение железа в соли Мора

*Ход определения.* Навеску соли Мора, рассчитанную таким образом, чтобы на титрование ее было затрачено 10,0 мл 0,1N раствора бихромата калия переносят в колбу емкостью 250-300 мл и растворяют в 25 мл дистиллированной воды. В раствор приливают 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), 3-4 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $d=1,7$ ) и прибавляют 6–8 капель индикатора – дифениламина. Полученный раствор тщательно перемешивают и затем медленно титруют при непрерывном перемешивании раствором бихромата калия, пока цвет раствора не перейдет из чисто зеленого в серо-зеленый. После этого титрование продолжают очень медленно, приливая по одной капле раствор бихромата, пока не появится фиолетово-синее окрашивание. Вычисляют массовую долю (процентное содержание) железа в соли Мора.

$$\omega(\%) \text{ Fe} = C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times} \cdot \text{Э}_{\text{Fe}} / 1000 \cdot m,$$

где:  $m$  – навеска соли Мора, взятая для анализа, г.

Для расчета ошибок определения вычисляют теоретическое содержание железа в соли Мора.

### Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность окислительно-восстановительных методов анализа?
2. Как вычисляются грамм-эквиваленты веществ в реакциях бихроматометрии? Приведите примеры.
3. Дайте краткую характеристику (основные уравнения реакций, титранты, индикаторы) метода бихроматометрии.
4. Области применения, достоинства и недостатки метода бихроматометрии?
5. Что такое окислительно-восстановительный потенциал? От каких факторов зависит его величина?
6. Напишите уравнение Нернста. Укажите значение всех входящих в него величин.
7. Назовите условия измерения стандартного (нормального) окислительно-восстановительного потенциала.

8. Что такое шкала потенциалов? Что принято в качестве условного нуля отсчета в шкале потенциалов?

9. Как определить направление окислительно-восстановительной реакции и полноту её протекания?

10. Что называется константой равновесия окислительно-восстановительной реакции? Какое соотношение имеет место между разностью стандартных потенциалов и константой равновесия?

11. Каковы кривые титрования в окислительно-восстановительных методах?

12. От чего зависит интервал скачка потенциалов? Как определяется момент эквивалентности?

13. Объясните принцип действия редокс-индикаторов. Что такое интервал перехода окраски индикатора?

14. Примеры наиболее распространенных редокс-индикаторов? Их основные характеристики?

15. В чем заключается сущность метода бихроматометрии? Какие установочные вещества используются для стандартизации растворов титранта?

16. Перечислите условия проведения титрования и обоснуйте возможность фиксирования конечной точки титрования в методе бихроматометрии.

17. Как готовится титрованный раствор бихромата калия? Чему равен его грамм-эквивалент?

18. Каким методом перманганатометрическим или бихроматометрическим проще определять соли железа в присутствии хлорид-ионов и почему?

19. На чем основано бихроматометрическое определение железа в соли Мора? Для какой цели прибавляют при этом фосфорную кислоту?

20. Назовите индикаторы в методе бихроматометрии? Объясните их действие?

21. Каковы области применения метода бихроматометрии?

### 3.3.3. Метод йодометрии

Метод йодометрии основан на применении в качестве рабочих растворов раствора йода и раствора тиосульфата натрия. Йод является слабым окислителем. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал его равен 0,54В. Из уравнения  $I_2 + 2e = 2I^-$ , следует, что  $E_{I_2} = \frac{M}{2} = 126,9 \text{ г/моль}$ .

Кристаллический йод малорастворим в воде, поэтому обычно в качестве рабочего раствора применяют его раствор в йодиде калия.

Тиосульфат натрия является восстановителем, окисляющимся йодом до тетрагидратата натрия:  $2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ . Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы равен -0,15В.



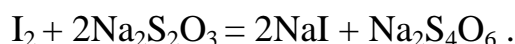
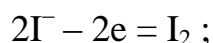
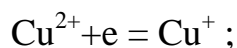
В качестве индикатора в йодометрии используется раствор крахмала в воде. При взаимодействии с йодом крахмал образует окрашенное в синий цвет адсорбционное соединение. При титровании раствора йода раствором тиосульфата индикатор прибавляют только перед концом титрования, чтобы крахмал не адсорбировал больших количеств йода, при этом раствор окрашивается в темно-синий цвет. При восстановлении следов йода синяя окраска пропадает.

Методом йодометрии можно определять как окислители, так и восстановители. При определении окислителей применяют метод замещения: в раствор, содержащий окислитель, вводят избыток йодистого калия, который взаимодействуя с окислителем, выделяет эквивалентное количество йода. Последний титруется рабочим раствором тиосульфата натрия, по количеству которого вычисляют содержание окислителя. Из окислителей методом йодометрии можно определять бихромат-ионы, перманганат-ионы, бром, хлор, двухвалентную медь, перекись водорода и др.

При определении восстановителей иногда применяют прямое титрование восстановителя рабочим раствором йода. Но ввиду того, что при взаимодействии йода с большинством восстановителей реакция протекает медленно и идет до конца только при избытке йода, определение восстановителей чаще проводят методом обратного титрования. В этом случае к раствору восстановителя добавляют точно отмеренный избыток рабочего раствора йода, после чего не вошедший в реакцию йод оттитровывают обратно рабочим раствором тиосульфата натрия. По разности определяют количество йода, вступившего в реакцию с восстановителем, и вычисляют содержание последнего. Из восстановителей методом йодометрии можно определять сульфид-ионы, сульфит-ионы, гидразин, полисульфиды и др.

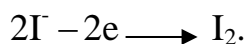
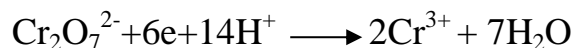
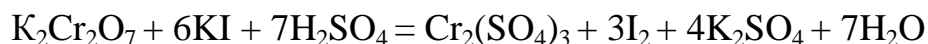
### Определение содержания меди в растворе соли

Определение меди основано на реакции окисления йодида калия ионами двухвалентной меди и последующем титровании выделившегося йода раствором тиосульфата натрия (метод титрования заместителя):

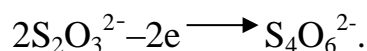
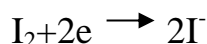
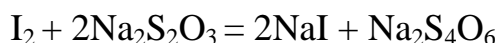


**Стандартизация раствора тиосульфата натрия.** Для стандартизации раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  бюретку наполняют раствором тиосульфата натрия. В колбу для титрования отмеривают пипеткой 10,0 мл 0,1N раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , приливают 15-20 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и 8-10 мл 20 % раствора KI.

Содержимое колбы хорошо перемешивают и через 3-4 минуты прибавляют 100 мл дистиллированной воды. В растворе протекает реакция:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия:



Когда титруемый раствор из бурого превращается в соломенно-желтый, приливают 3-4 мл крахмала. От прибавления крахмала раствор приобретает сине-черный цвет. Раствор продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Титрование повторяют до получения сходных результатов. Вычисляют нормальность раствора тиосульфата натрия и его титр.

**Установление нормальности раствора йода.** В колбу для титрования отмеривают пипеткой 10,0 мл 0,1 N раствора йода и титруют раствором тиосульфата натрия до перехода бурой окраски раствора в соломенно-желтую. Затем приливают 2–3 мл крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Титрование повторяют до получения сходных результатов. Вычисляют нормальность раствора йода.

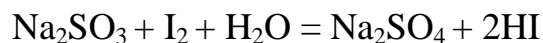
**Ход определения.** К исследуемому раствору соли  $\text{Cu}^{2+}$  приливают 10 капель раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и 7–8 мл 20 % раствора KI. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до желтой окраски. Затем приливают 3-4 мл крахмала и продолжают титровать по каплям, тщательно взбалтывая раствор, до перехода сине-фиолетовой окраски в серо-желтую. Вычисляют содержание меди в граммах в анализируемом объеме:

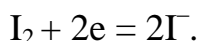
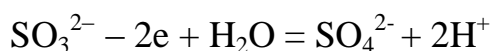
$$q_{\text{Cu}} = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \text{ Г.}$$

Узнав у преподавателя титр и объем анализируемого раствора, рассчитывают истинное содержание меди и вычисляют погрешность определения.

### Определение сульфит-иона

Определение сульфит-ионов производится путем прямого титрования раствора йодом:





**Ход определения.** Навеску  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанную таким образом, чтобы на титрование ее было затрачено 20 мл 0,1N раствора йода, переносят в колбу емкостью 250-300 мл и растворяют в 50 мл дистиллированной воды. К раствору приливают 3-4 мл крахмала и титруют раствором йода до появления синей окраски. Вычисляют процентное содержание сульфит-иона:

$$\omega(\%) \text{SO}_3^{2-} = C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} \cdot \mathcal{E}_{\text{SO}_3^{2-}} / 1000 \cdot m,$$

где  $m$  – навеска взятого для анализа сульфита, г.

Для расчета погрешности определения вычисляют теоретическое содержание сульфит-иона в анализируемой соли.

**Примечание.** При анализе безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  берут навеску в 0,5 г, растворяют ее в мерной колбе емкостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной воды, тщательно размешивают.

Определение производят методом пипетирования, взяв для анализа 20 мл приготовленного раствора.

### Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность окислительно-восстановительных методов анализа?
2. Как вычисляются грамм-эквиваленты веществ в реакциях йодометрии? Приведите примеры.
3. В чем заключается сущность йодометрии?
4. Дайте краткую характеристику (основные уравнения реакций, титранты, индикаторы, области применения, достоинства и недостатки) метода йодометрии.
5. Что такое окислительно-восстановительный потенциал? От каких факторов зависит его величина?
6. Напишите уравнение Нернста и объясните его назначение.
7. Как проводится йодометрическое определение восстановителей и окислителей?
8. Какие индикаторы применяют в методе йодометрии? Принцип их действия?
9. Как определить направление окислительно-восстановительной реакции и полноту её протекания в методе йодометрии?
10. Что называется константой равновесия окислительно-

восстановительной реакции? Какое соотношение имеет место между разностью стандартных потенциалов и константой равновесия?

11. Кривые титрования в методах йодометрии? От чего зависит интервал скачка потенциалов? Как определяется момент эквивалентности?

12. Что такое адсорбция? Принцип действия индикаторов йодометрии? Их основные характеристики?

13. В чем заключается сущность метода йодометрии? Какие установочные вещества используются для стандартизации растворов титранта?

14. Перечислите условия проведения титрования и обоснуйте возможность фиксирования конечной точки титрования в методе йодометрии.

15. Как готовится титрованный раствор йода? Чему равен его грамм-эквивалент?

16. Назовите первичный стандарт, применяемый при стандартизации раствора тиосульфата натрия.

17. Как установить нормальность раствора йода?

18. Приведите соответствующие уравнения реакций и определите размеры грамм-эквивалентов тиосульфата натрия и йода.

19. На чем основано йодометрическое определение солей меди? Приведите уравнения реакций и расчетные формулы.

20. На чем основано йодометрическое определение сульфитов? Приведите уравнения реакций и расчетные формулы.

21. Каковы возможности, достоинства и недостатки методов йодометрии?

## Раздел II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### Тема 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Измерение электрических величин для определения состава веществ является одним из важнейших приемов аналитической химии. Все электрохимические измерения проводятся с использованием электрохимической ячейки – сосуда с раствором, в который погружены, по меньшей мере, два электрода. На электродах происходят различные физические и химические процессы. О степени протекания их можно судить путем измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле. Определяемое вещество при этом, как правило, находится в растворе электролита.

С методической точки зрения электрохимические методы можно разделить на *прямые* и *косвенные*. К косвенным относятся методы титрования, в которых конечную точку определяют электрохимическим способом. Другой вид *классификации электрохимических методов* основан на том, протекает ли в ходе анализа через ячейку электрический ток или нет. В зависимости от этого различают следующие методы:

- потенциометрические;
- вольтамперометрические;
- амперометрические;
- вольтаметрические;
- импедансные, или кондуктометрические;
- электрогравиметрические;
- кулонометрические;
- комбинированные, например, спектроэлектрохимические.

Потенциометрические методы – potentiometry, основаны на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока. Как и любые другие электрохимические методы, они делятся на прямые (например, рН-метрия) и косвенные (потенциометрическое титрование). Если же через ячейку протекает электрический ток (происходит процесс электролиза), то для химического анализа можно использовать зависимость силы тока от напряжения. Соответствующие методы называются *вольтамперометрическими* – *voltammetry*, в частном случае, при использовании ртутного капяющего электрода – полярографическими. Методы, основанные на измерении напряжения при постоянной силе тока, называются вольтаметрическими – *voltmetry*, а на измерении силы тока при постоянном напряжении – амперометрическими – *amperometry*. В любом варианте вольтамперометрический анализ проводят в условиях, когда степень электрохимического превращения определяемого вещества вследствие электролиза мала. Одна-

ко электролиз можно проводить и до полного превращения определяемого вещества. На этом основаны методы электрогравиметрии и кулонометрии.

В электрогравиметрии для определения содержания вещества применяют взвешивание продукта электролиза, а в кулонометрии – измерение количества электричества, затраченного на электролиз. Электрогравиметрические и прямые кулонометрические определения обычно проводят при постоянном потенциале рабочего электрода (в потенциостатическом режиме). Косвенный кулонометрический анализ (кулонометрическое титрование), как правило, ведут при постоянной силе тока (в гальваностатическом режиме). Здесь электролизу подвергают вспомогательный реагент, продукт электрохимического превращения которого служит титрантом для определяемого вещества.

#### 4.1. Потенциометрия

*Потенциометрия* – один из самых простых электроаналитических методов. Прежде всего, он используется для измерений pH, для установления ионного состава растворов. Это также способ преобразования селективных взаимодействий в аналитический сигнал в молекулярных сенсорных устройствах или в процессе химической реакции.

Потенциометрия основана на измерении потенциала ячейки, то есть разности потенциалов между двумя электродами (индикаторным электродом и электродом сравнения) в отсутствие тока во внешней цепи. Это позволяет получить информацию о химическом составе раствора. Потенциал и область применения индикаторного электрода зависят от его природы и селективности.

В потенциометрии используют два приема:

- 1) измерение потенциала электрода как функции активности (концентрации) определяемого компонента – *прямая потенциометрия*;
- 2) измерение потенциала электрода как функции объема реагента, добавленного к пробе – *потенциометрическое титрование*.

##### Электродный потенциал. Уравнение Нернста

При погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы этого же металла, между твердой и жидкой фазами устанавливается равновесие:



Величина электродного потенциала, возникшая на границе Me – раствор, называется равновесным потенциалом  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ . Зависимость  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  от концентрации ионов  $\text{H}^+$  в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}],$$



где  $E_{Me^{n+}/Me}$  – потенциал металлического электрода при данной концентрации ионов металла  $[Me^{n+}]$  в растворе;

$E^0_{Me^{n+}/Me}$  – стандартный (нормальный) электродный потенциал или потенциал этого же электрода в растворе с концентрацией ионов, равной 1 моль/дм<sup>3</sup>, или, другими словами, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электрода (потенциал водородного электрода равен 0 при всех температурах);

$[Me^{n+}]$  – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

Нормальные потенциалы металлических электродов  $E^0_{Me^{n+}/Me}$  можно найти в справочной литературе. Для концентрированных растворов и растворов сильных электролитов концентрацию ионов металла  $[Me^{n+}]$  в уравнении Нернста заменяют активностью ионов металла  $a_{Me^{n+}}$ :

$$a_{Me^{n+}} = f[Me^{n+}],$$

где  $f$  – коэффициент активности иона (справочные данные).

Выделяют три основных класса потенциалов:

- 1) электродные;
- 2) редокс (окислительно-восстановительные);
- 3) мембранные.

Методы *прямой потенциометрии* основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активностей или концентрации участника электродной реакции по измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода.

При *потенциометрическом титровании* точку эквивалентности (т. экв.) определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи нее.

*Изменение равновесного потенциала электрода в зависимости от концентрации (активности) ионов в растворе называется обратимостью электрода относительно данного катиона или аниона.* В связи с этим рассматривают электроды первого и второго рода.

### Электроды для потенциометрического метода анализа

В потенциометрическом анализе из электродов составляется гальванический элемент, ЭДС которого контролируется в ходе анализа. Гальванический элемент образуют два электрода: *индикаторный электрод и электрод сравнения.*

Индикаторный электрод – это электрод, который реагирует на изменение концентрации определяемого иона в растворе.

Индикаторные электроды можно классифицировать следующим образом:

#### А. Классические электроды

Класс 0. Инертные металлы (например, Pt, Au) в контакте с раствором окислительно-восстановительной пары, например, система

$Pt|Ce^{4+}, Ce^{3+}$ . Идеальные инертные материалы обратимо обмениваются электронами с компонентами электролита, при этом сами не окисляются.

Класс 1. Обратимые: металл/ион металла (активный металл в контакте с раствором собственного иона), например,  $Ag|Ag^+$  (электроды первого рода).

Класс 2. Обратимые: металл в равновесии с насыщенным раствором соли иона металла и избытком аниона  $X^-$ , например,  $Ag|AgX, X^-$  (электроды второго рода).

Класс 3. Обратимые: металл в равновесии с двумя малорастворимыми солями с общим анионом (или растворимым комплексом иона второго металла) и избытком второго катиона, например,  $Pb|оксалат Pb|оксалат Ca|Ca^{2+}$  (электроды третьего рода).

*Б. Мембранные (ион-селективные) электроды.*

Индикаторные электроды должны удовлетворять следующим требованиям:

- равновесный потенциал электрода должен быть воспроизводимым и устанавливаться быстро, иначе анализ потребует много времени;
- обратимость: потенциал должен изменяться с изменением концентрации иона;
- химическая устойчивость: не должен реагировать с другими компонентами, находящимися в растворе.

В качестве индикаторных электродов используют:

- водородный электрод;
- хингидронный электрод;
- ионоселективные мембранные электроды;
- стеклянный электрод;
- металлические электроды 1-го и 2-го рода (изготавливают из Ag, Hg, Cd).

### Электроды сравнения

Электрод сравнения – изготовлен из фаз постоянного химического состава, характеризуется *известным, постоянным (не зависящим от концентрации определяемого вещества) потенциалом*.

Важными требованиями к электроду сравнения являются *обратимость, воспроизводимость и стабильность во времени*.

*Обратимость* означает, что направление электродной реакции можно изменить, поменяв полярность электрода.

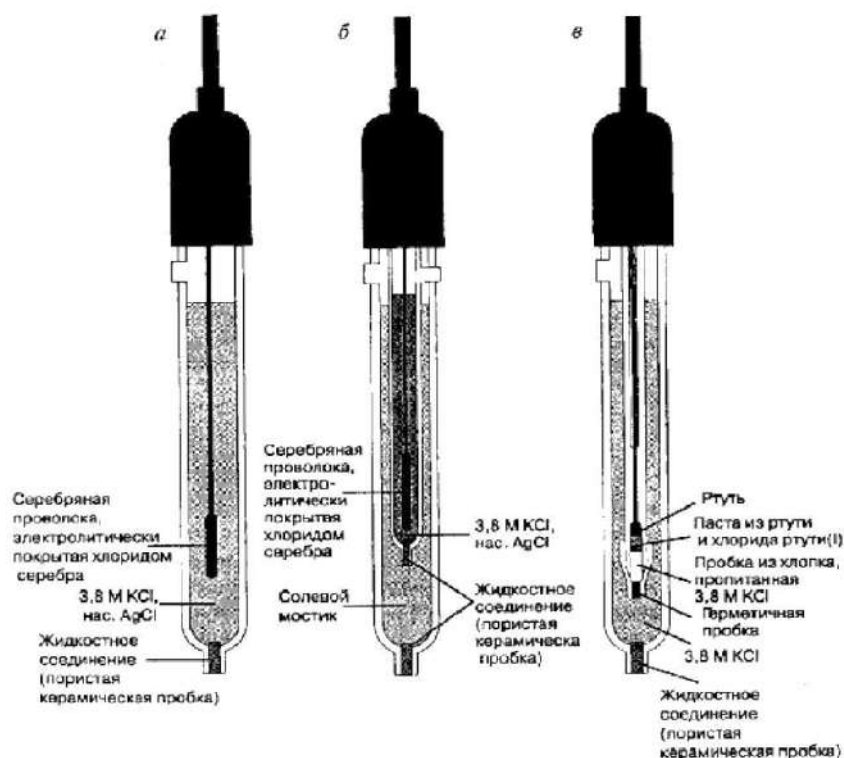
*Воспроизводимость* выражается стандартным отклонением потенциала ячейки при последовательных измерениях в растворе заданной концентрации.

*Стабильность работы* электрода оценивают по смещению отклика при измерениях в потоке и величине стандартного отклонения для заданного раствора. Электроды сравнения, используемые в аналитической прак-

тике, являются вторичными эталонами и, как правило, электродами второго рода. Потенциалы электродов сравнения определены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ, первичный электрод сравнения в электрохимии).

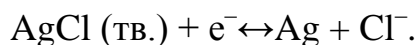
В потенциометрии используют следующие электроды сравнения.

*Хлоридсеребряный электрод* ( $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$ ) можно приготовить, например, покрыв анод из серебряной проволоки хлоридом серебра методом электролиза 0,1М раствора хлорида. Проволоку, покрытую хлоридом серебра, погружают в раствор  $\text{KCl}$  с известной концентрацией. Чаще всего это насыщенный раствор 3,8 М, иногда 1,0 М или 0,1 М (рис. 4, а).



**Рис. 4. Электроды сравнения:** а – хлоридсеребряный; б – хлоридсеребряный электрод с двойным жидкостным соединением; в – каломельный электрод

Потенциал хлоридсеребряного электрода возникает в результате полуреакции:

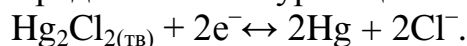


Хлоридсеребряный электрод – самый воспроизводимый электрод сравнения с хорошей электрической и химической стабильностью при 25 °С. Потенциал электрода зависит от всех компонентов раствора, влияющих на концентрацию ионов серебра. Поэтому его нельзя использовать без дополнительного солевого мостика в растворах, содержащих белки, бромид- или сульфид-ионы, которые образуют нерастворимые соединения

с ионами серебра, а также в присутствии лигандов, взаимодействующих с AgCl, таких как CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, и сильных окислителей или восстановителей.

Температурный коэффициент хлоридсеребряного электрода очень мал. Благодаря этому он удобен в тех случаях, когда невозможно поддерживать температуру постоянной.

*Каломельный электрод* (Hg|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl) состоит из платиновой проволоки, погруженной в пасту из ртути и хлорида ртути (I) в стеклянной трубке. Внутренним раствором служит раствор хлорида калия известной концентрации, насыщенный хлоридом ртути (I) (рис. 4, в). Потенциал каломельного электрода определяется полуреакцией:



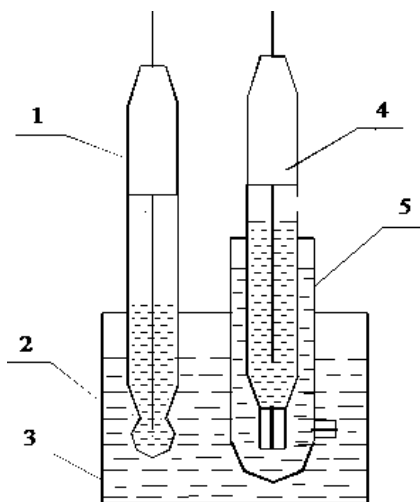
Потенциал каломельного и хлоридсеребряного электрода зависит от концентрации ионов хлора и описывается уравнением:

$$E = \text{const} + 0,059\lg[\text{Cl}^-].$$

Концентрация внутреннего раствора KCl остается величиной постоянной, поэтому и потенциал электродов стабилен и однозначен.

### Потенциометрическая ячейка

В потенциометрии раствор, содержащий определяемое вещество, активность (концентрацию) которого следует установить, и индикаторный электрод образуют полуэлемент, второй полуэлемент состоит из электрода сравнения (рис. 5).



**Рис. 5. Схема ячейки для потенциометрических измерений:**

1 – индикаторный электрод; 2 – стакан; 3 – анализируемый раствор; 4 – электрод сравнения; 5 – электролитический ключ

Потенциал индикаторного электрода  $E_{\text{инд}}$  линейно зависит от логарифма активности (концентрации) определяемого иона. Электрод сравнения в растворе постоянного состава имеет фиксированный потенциал  $E_{\text{ср}}$ , не зависящий от состава анализируемого раствора. Оба электрода идеально неполяризуемые.

Потенциал ячейки (ЭДС)  $E$  описывается следующим уравнением:

$$E = (E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}) + E_j,$$

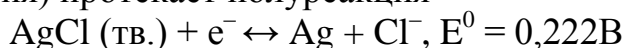
где  $E_{\text{инд}}$  – потенциал индикаторного электрода;

$E_{\text{ср}}$  – потенциал электрода сравнения;

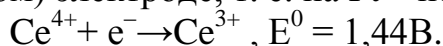
$E_j$  – потенциал жидкостного соединения.

Таким образом, ЭДС ячейки определяется разностью потенциалов правого и левого электродов, а полуреакции на электродах определяют их окислительно-восстановительные потенциалы.

Например, в ячейке  $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}||\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}|\text{Pt}$  на левом электроде (электрод сравнения) протекает полуреакция



на правом (индикаторном) электроде, т. е. на Pt – полуреакция



Для потенциалов электродов можно записать уравнения:

$$E_{\text{ср}} = 0,222 - 0,05916 \lg[\text{Cl}^-];$$

$$E_{\text{инд}} = 1,44 - 0,05916 \lg \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}.$$

Потенциал (ЭДС) ячейки при 25 °C:

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}} = 1,218 - 0,05916 \lg \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Cl}^-]}.$$

Поскольку концентрация хлорид-ионов в электроде сравнения постоянна, потенциал ячейки зависит от соотношения  $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$ .

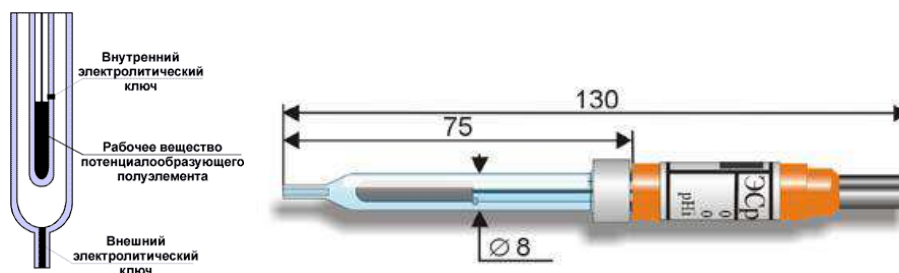
В правильно составленной потенциометрической ячейке  $E_{\text{ср}}$  постоянен, а  $E_j$  или постоянен, или очень мал (им можно пренебречь).

### Потенциал жидкостного соединения

Жидкостное соединение – это зона контакта двух растворов различного состава, образующаяся в месте соприкосновения электрода сравнения и анализируемого раствора. Эта неселективная граница раздела является источником потенциала жидкостного соединения (или диффузионного потенциала)  $E_j$ .

В потенциометрической ячейке электрод сравнения контактирует с раствором пробы через *солевой мостик*. Солевой мостик обеспечивает электрический контакт между двумя полуэлементами электрохимической ячейки. Смешивание двух неодинаковых фаз (различного состава) можно довести до минимума, если уменьшить зону соприкосновения фаз. Это обеспечивается при контакте через капилляр, диафрагму из спеченного стекла или пробку из агар-агара. Природа жидкостного соединения (анализируемый раствор | площадь контакта солевого мостика) влияет на воспроизводимость измерений потенциала ячейки. В ячейке с диафрагмой жидкостное соединение обозначается двойной чертой  $||$ . Имеются электроды с

двойным жидкостным соединением для высокоточных измерений потенциала (рис. 4, б, рис. 6).

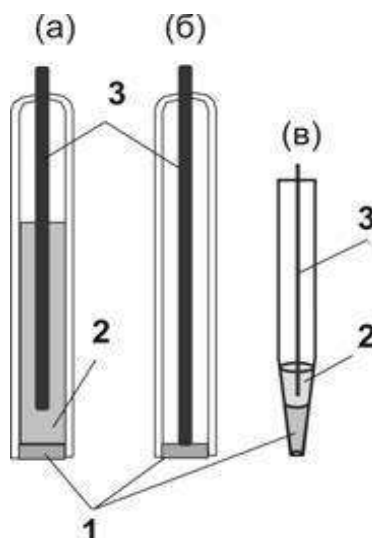


**Рис. 6. Двухключевой электрод сравнения**

Двойное жидкостное соединение не только снижает диффузионный потенциал, но и позволяет избежать загрязнения раствора пробы внутренним раствором электрода сравнения. Электроды сравнения с двойным солевым мостиком очень удобны для точных измерений с ион-селективными электродами.

### Ионселективные электроды

Ионселективные электроды (ИСЭ) – полуэлементы, состоящие из ионоселективной мембраны (селективной межфазной границы), внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения стандартной конструкции (рис. 7) или ионоселективной мембраны и твердофазного контакта (твёрдотельный электрод). Такой электрод позволяет селективно определять активности одних ионов в присутствии других. Обычно анализируемый раствор является водным.

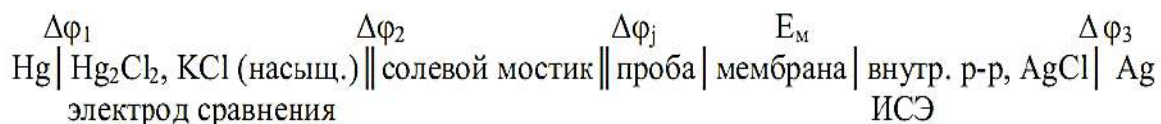


**Рис. 7. Конструкции ионселективных электродов:** а – мембранный электрод с внутренним жидкостным контактом; б – мембранный электрод с твердым контактом; в – микроэлектрод с жидкой мембраной; 1 – ионселективная мембрана; 2 – внутренний стандартный раствор; 3 – токосъемник (внутренний электрод сравнения)



Эти электроды отличаются от окислительно-восстановительных электродов (электродов нулевого, первого, второго и третьего рода) тем, что *на ИСЭ не протекает никакой окислительно-восстановительной реакции*. Зависимость потенциала ИСЭ от состава раствора обусловлена равновесиями ионного обмена, комплексообразования, распределения и равновесиями осадок–раствор. Часто в качестве внутреннего электрода сравнения ИСЭ содержат электрод второго рода.

Вторым полуэлементом в паре с ионоселективным электродом является внешний электрод сравнения. Контакт между ними осуществляется с помощью солевого мостика. Обычно используют электроды сравнения с двойным жидкостным соединением (рис. 8). Схема электрохимической ячейки с ионоселективным индикаторным электродом выглядит следующим образом:



Важной характеристикой ИСЭ является *потенциометрический коэффициент селективности* ( $K^{\text{ПОТ}}_{\text{А,В}}$ ), который показывает, во сколько раз электрод более чувствителен к данным ионам, чем к мешающим.

Например, коэффициент селективности Na-электрода по отношению к К равен  $10^3$ . Это значит, что электрод в 1000 раз более чувствителен к ионам  $\text{Na}^+$ , чем  $\text{K}^+$ . Коэффициенты селективности некоторых электродов приведены в справочниках.

### Типы ионселективных электродов

В зависимости от природы мембраны различают следующие типы ионселективных мембранных электродов:

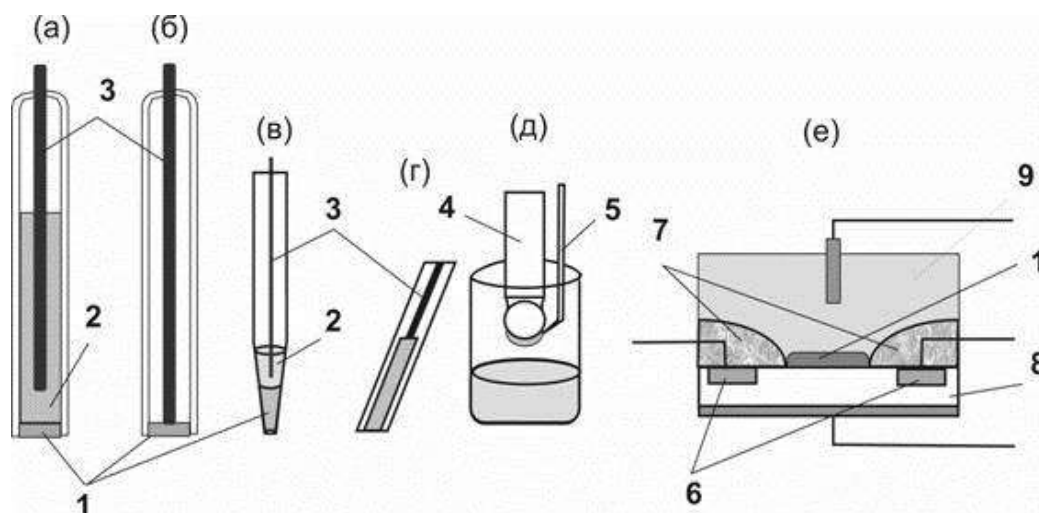
*Первичные ионселективные электроды:*

- электроды со стеклянной мембраной;
- кристаллические (твердофазные) мембранные электроды;
- электроды с жидкой мембраной:
- жидкие ионообменные мембранные электроды;
- электроды с жидкой мембраной с нейтральными носителями.

*Сложные или многомембранные ионселективные электроды.* Молекулярно-чувствительные устройства, такие, как газочувствительные или ферментные электроды.

*Ион-селективные полевые транзисторы ИСТП.* Эти типы электродов – гибриды ион-селективных электродов и полевых транзисторов из оксидов металлов.

Конструкции различных ион-селективных электродов приведены на рис. 8 .



**Рис. 8. Конструкции ионоселективных электродов и полевых транзисторов:**

а – мембранный электрод с внутренним жидкостным контактом;  
 б – мембранный электрод с твердым контактом; в – микроэлектрод с жидкой мембраной; г – тонкопленочный электрод с полимерной мембраной; д – электрод с газовым зазором; е – ионоселективный полевой транзистор. 1 – ионоселективная мембрана; 2 – внутренний стандартный раствор 3 – токосъемник (внутренний электрод сравнения); 4 – рН–метрический стеклянный электрод; 5 – солевой мостик к электроду сравнения; 6 – сток и исток; 7 – изолирующий материал (диоксид кремния); 8 – кремниевое основание; 9 – электрод сравнения

### Стеклянные электроды

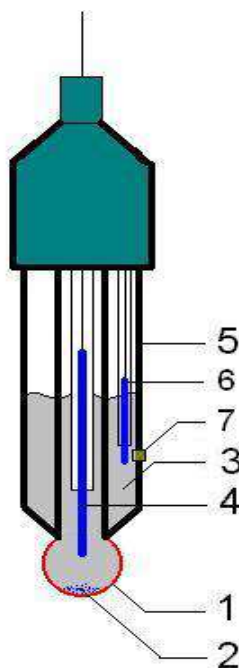
Стеклянный электрод для измерения рН – первый ионоселективный электрод, известен с начала XX века. Его широко используют для измерения рН в лабораториях и в мониторинге.

Стеклянный электрод (рис. 9) состоит из корпуса, в который налит буферный раствор. В этот раствор погружен внутренний электрод сравнения – чаще всего хлоридсеребряный. Нижняя шарообразная часть корпуса сделана из очень тонкого стекла и обычно называется стеклянной мембраной. Однако это не мембрана в обычном смысле этого слова, так как она непроницаема для компонентов раствора.

При контакте с раствором приповерхностный слой стекла выступает в роли ионообменника, обменивая катионы, находящиеся в пустотах силикатного каркаса, на ионы  $H^+$ . Для того, чтобы мембрана электрода приобрела способность к такому обмену, ее следует предварительно вымочить в кислом растворе.

Комбинированный электрод состоит из стеклянного электрода и внешнего электрода сравнения (см. рис. 9). Электрод сравнения контактирует с раствором пробы с известным рН через жидкостное соединение.

Для получения стабильных значений потенциала стеклянный электрод необходимо вымачивать в разбавленном буферном растворе. Поверхность стекла поглощает воду, образуется слой гидратированного геля.



**Рис. 9. Комбинированный стеклянный электрод:** 1 – мембрана, 2 – буферный раствор, насыщенный AgCl, 3 – водный раствор KCl, 4 – внутренний электрод сравнения, 5 – стеклянный корпус электрода, 6 – внешний электрод сравнения, 7 – пористая пробка

Одновременно образуются силанольные группы, и ионы натрия в слое гидратированного геля замещаются на ионы  $H^+$ .

Разность потенциалов между двумя электродами сравнения зависит от pH исследуемого раствора. Все остальные межфазные потенциалы постоянны из-за постоянства состава контактирующих фаз. Изменение pH раствора на единицу в идеальном случае вызывает изменение потенциала ячейки на 59,16 мВ при 25 °C.

Равновесное значение потенциала стеклянного электрода зависит от активностей ионов  $H^+$  в анализируемом растворе ( $a_1$ ) и внутреннем растворе электрода ( $a_2$ ). В первом приближении эта зависимость имеет вид:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Поскольку активность ионов  $H^+$  во внутреннем растворе ( $a_2$ ) постоянна, то

$$E = E_{\text{Const}} - \frac{RT}{F} \ln a_1.$$

Подставляя численные значения параметров и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, при 25 °C имеем:

$$E(25^\circ \text{C}) = E_{\text{Const}} - 59,16 \cdot \text{pH (мВ)}.$$

Величина  $E_{\text{Const}}$  зависит от значения pH внутреннего раствора, а также от *потенциала асимметрии* стеклянной мембраны. На практике угол

наклона градуировочной зависимости может отличаться от значения 59,16 мВ. В этих случаях в уравнение вводят эмпирическую поправку  $k$  – коэффициент крутизны:

$$E(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = E_{\text{Const}} - k \cdot 59,16 \text{pH (мВ)}.$$

Для нахождения постоянного члена уравнения  $E_{\text{Const}}$  и коэффициента крутизны  $k$  измеряют значения pH стандартных буферных растворов с известными величинами pH и сравнивают измеренные значения с теоретическими. При наличии расхождений между ними прибор соответствующим образом подстраивают. Необходимо использовать, по меньшей мере, два стандартных раствора, покрывающих весь диапазон измеряемых значений pH. Часто градуировку проводят по нейтральному фосфатному буферу (pH = 6,86), а второй буфер выбирают в кислой или щелочной области, в зависимости от требуемого диапазона pH.

Стеклянные электроды позволяют с высокой точностью измерять значения pH от 1 до 10. На краях этого диапазона pH наклон градуировочной зависимости несколько ниже теоретического. При pH < 1 возникает *кислотная погрешность*. Ее величина зависит от сорта стекла, использованного для изготовления мембраны. При pH > 10 электрод становится чувствительным к ионам щелочных металлов, вследствие чего возникает *щелочная погрешность*.

Существуют сорта стекла (в частности, на основе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ), для которых рабочий диапазон pH более широкий, как в кислой, так и в щелочной области. С другой стороны, чувствительность стеклянной мембраны к ионам натрия и калия можно использовать для создания специальных сортов стекол и разработки на их основе электродов для определения этих ионов. Например, при замене  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$  так называемую *натриевую погрешность* можно уменьшить. Мембранные электроды из такого стекла можно использовать для измерений pH до pH 13 даже при высокой концентрации ионов натрия.

Между измерениями электроды следует хранить в воде для сохранения гидратированного поверхностного слоя.

### Кристаллические (твёрдофазные) электроды

Мембраны таких электродов состоят из ионных кристаллов или их смесей. Иногда они представляют собой монокристаллы, например, у фторидселективного электрода на основе  $\text{LaF}_3$ . Чаще всего мембраны изготавливают из порошков, уплотненных прессованием или плавлением. Материалом мембраны могут служить такие соли:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CdS}$ .

Электроды с кристаллическими мембранами на основе галогенидов серебра предназначены, главным образом, для определения анионов, но их можно использовать и для определения иона серебра.

Предел обнаружения ионоселективных электродов на основе галогенидов серебра зависит от природы материала мембраны и определяется минимальной активностью ионов серебра  $a_{\text{Ag}^+_{\text{min}}}$ , обусловленной процессами на границе раздела мембрана|раствор. Источниками поступления ионов серебра в раствор служат:

- сам материал мембраны (его растворимость определяется константой произведения растворимости галогенида серебра);
- соосажденные и адсорбированные на мембране ионы серебра.

Таким образом, электроды с мембранами из нерастворимых солей не являются инертными. Указанные реакции обуславливают предел обнаружения таких электродов порядка  $10^{-5} - 10^{-6}$  М.

Фторидный электрод – один из самых важных электродов с кристаллической мембраной (рис. 10). С его помощью можно легко и достаточно селективно определить фториды ( $10^{-1} - 10^{-6}$  М).

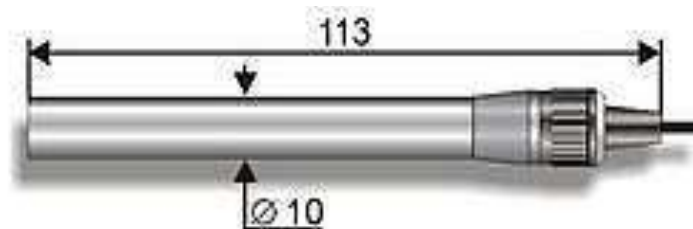


Рис. 10. Фторидселективный электрод

Электродная мембрана его состоит из монокристаллической пластинки  $\text{LaF}_3$  с добавками  $\text{Eu}$  (II) для повышения электропроводности мембраны. Внутренний раствор содержит 0,1М  $\text{NaF}$  и 0,1М  $\text{NaCl}$ . В него погружен хлоридсеребряный электрод. Рабочий интервал рН фторидного электрода лежит в интервале рН 5,5–6,5, создаваемом ацетатным или цитратным буфером.

### Электроды с жидкой мембраной

Жидкие мембраны представляют собой трех- или четырехкомпонентные мембраны с положительно или отрицательно заряженными или нейтральными подвижными носителями (переносчиками) ионов. Подвижные носители – соединения с центрами, способными связывать ионы, как правило, внедренные в пластифицированные поливинилхлоридные матрицы. С помощью таких электродов определяют ионы нитрата и кальция. Активным компонентом мембраны кальциевого ион-селективного электрода служит додецилфосфат кальция, растворенный в диоктилфенилфосфате. Электродная функция кальциевого электрода выполняется в интервале  $10^{-1} - 10^{-6}$  М, основные мешающие ионы:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

На рис. 11 представлены различные ионофоры.

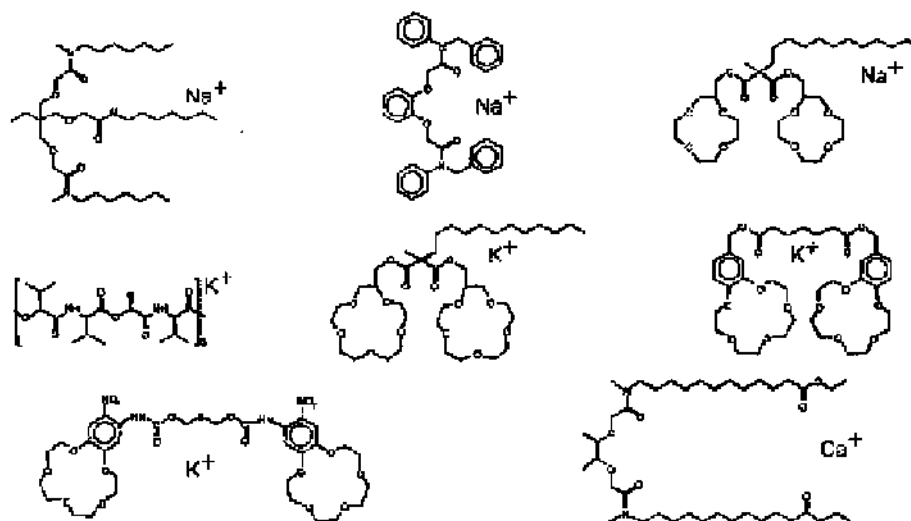


Рис. 11. Химическая структура различных ионофоров, применяемых в электродах с жидкими мембранами

### Сложные (многослойные) ионоселективные электроды

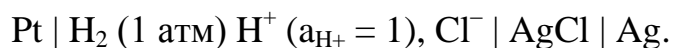
Чувствительные потенциометрические устройства состоят из основного чувствительного элемента (ионоселективного электрода) и модифицирующего мембранного слоя, который ведет себя как дополнительная селективная граница раздела. Природа модифицирующего слоя (химически активного или неактивного) повышает селективность сигнала. Чувствительность основного элемента увеличивается при определении различных неорганических газовых и органических молекул.

#### 4.1.1. Прямая потенциометрия

В этом методе измеряют потенциал электрода (или ЭДС гальванического элемента), погруженного в исследуемый раствор, и вычисляют концентрацию (активность) определяемых ионов по уравнению Нернста или с помощью калибровочной кривой.

**Измерение рН.** Из-за невозможности измерения активности индивидуального иона, как и потенциала изолированного электрода, значение рН на основании концентрации или активности ионов водорода экспериментально определить нельзя. Измеряемые значения рН являются фактически «рабочими» – величинами, определяемыми на основании значений рН, постулированных для стандартных растворов.

Рабочая шкала рН основана на использовании общепринятых значений рН ряда стандартных растворов известного состава, измеренных в потенциометрической ячейке без жидкостного соединения, называемой ячейкой Гарнеда:





Определение понятия «рабочее значение pH» принято Национальным институтом стандартов и технологии США, аналогичными организациями в ряде других стран и ИЮПАК.

В большинстве случаев градуирование стеклянного электрода проводят по двум точкам. Признание понятия «рабочего» pH означает, что электрохимически измеренный pH не вполне равен значению, определяемому активностью или концентрацией иона водорода, а скорее является результатом применения общепринятой процедуры.

**Определение активности (концентрации) иона (pA) с использованием градуировочного графика.** Методом прямой потенциометрии концентрацию или активность иона при наличии ионоселективного электрода можно найти по градуировочному графику.

Зависимость потенциала ионоселективного электрода от активности иона может отклоняться от нернстовской. Ее можно приближенно описать уравнением:

$$E = \text{const} \pm S \cdot \lg a_A ,$$

где E – потенциал электрода; const – постоянная, зависящая от природы мембраны; S – угловой коэффициент электродной функции, теоретически равный 59,16 мВ/pA для однозарядного иона (положительная для катионов, отрицательная величина для анионов),  $a_A$  – активность исследуемого иона A.

Указанная зависимость позволяет в достаточно широком диапазоне активности получить линейный градуировочный график.

Для построения калибровочного графика используют серию стандартных растворов с известной концентрацией определяемых ионов.

Стандартные растворы готовят последовательным разбавлением исходного раствора (например, 0,1 М), приготовленного по точной навеске соли определяемого иона. Измеряют электродный потенциал при погружении электрода в эти растворы и строят график зависимости в системе координат E(мВ) – ln C ионов. Затем измеряют потенциал исследуемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

**Метод Δ добавок.** Метод добавок применяют для нахождения концентрации определяемого вещества в пробах со сложной или неизвестной основой. Метод основан на измерении изменения потенциала электрода при добавлении известного объема стандартного раствора к известному объему пробы. Объем стандартного раствора должен быть малым во избежание изменения ионной силы, концентрации определяемого иона и потенциала жидкостного соединения.

Рекомендуется добавлять определяемый ион в количестве примерно 10 % от исходного. Методом множественных добавок можно не только найти концентрацию определяемого иона, но и оценить величину S для отклика электрода.

#### 4.1.2. Потенциометрическое титрование

Сущность метода заключается в том, что в исследуемый раствор погружают гальванический элемент, состоящий из электрода сравнения и индикаторного электрода, и титруют раствор, определяя ЭДС гальванического элемента в ходе титрования. По полученным данным строят кривую титрования.

**Кривая титрования** – это зависимость ЭДС гальванического элемента от объема рабочего раствора.

Концентрация определяемых ионов изменяется в зависимости от объема прибавленного раствора неравномерно: сначала это изменение невелико, затем становится заметным и, наконец, в точке эквивалентности достигает наибольшего значения. По кривой титрования, построенной в системе координат  $E(\text{мВ}) - V_{\text{титранта}}(\text{см}^3)$  или  $\text{pH} - V_{\text{титранта}}(\text{см}^3)$  и называемой *интегральной потенциометрической кривой*, можно установить точку эквивалентности как точку перегиба кривой. Вертикальный участок довольно четко указывает на точку эквивалентности. Однако часто таким методом точку эквивалентности определить сложно, например, при малом угле наклона графика. В таком случае используют *дифференциальную потенциометрическую кривую* или *кривую, построенную по методу Грана*.

Дифференциальную потенциометрическую кривую (первая производная исходной кривой) строят в координатах  $\Delta E / \Delta V_{\text{титранта}} - V_{\text{титранта}}$ , где  $\Delta E$  – изменение потенциала электрода между двумя порциями добавленного титранта;  $\Delta V_{\text{титранта}}$  – порция добавленного титранта. Точка эквивалентности в этом случае определяется максимумом на кривой титрования.

По методу Грана кривую титрования строят в координатах  $\Delta V_{\text{титранта}} / \Delta E - V_{\text{титранта}}$ . Точка эквивалентности определяется как минимум кривой титрования.

Часто точку эквивалентности находят по второй производной исходной кривой титрования и строят график в координатах:

$$\Delta E^2 / \Delta V_{\text{титранта}}^2 - V_{\text{титранта}}$$

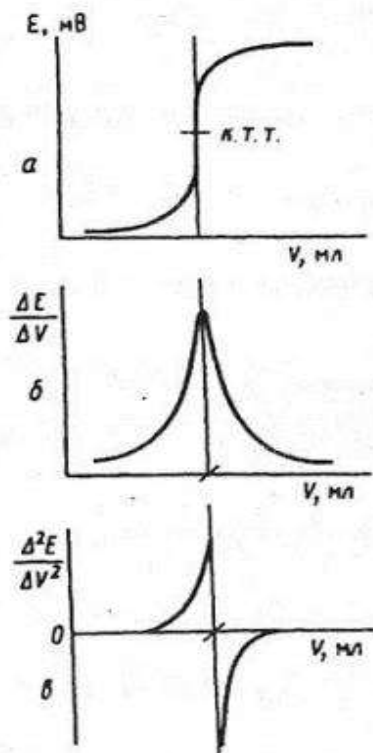
Различные виды кривых потенциометрического титрования представлены на рис. 12.

Потенциометрическую индикацию можно использовать не только в осадительном, но и в кислотно-основном (стеклянный электрод для измерения pH), комплексонометрическом (металл-селективные электроды, например,  $\text{Cu}^{2+}$ -селективный) и окислительно-восстановительном (металлические, в частности – инертные электроды) процессах измерения.

Используемый для индикации электрод должен быть чувствительным либо к определяемому иону, либо к иону-титранту.

В методе потенциометрического титрования могут быть использованы все типы химических реакций, которые применяются в объемном анализе: реакция кислотно-основного титрования, окисления-восстановления,

осаждения и комплексообразования. Для каждого типа реакции нужно подобрать индикаторный электрод, потенциал которого был бы функцией концентрации определяемого иона.



**Рис. 12. Нахождение точки эквивалентности:** *a* – по исходной кривой потенциометрического титрования; *б* – по первой производной; *в* – по второй производной

В реакциях кислотно-основного титрования индикаторным электродом может служить водородный, стеклянный, сурьманный, или хингидронный электрод, потенциал которого реагирует на изменение концентрации  $H^+$ -ионов.

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \cdot \lg [H^+] = E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \cdot pH.$$

Величина скачка на кривой титрования тем больше, чем больше величина  $K_{дис}$  и концентрации определяемого вещества и титранта.

В реакциях осаждения и комплексообразования может быть использован ионселективный электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемых ионов или ионов титранта. Часто применяются ртутный и серебряный электроды, с помощью которых определяют содержание ионов серебра и ртути (I) в растворах и анионов  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ , образующих с  $Ag^+$  или  $Hg^{2+}$  малорастворимые соли.

*Труднорастворимые осадки и комплексные соединения.* Так, при титровании ионов серебра или хлора потенциал системы будет определяться уравнениями:

$$E = E^0 + 2,303 RT/nF \lg [Ag^+]; [Ag^+] = PP_{AgCl}/[Cl^-].$$

$$E = E^0 + 2,303 RT/nF \lg PP_{AgCl}/[Cl^-].$$

При использовании реакций осаждения и комплексообразования в качестве индикаторных применяются электроды II рода: хлорсеребряный ( $Ag/AgCl/Cl^-$ ), каломельный ( $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ ), серебряннортутный ( $Hg/Hg_2S/S^{2-}$ ), и др. Они обратимы как относительно катиона ( $Ag^+, Hg^+$ ), так и относительно аниона ( $Cl^-, Br^-, S^{2-}$ ) и могут быть использованны для их определения.

Скачок титрования в этих случаях тем больше, чем прочнее образующийся комплекс или менее растворимо образующееся соединение.

При потенциометрическом титровании с использованием окислительно-восстановительных реакций изменение реального потенциала можно регистрировать с помощью индифферентного электронообменного электрода (Pt, W и др.). Потенциал такого электрода зависит от соотношения концентраций окислительной и восстановительной форм вещества в растворе. До т.э. потенциал электрода определяется титруемой системой:

$$E = E^0_1 + 2,303 \cdot RT/nF \cdot \lg [ок_1]/[восст_1];$$

После ТЭ- системой титранта

$$E = E^0_2 + 2,303 \cdot RT/nF \cdot \lg [ок_2]/[восст_2];$$

$$\text{в т.э. } E = (n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2)/(n_1 + n_2).$$

где  $n_1, n_2$  – число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем.

Чем больше разность потенциалов двух систем, тем выше скачок титрования.

*Достоинства и недостатки метода:*

Достоинства:

- высокая точность (до 0,1–0,5 %);
- высокая чувствительность (до  $10^{-5}$  %);
- возможность определения нескольких веществ;
- анализ мутных и окрашенных растворов;
- возможность автоматизации.

К недостаткам метода относятся не всегда быстрое установление потенциала при титровании и необходимость во многих случаях делать большое число отсчетов.

Ионометрический метод анализа широко используется в практике аналитического контроля металлургического производства для определения фтора в сточных водах и сернокислотных электролитах, в рудах и продуктах их переработки, определения натрия в солях тугоплавких металлов, а также для определения кислорода в металлах и других объектах.

Комбинирование лабораторных потенциометрических установок с мини-ЭВМ позволяет упростить, ускорить и автоматизировать анализ.

Потенциометрические методы используют для непрерывного измерения концентрации ионов в потоке. Информация о содержании анализируемых веществ поступает с детектора в виде электрических сигналов, которые затем выводятся на соответствующий исполнительный механизм и позволяют оптимально влиять на ход технологических процессов.

## **Лабораторная работа 7. Аналитические определения потенциометрическим методом**

Потенциометрический метод анализа – один из наиболее широко применяемых электрохимических методов благодаря сравнительно простому аппаратурному оформлению и высоким аналитическим качествам. Он характеризуется высокой чувствительностью и воспроизводимостью. Относительная ошибка определения  $\pm 5\%$ . Метод потенциометрического титрования значительно расширяет возможности объемного анализа, так как позволяет проводить определения в мутных и окрашенных средах и вести анализ веществ в смесях без их разделения; метод можно легко автоматизировать.

### **Определение хлорид-ионов методом прямой потенциометрии**

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на применении уравнения Нернста для нахождения активности и, соответственно, концентрации иона по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциала электрода. Для таких измерений применяются ионселективные электроды (ИСЭ) [2]. Целью работы является ознакомление с методом прямой потенциометрии с применением ион-селективного электрода и определение содержания хлорид-ионов в растворе методом добавок.

*Оборудование:* иономер ЭВ-74; магнитная мешалка; хлорид-селективный электрод; каломельный электрод сравнения; мерные колбы вместимостью 50 мл; набор пипеток вместимостью 10 мл; стакан емкостью 100 мл.

*Реактивы:* раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1М; стандартный раствор  $\text{KCl}$  0,1М; вода дистиллированная.

*Ход определения.* Приготовление растворов для измерения по методу добавок. В колбу вместимостью 50 мл вносят исследуемый раствор  $\text{KCl}$  (объем указывает преподаватель), добавляют 10 мл 0,1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в качестве фоновго электролита и доводят объем колбы до метки дистиллированной водой.

Готовят исследуемый раствор с добавкой стандартного раствора  $\text{KCl}$  0,1 М. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл вносят тот же объем

исследуемого раствора, 10 мл стандартного раствора KCl 0,1 М, прибавляют 10 мл 0,1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и доводят объём колбы до метки дистиллированной водой. Проводят измерение ЭДС на иономере ЭВ-74. Вычисляют концентрацию хлорид-ионов (г/л). Находят ионную силу раствора и активность хлорид-ионов. Полученные результаты вносят в таблицу.

V <sub>исс.</sub> , мл	V <sub>ст.</sub> , мл	$\Delta C_{ст.}$ , моль/л	ЭДС, мВ		$\Delta E$ , мВ	C <sub>x</sub> (Cl), моль/л	m <sub>x</sub> (Cl), г/л	I	$\Delta Cl^-$	a <sub>Cl</sub>
			E <sub>x</sub>	E <sub>x+ст</sub>						

### Потенциометрическое определение уксусной кислоты

Для нахождения активности и концентрации ацетат-иона по экспериментально измеренной ЭДС цепи и потенциала электрода используют метод прямой потенциометрии и уравнение Нернста. Для измерений применяются ионселективные электроды (ИСЭ) [2]. Целью работы является освоение потенциометрического титрования по методу pH-метрии, определение концентрации уксусной кислоты и вычисление её константы диссоциации.

**Оборудование:** pH-метр-милливольтметр pH-150М; комбинированный электрод ЭСК-10601/7; магнитная мешалка; бюретка емкостью 25 мл; термометр; набор пипеток вместимостью 20 мл; стакан емкостью 50–100 мл.

**Реактивы:** 0,2 М раствор NaOH; фталатный буферный раствор (pH=4).

**Ход определения. 1. Калибровка pH-метра.** В стакан для титрования пипеткой отмеряют 20,0 мл исследуемого раствора уксусной кислоты, погружают в него комбинированный электрод, шарик которого предварительно промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Глубину погружения следует отрегулировать так, чтобы якорь магнитной мешалки не касался шарика электрода.

**2. Определение концентрации уксусной кислоты.** В бюретку заливают 0,2 М раствор NaOH и начинают титровать в следующем режиме: до достижения pH 3,1-3,3 добавляют по 0,50 мл титранта, затем – до pH  $\approx$  6,0 по 1,00 мл, после этого снова по 0,50 до окончания процесса титрования. Все данные потенциометрического титрования заносят в таблицу.

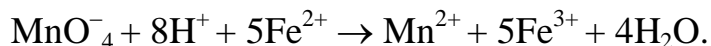
Объём титранта V, мл	0	0,50	1,00	1,50	2,00	3,00	.....
pH							
$\Delta pH/\Delta V$							

По полученным данным строят интегральную и дифференциальную кривые титрования в координатах pH – V и  $\Delta pH/\Delta V$  – V, соответственно. Рассчитывают концентрацию исследуемого раствора уксусной кислоты в моль/л и г/л. По полученным данным вычисляют константу диссоциации кислоты.



## Определение железа (II) методом потенциометрического титрования

Определение железа (II) основано на титровании его стандартным раствором перманганата калия в сернокислой среде с индикаторным платиновым электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения. При этом в растворе протекает следующая реакция:



*Цель работы:* освоить метод потенциометрического титрования с использованием окислительно-восстановительной реакции; познакомиться с построением графической зависимости «электродный потенциал – концентрация вещества», обработкой данных и вычислением результатов анализа.

*Оборудование:* компаратор напряжений Р3003; хлоридсеребряный электрод; платиновый электрод; магнитная мешалка; бюретка вместимостью 25 мл; стакан вместимостью 150 мл.

*Реактивы:* раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4); раствор  $\text{KMnO}_4$  0,1N; вода дистиллированная; исследуемая проба, содержащая Fe(II).

**Ход определения. 1. Стандартизация раствора  $\text{KMnO}_4$ .** Бюретку заполняют раствором перманганата калия. В колбу для титрования отмеривают пипеткой 10,00 мл 0,1N раствора щавелевой кислоты, приливают примерно 100 мл горячей дистиллированной воды, 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4); в стакан помещают мешальную палочку, ставят на электромешалку и титруют раствором перманганата калия до появления не исчезающей бледно-розовой окраски. Титрование повторяют до получения сходимых результатов. Рассчитывают нормальную концентрацию раствора перманганата калия (моль/л) и его титр (г/мл) по формулам:

$$C(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{C(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)};$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M_3(1/5\text{KMnO}_4)}{1000}.$$

**2. Определение железа.** Навеску анализируемой соли  $\text{Fe}^{2+}$ , взятую на аналитических весах, количественно переносят в стакан для титрования, растворяют её приблизительно в 40 мл дистиллированной воды и прибавляют 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Бюретку заполняют стандартным раствором  $\text{KMnO}_4$ . В стакан с приготовленным раствором опускают мешальную палочку и ставят его на электромешалку. Осторожно опускают в раствор платиновый электрод и солевой мостик (предварительно обмытый дистиллированной водой) каломельного электрода. Включают электромешалку и приступают к титрованию.

Титрование исследуемой пробы проводят, прибавляя раствор  $\text{KMnO}_4$  порциями по 0,5 мл, измеряя каждый раз через 30 с величину ЭДС ячейки. После резкого скачка потенциала электрода измеряют ещё 4–5 значений ЭДС. Полученные данные вносят в таблицу, на основе которых строят кривые титрования.

#### Данные для построения кривых титрования

V, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	.....
E, В							
$\Delta E/\Delta V$							

По полученным данным строят график в координатах  $E = f(V)$  и  $\Delta E/\Delta V = f(V)$ , где V – объем прибавляемого титранта, мл; E – ЭДС, В. По графику определяют эквивалентный объем титранта и рассчитывают массовую долю железа в анализируемой пробе (%) по формуле

$$\omega(\%) \text{Fe}^{2+} = C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe}) \cdot 100/1000 m,$$

где m – навеска взятой для анализа пробы.

По окончании работы промывают дистиллированной водой платиновый электрод и солевой мостик. Электрод погружают в стакан с дистиллированной водой, солевой мостик – в колбу с насыщенным раствором  $\text{KCl}$ .

#### Порядок работы на потенциометре Р3003

1. Включить прибор в сеть и прогреть его в течение 15 минут.
2. Поставить переключатель «род работы» в положение « $U_1$ », нажать клавишу « $X_1$ » (в центре) и клавишу «I v» (вторая нижняя справа).
3. С помощью декадных переключателей (левый верхний ряд) вывести стрелку гальванометра на «0» шкалы, начиная со второго слева (первый отсчет).
4. При титровании после каждой прибавленной порции титранта следует выводить стрелку гальванометра на «0» шкалы с помощью декадных переключателей и фиксировать значения ЭДС по цифрам в окошечках.

#### Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность потенциометрического анализа? Приведите уравнение связи и обоснуйте варианты методов прямой потенциометрии.
2. Приведите уравнение Нернста и поясните смысл входящих в него величин.
3. Как рассчитывают потенциал для процессов осаждения, для процессов окисления-восстановления?
4. В чем заключается метод потенциометрического титрования?

Какие виды кривых потенциометрического титрования используются в данном случае?

5. В чем преимущества потенциометрических методов анализа по сравнению с классическими титриметрическими определениями?

6. Дайте системы электродов. Назовите требования к индикаторному электроду и электроду сравнения, составляющих гальванический элемент, при измерениях электродных потенциалов.

7. Расскажите о классификации электродов, электронообменных и ионообменных электродах. Приведите их схемы.

8. С какими индикаторными электродами выполняют потенциометрическое титрование в методах кислотно-основного титрования? Как вычисляется величина электродного потенциала до и после точки эквивалентности?

9. Как вычисляется величина электродного потенциала при окислительно-восстановительном титровании? Как выбирается система электродов в данном случае?

10. В чем сущность компенсационного и некомпенсационного титрования? Назовите способы определения момента эквивалентности.

11. Что такое ионоселективный электрод ИСЭ? Укажите типы ИСЭ и их основные характеристики.

12. Сущность основных характеристик ионселективных электродов (предел обнаружения, коэффициент селективности, срок службы, время отклика)?

13. Что такое хлоридселективный электрод? Дайте его основные характеристики, назовите условия определения хлоридов.

14. Устройство и принцип работы стеклянного электрода?

15. Опишите устройство и принцип работы хлорсеребряного и каломельного электродов сравнения.

16. Какие рабочие растворы применяют для метода окисления-восстановления? Для метода осаждения? Для метода комплексообразования?

17. Факторы, влияющие на величину скачка потенциалов при потенциометрическом титровании?

18. Обоснуйте выбор индикаторного электрода для различного типа реакций, используемых при титровании.

19. Как определить pH раствора методом потенциометрии? Укажите системы электродов.

20. В каких координатах строится дифференциальная кривая титрования? Приведите ее вид и способ обработки.

21. По какому уравнению вычисляется равновесный потенциал индикаторных электродов?

## 4.2. Вольтамперометрические методы анализа

Вольтамперометрические методы анализа используются практически во всех областях химии, в биологии, медицине, минералогии, металлургии и многих других отраслях промышленности. Сравнительная простота методов, чувствительность и избирательность делают их одними из наиболее удобных, а иногда и единственно возможными.

Вольтамперометрические методы (табл. 8) основаны на изучении и использовании зависимости силы тока, протекающего через ячейку, при изменении внешнего наложенного напряжения, то есть  $I = f(E)$ . Электрохимическая ячейка, работает в режиме электролитической ячейки, поскольку является потребителем энергии.

**Таблица 8**

**Вольтамперометрические методы**

Полярография	Вольтамперометрия
Классическая (постояннотоковая), 1922 г.	Прямая
Осциллографическая, 1945 г. Хроноамперометрия	Косвенная (амперометрическое титрование)
Импульсная, 1960 г. Нормальная импульсная; дифференциальная импульсная; реверсивная импульсная	Инверсионная
Переменнотоковая, 1965 г. Синусоидальная переменнотоковая; Квадратно-волновая переменнотоковая	

Вольтамперометрическая ячейка (рис. 13) состоит из анализируемого раствора, индикаторного электрода (ИЭ), вспомогательного электрода (противоэлектрода ПЭ) и электрода сравнения (ЭС). Площадь вспомогательного электрода должна быть больше индикаторного электрода.

Потенциостат контролирует напряжение между индикаторным электродом и вспомогательным электродом, поддерживая разность потенциалов между ИЭ и ЭС в соответствии с заранее выбранной разверткой напряжения.

В качестве электрода сравнения рекомендуется использовать насыщенный каломельный электрод (НКЭ) и хлорсеребряный электрод.

Все потенциалы в таблицах, относящихся к вольтамперометрии, даны относительно НКЭ. При проведении рутинных аналитических работ в качестве электрода сравнения часто удобно использовать большой слой ртути на дне электролизера.

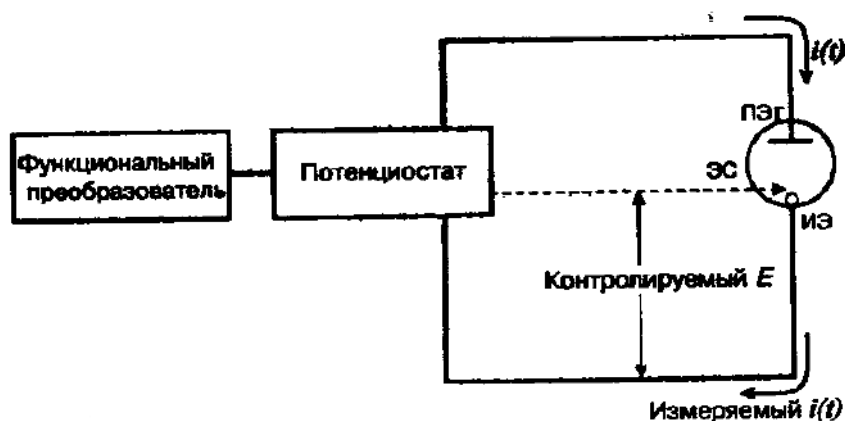


Рис. 13. Схема экспериментальной установки для работы при контролируемом потенциале

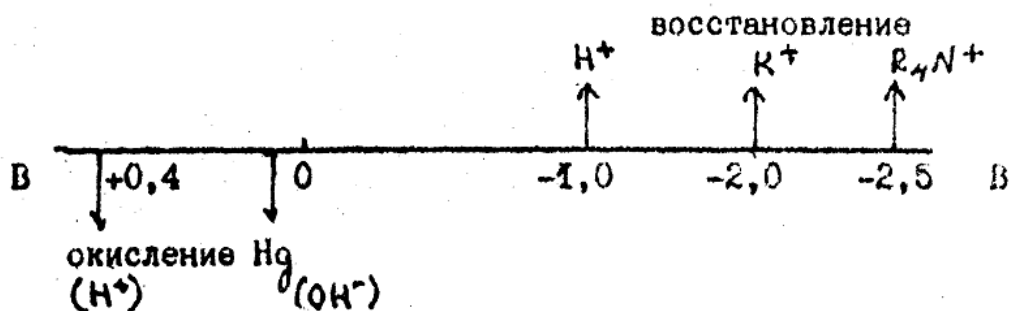
Индикаторным электродом может служить капающий ртутный электрод (РКЭ) или стационарный (или вращающийся) платиновый, графитовый или ртутный микроэлектрод. В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы делят на полярографию (индикаторным электродом в ячейке служит РКЭ) и вольтамперометрию (индикаторным электродом может быть любой из вышеперечисленных, кроме РКЭ). Таким образом, название *вольтамперометрия* является более общим и современным. Термин *полярография* сохранен в честь выдающегося чешского электрохимика Ярослава Гейровского, основателя полярографии, лауреата Нобелевской премии.

#### 4.2.1. Основы классического полярографического анализа.

##### Основные индикаторные электроды

**Ртутный капающий электрод (РКЭ).** Ртутная капля образуется на конце стеклянного капилляра. Ртутные капли имеют воспроизводимый диаметр и время жизни от 2 до 6 с. РКЭ обладает следующими преимуществами:

- постоянное обновление поверхности электрода предотвращает её загрязнение, что выражается в высокой воспроизводимости зависимостей *ток–потенциал*;
- перенапряжение водорода на ртути в водных растворах велико, поэтому можно изучать процессы восстановления электроактивных веществ с более отрицательными потенциалами, чем обратимый потенциал разряда ионов водорода;
- ртуть образует амальгамы со многими металлами, понижая их потенциал восстановления.

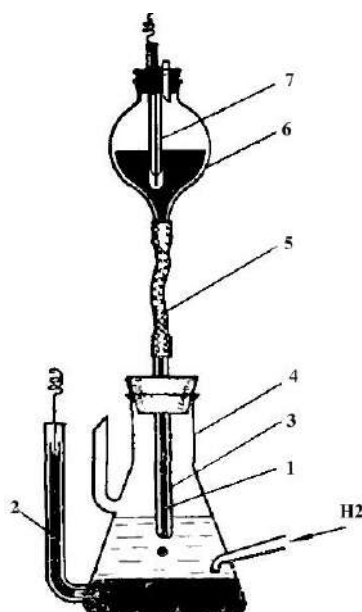


Недостаток РКЭ связан с ограниченностью интервала поляризации в анодной области потенциалов. Происходит окисление ртути, поэтому можно заключить, что на ртутном микроэлектроде можно определять восстанавливающиеся электроактивные вещества.

Ртутный электрод бывает в следующих исполнениях:

- капающий ртутный электрод (DME);
- электрод в виде висячей ртутной капли (HDME);
- вращающийся капающий ртутный электрод (SMDE).

**Электрохимическая ячейка в полярографии** (рис. 14) представляет собой ртутный капающий электрод, выполняющий роль индикаторного электрода (ИЭ) и донный слой ртути в качестве электрода сравнения (ЭС).



**Рис. 14. Электролитическая ячейка:** 1 – индикаторный электрод (РКЭ); 2 – электрод сравнения; 3 – капилляр; 4 – электролизер; 5 – резиновая трубка; 6 – резервуар с ртутью; 7 – трубка с ртутью и платиновым контактом

Прилагаемое к ячейке напряжение расходуется на преодоление разности потенциалов между электродами, прохождением тока в растворе и определяется соотношением



$$E_{\text{ВН}} = E_{\text{ИЭ}} - E_{\text{ЭС}} + I \cdot R. \quad (10)$$

Обращаем внимание на резкое различие площадей поверхности индикаторного электрода и электрода сравнения:  $S_{\text{ИЭ}} \ll S_{\text{ЭС}}$ . Кроме того в ячейке присутствует довольно концентрированный раствор индифферентного электролита (0,1 – 1М КСl, например), обеспечивающего прохождение тока через раствор. Добавление фона обуславливает сравнительно низкое сопротивление  $R$  раствора (200–400 Ом). В этих условия  $R_{\text{ЭС}}$  и  $R_{\text{раствора}} \ll R_{\text{ИЭ}}$ , то уравнение (10) примет вид:

$$E_{\text{ВН}} = IR_{\text{ИЭ}}. \quad (11)$$

Это означает, что соотношение между  $E_{\text{ВН}}$  и  $I$  (вид поляризационной кривой) определяется только величиной поляризационного сопротивления ртутного капающего электрода РКЭ, вследствие этого в полярографии и родственных ей методах рассматривается не приложенное к электродам напряжение, а потенциал микроэлектрода.

При анализе растворов, обладающих большим сопротивлением, например в органических растворителях, приведенное соотношение между приложенным напряжением и потенциалом микроэлектродов не является справедливым. В таком случае используют трехэлектродные ячейки, в которых функции вспомогательного электрода (Pt-электрод) и электрода сравнения (ХЭС или КЭС) выполняют самостоятельные электроды.

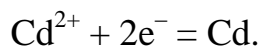
### Полярограмма и ее особенности

В классической полярографии на ячейку от источника постоянного напряжения подают линейную развертку потенциала со скоростью 2–5 мВ/с и записывают зависимость  $I$  (мкА) –  $E$  (В).

Перед регистрацией зависимости  $I$ – $E$  (полярограммы) нужно удалить из анализируемого раствора растворенный кислород. В водных растворах растворимость кислорода достаточно высока.

Кислород является электроактивным веществом (на РКЭ восстанавливается в две последовательные стадии до  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно) и поэтому его нужно удалить, если он не является изучаемым веществом. Для этого через раствор в герметичной ячейке в течение 5–10 мин пропускают инертный газ ( $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ) или добавляют  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , если анализируемый раствор щелочной.

Графическая зависимость  $I$  –  $E$  называют полярограммой (рис. 15) Характерная кривая зависимости силы тока от потенциала ртутного капающего электрода получается при наличии в анализируемом растворе соединения, способного восстанавливаться, например:



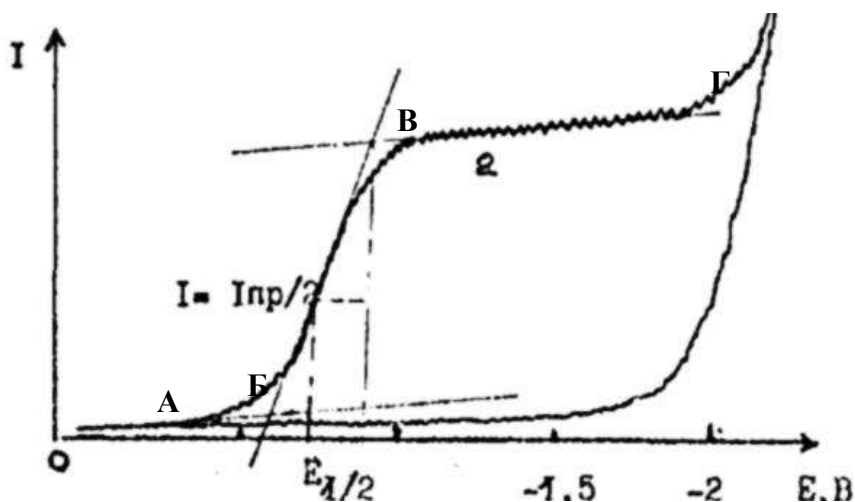


Рис. 15. Классическая полярограмма

Полярограмму характеризуют три параметра: величина тока ( $I$ , мкА) или пропорциональная ей высоты волны ( $h$ , мм), величина потенциала полуволны (точка максимального наклона полярограммы) и наклон полярограммы. Именно это и позволяет использовать полярографию как *метод анализа* (сила тока  $I$  зависит от концентрации электроактивного вещества) и как *метод исследования* (с природой вещества связаны и  $E_{1/2}$ , которая зависит от  $E^\circ$  окислительно-восстановительной системы, и наклон полярограммы, который зависит от числа участвующих в электрохимической реакции электронов и константы скорости переноса электронов).

Условно полярограмму можно разбить на три участка (см. рис. 15):

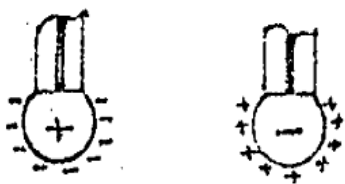
- начальный (АБ), характеризующийся протеканием очень малого тока при значительном изменении потенциала;
- средний (БВ), характеризующийся резким подъемом тока;
- конечный (ВГ), когда ток достигает практически постоянной величины.

Ток, соответствующий начальному участку (АБ) полярограммы, называют остаточным. Он обусловлен двумя причинами:

1) первая причина связана с наличием примесей, которые всегда присутствуют в растворах. Эту составляющую остаточного тока называют фарадеевской  $I_F$ ;

2) вторая причина связана с наличием конденсаторного тока  $I_C$  или емкостного тока.

Протекание конденсаторного тока (тока заряжения) связано с фор-



мированием на границе ртутная капля – раствор двойного электрического слоя без переноса электронов через границу раздела ртуть–раствор. Конденсаторный ток является основной составляющей остаточного тока.

Таким образом,  $I_{\text{ост}} = I_F + I_C$ . Потенциал, при котором наблюдается подъем тока, называется потенциалом выделения. В этот момент (участок БВ) на электроде начинается электрохимическая реакция и через ячейку протекает ток, обусловленный гетерогенным переносом электронов с поверхности электрода через границу раздела фаз на окисленную форму электроактивного вещества:  $\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}(\text{Hg})$  – амальгама.

Сначала разряжаются частицы с наибольшей энергией, то есть находящиеся непосредственно у поверхности электрода, а затем начинают разряжаться частицы с меньшей энергией. С момента начала электрохимической реакции вокруг капли ртути создается обедненный ионами электроактивного вещества (в данном случае  $\text{Cd}^{2+}$ ) слой: концентрация вблизи поверхности электрода меньше, чем в глубине раствора и зависит от расстояния от поверхности электрода. Это приводит к возникновению концентрационной поляризации и линейная зависимость  $I - E$  нарушается, рост тока опережает рост потенциала РКЭ (участок БВ). Ионы кадмия в данном случае называют деполяризаторами. Участок на полярограмме ВГ характеризует предельный ток. Ток растет не беспредельно, потому что наступает момент, когда РКЭ обладает энергией, достаточной для того, чтобы все ионы деполяризатора вблизи поверхности РКЭ восстановились. С этого момента все ионы, подходящие к поверхности электрода, мгновенно восстанавливаются. Массоперенос происходит медленнее, чем электрохимическая реакция, поэтому наступает *полная* концентрационная поляризация – ток не зависит от налагаемого напряжения.

### Предельный диффузионный ток. Уравнение Ильковича

Предельный ток  $I_{\text{пр}}$  складывается из диффузионного тока  $I_{\text{диф}}$ , миграционного тока  $I_{\text{миг}}$  и конвекционного тока  $I_{\text{кон}}$ :

$$I_{\text{пр}} = I_{\text{диф}} + I_{\text{миг}} + I_{\text{кон}}. \quad (12)$$

Зависимость (12) можно упростить, если исключить миграционную и конвекционную составляющую предельного тока  $I_{\text{пр}}$ . Для устранения конвекционной составляющей достаточно устранить перемешивание и поддерживать постоянную температуру. Миграционную составляющую устраняют, вводя в раствор избыток индифферентного электролита.

В этих условиях предельный ток восстановления деполяризатора определяется только диффузией его к поверхности электрода и называется диффузионным током  $I_{\text{диф}}$ .

Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации деполяризатора на РКЭ описывается уравнение Ильковича:

$$I_{\text{диф}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C, \quad (13)$$

где  $n$  – число электронов;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
 $m$  – скорость вытекания ртути,  $\text{мг/с}$ ;  $t$  – время жизни капли,  $\text{с}$ .

## Уравнение полярографической волны Гейровского – Ильковича

Для обратимого электродного процесса на РКЭ



можно вывести уравнение, связывающее величины потенциала РКЭ и тока в любой точке волны – уравнение полярографической волны.

Если электродный процесс обратим, то соотношение  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  на поверхности электрода будет определяться величиной  $E$  в соотношении в уравнении Нернста

$$E = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^a}{C_{\text{Me}^{n+}}} \quad (a_{\text{Hg}} = \text{пост.}), \quad (14)$$

где  $C^a$  – концентрация металла в амальгаме;  $C_{\text{Me}^{n+}}$  – концентрация  $\text{Me}^{n+}$  на поверхности электрода.

Если выразить концентрации через величины тока, уравнение (14) примет вид:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_i}{I_{\text{пр}} - I_i} \quad (15)$$

Это уравнение полярографической волны Гейровского – Ильковича.

Теперь ясно видно, что величины  $E_{1/2}$  и  $E_{\text{Ox/Red}}^0$  действительно связаны, более того видно, что они практически равны, если восстановление  $\text{Me}^{n+}$  идет не до  $\text{Me}$ , а до промежуточной степени окисления и коэффициенты активности их мало отличаются.

## Максимумы на полярограммах

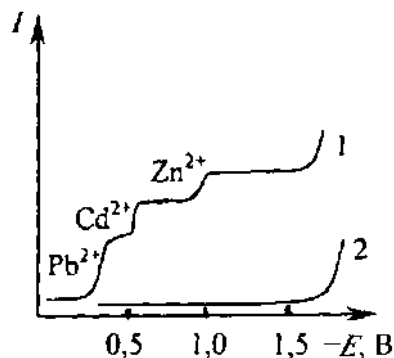
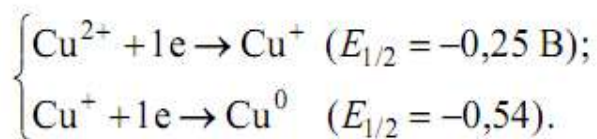
Искажение вольтамперной кривой возможно за счет возникновения максимумов I и II рода. Они обусловлены гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми ртутной каплей и адсорбционными процессами (движение ртутной капли вызывает дополнительное перемешивание).

Их устраняют добавлением поверхностно активных веществ (ПАВ) – желатин, агар–агар и т. д. ПАВ тормозят движение ртутной капли и тем самым устраняют максимумы. Оказалось, что высота максимума обратно пропорциональна концентрации ПАВ. А так как ПАВ электрохимически инертны, то это их свойство используют для определения примесных количеств ПАВ (до  $10^{-8} \dots 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>) в различных объектах.

### 4.2.2. Качественный полярографический анализ

Качественной характеристикой полярографически активного вещества является величина  $E_{1/2}$ . Для его определения снимают вольтамперную кривую исследуемого вещества на фоне определяемого электролита в интервале  $E$  от 0 до  $-2,0$  В (рис. 16, кривая 1). Параллельно снимают полярограмму фона, он не должен давать полярографической волны (рис. 16, кривая 2). Найденные значения сравнивают с табличными данными.

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



**Рис. 16. Полярограмма раствора, содержащего катионы свинца, кадмия и цинка:**  
I – ток; E – приложенный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода; 1 – исследуемый раствор, 2 – фон

На кривых различимы качественно только те ионы,  $E_{1/2}$ , которых отличаются не менее чем на 0,2 В. В противном случае получается одна волна. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Для разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он не одинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  зависит, кроме природы самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и pH анализируемого раствора, присутствия веществ – комплексообразователей, температуры. Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В табл. 9 приведены в качестве примера значения потенциала полуволны для катионов цинка с указанием состава фона. Из таблицы следует, что состав фона и pH раствора существенно влияют на величину потенциала полуволны.

**Таблица 9**

**Потенциалы полуволны для катионов цинка**

Реакция	$E_{1/2}$	Состав фона
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^0$	- 1,02	1M KCl
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^0$	- 1,33	1M $\text{NH}_3$ +0,2M $\text{NH}_4\text{Cl}$ +0,005% желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^0$	- 1,49	1M NaOH

Величина  $E_{1/2}$  может быть определена графически, как показано на рис. 17. Более точно значение  $E_{1/2}$  определяют расчетным путем, используя уравнение полярографической волны Гейровского – Ильковича.

Найденное таким образом значение  $E_{1/2}$  с учетом использованного полярографического фона позволяет на основании табличных данных идентифицировать деполаризатор.

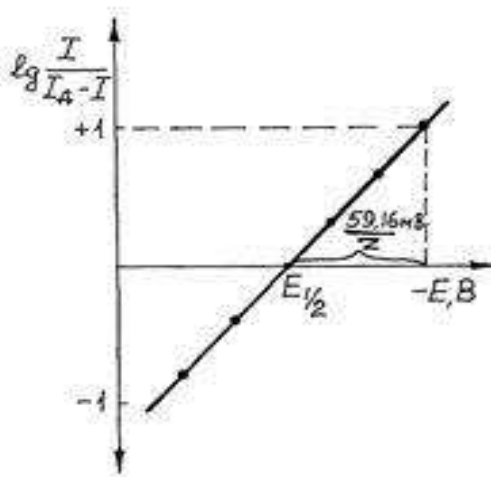


Рис. 17. Определение  $E_{1/2}$ .

При затруднениях расшифровки полярограмм применяют *метод свидетеля*: после регистрации полярограммы анализируемого раствора к этому раствору в ячейку поочередно добавляют стандартные растворы предполагаемых соединений. Если предположение было верным, увеличивается высота полярографической волны (пика), при неверном предположении появится дополнительная волна при другом потенциале. Замена фонового электролита часто позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов, наиболее эффективными оказываются комплексообразующие электролиты.

#### 4.2.3. Количественный полярографический анализ

Количественный полярографический анализ основан на использовании уравнения Ильковича. По величине предельного диффузионного тока (которую принято оценивать по высоте волны), концентрация анализируемого вещества  $C_x$  можно определить из следующих способов:

Методом расчета непосредственно по уравнению Ильковича, замерив высоту полярографической волны  $h$ . Метод используется крайне редко, так как неизвестны коэффициенты диффузии ионов.

**Метод одного стандарта.** Измеряют высоту волны исследуемого раствора  $h_x$  и сравнивают ее с высотой волны стандартного раствора  $h_{cm}$ . Полярографирование растворов производится в одинаковых условиях. Тогда:



$$C_x = C_{cm} \frac{h_x}{h_{cm}} \quad (16)$$

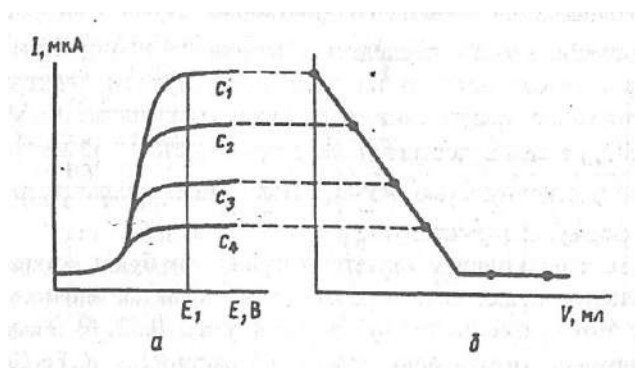
**Метод добавок.** Измеряют высоту волны исследуемого раствора  $h_x$ , объем которого  $V_x$ . К этому раствору прибавляют стандартный раствор с известной концентрацией  $C_{cm}$  в объеме  $V_{cm}$ , вновь записывают полярограмму и измеряют возросшую волну  $h$ . Тогда

$$C_x = \frac{C_{cm} V_{cm} h_x}{(V_{cm} + V_x)(h - h_x)} \quad (17)$$

**Метод градуировочного графика.** Строят градуировочную кривую для серии стандартных растворов в координатах  $h-C$ , затем снимают полярограмму исследуемого раствора и, пользуясь графиком, по измеренной для этого раствора высоте волны  $h$  определяют искомую концентрацию  $C_x$ .

#### 4.2.4. Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование является одним из методов титриметрического анализа с электрометрическим установлением момента эквивалентности. Способ определения момента эквивалентности в этом методе основан на измерении величины диффузионного тока восстановления или окисления реагирующих веществ, изменяющегося в процессе титрования, вследствие изменения концентрации деполаризатора. Таким образом, этот метод основан на тех же явлениях, что и полярографический анализ. Связь между вольтамперными кривыми и кривой зависимости предельного тока от объема титранта представлена на рис. 18.



**Рис. 18. Вольтамперограммы электроактивного вещества:** а – при концентрациях  $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ ; б – кривая амперометрического титрования этого вещества при потенциале индикаторного электрода  $E_1$

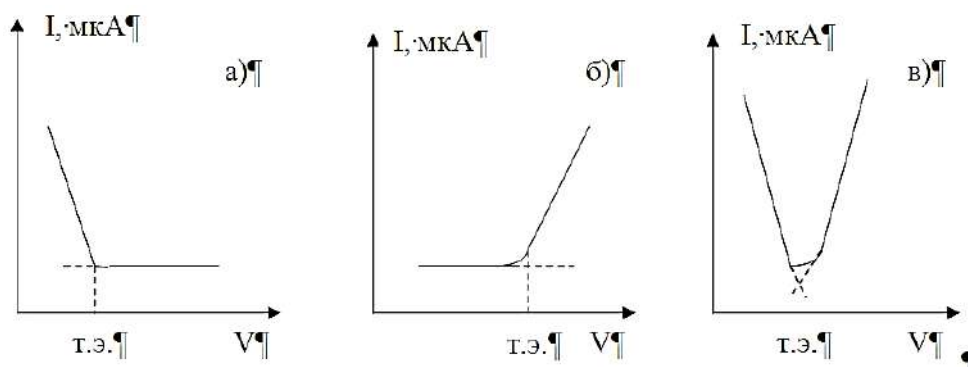
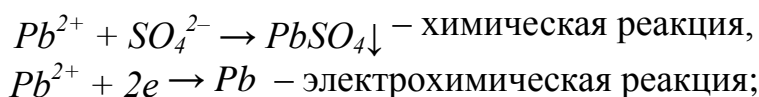
Для применения какой-либо реакции, используемой для титриметрических определений, методом амперометрического титрования достаточно, чтобы одно из реагирующих веществ восстанавливалось или окислялось на индикаторном (ртутном капельном или платиновом вращающемся) микроэлектроде и при выбранном потенциале. При титровании величина предельного диффузионного тока пропорциональна концентрации, т. е.  $I_d = KC$ .

Величина потенциала микроэлектрода устанавливается предварительно путем проведения полярографического (вольт–амперного) исследования реагирующих веществ.

При проведении титрования обязательным условием является сохранение постоянной ЭДС в процессе титрования. После прибавления каждой порции титранта снимают значения диффузионного тока и по полученным данным строят кривую титрования в координатах «ток–объем титранта».

При амперометрическом титровании могут использоваться самые разные реакции: осаждения, окисления–восстановления, комплексообразования. Для реакции осаждения возможны три типа кривой титрования, в зависимости от того, какой из компонентов химической реакции является полярографически активным, другими словами, по току какого компонента ведется индикация точки эквивалентности. На рис. 19 представлены основные типы кривых амперометрического титрования, соответствующие условиям:

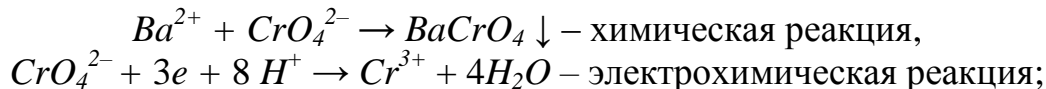
а) полярографически активно определяемое вещество, ток падает до минимума и затем остается постоянным:



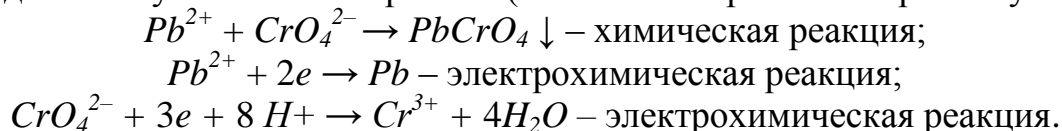
**Рис. 19. Типы кривых амперометрического титрования:**

деполяризатор – определяемое вещество (а); деполяризатор – титрант (б);  
деполяризаторы – определяемое вещество и титрант (в)

б) полярографически активен титрант, ток начинает возрастать от точки эквивалентности:



в) полярографически активны определяемое вещество и титрант, ток падает до минимума и затем возрастает (наложение первого и второго случаев):



Момент эквивалентности соответствует точке излома на кривой титрования, которую определяют графически, экстраполируя прямые отрезки до пересечения.

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

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

Существует также другой прием амперометрического титрования, при котором используют два одинаковых индикаторных микроэлектрода, чаще всего платиновых, погруженных в хорошо перемешиваемый анализируемый раствор. На электроды накладывают небольшое напряжение 0,1–0,2 В и измеряют протекающий в ячейке ток в зависимости от концентрации добавленного титранта. Для обратимой пары, окисленная форма которой может восстанавливаться на катоде, а восстановленная окисляться на аноде, максимальный ток будет наблюдаться при соотношении  $C_{ок}/C_{восст} = 1$ . До начала титрования, в точке эквивалентности и после нее практически существует одна из форм, и ток равен нулю.

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

Основным достоинством метода амперометрического титрования является избирательность: подбором потенциала индикаторного электрода можно последовательно определять отдельные компоненты сложных смесей. Нижний предел определяемых концентраций  $10^{-4} - 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Относительная ошибка не превышает 2 %.

#### 4.2.5. Практическое применение вольтамперометрического метода

Вольтамперометрический метод применяется для определения многих металлов: Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Sn, Zn, Fe, Bi, Ce и многие другие могут быть определены в рудах, концентратах, сплавах. Амперометрическое титрование применяется для определения катионов и анионов в минеральном сырье, природных водах, продуктах металлургии и т. д.

Для амперометрического титрования характерны экспрессность, его можно проводить в разбавленных растворах (до  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> и меньше) и анализировать мутные и окрашенные растворы. Вольтамперометрический метод достаточно универсален.

Основными достоинствами метода являются: экспрессность, высокая точность (относительная погрешность 2 %), возможность определения нескольких веществ, чувствительность метода ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). С применением методов предварительного концентрирования (экстракции, хроматографии и т. д.) чувствительность возрастает до  $10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Амперометрическое титрование характеризуется более высокой точностью и чувствительностью, чем методы прямой вольтамперометрии.

## **Лабораторная работа 8. Аналитические определения вольтамперометрическим методом**

### **Определение качественного и количественного состава смеси катионов полярографическим методом**

**Ход анализа.** 1. *Приготовление раствора для анализа.* В мерную колбу емкостью 100 мл отмерить пипеткой 20 мл раствора исследуемой пробы, прибавить 40 мл фона и довести объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешать раствор и вылить в стакан емкостью 100 мл, предварительно ополоснув его этим раствором.

Подготовить прибор к работе и записать вольтамперную кривую (см. ниже) исследуемого раствора в диапазоне потенциалов – 0,15–1,8 В, фиксируя в конце записи показания вольтметра. По полученной кривой (полярограмме) рассчитать потенциалы полуволн восстановления отдельных ионов и, пользуясь таблицей полярографических спектров (табл. 10), установить их природу. Измерить высоты волн определяемых элементов.

2. *Приготовление стандартного раствора.* После установления качественного состава раствора исследуемой смеси, отмерить в мерную колбу емкостью 100 мл пипетками определенное количество стандартных растворов соответствующих элементов (15 мл к пробам 1, 2, 3, 7, 8, 9 и 10 мл к пробам 4, 5, 6, 10, 11, 12), прибавить 20 мл фона и довести объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой. Раствор перемешать и вылить в стакан емкостью 100 мл, предварительно сполоснув его этим раствором. Сняв полярограмму стандартного раствора, измерить высоты волн восстанавливаемых элементов и рассчитать содержание их в исследуемом растворе в г/л. Расчет произвести по формуле

$$q = H_{\text{иссл}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot T_{\text{ст}} \cdot 1000 / H_{\text{ст}} \cdot 20,$$

где  $H_{\text{иссл}}$  – высота волны соответствующего элемента в исследуемом растворе, мм;

$H_{\text{ст}}$  – высота волны соответствующего элемента в стандартном растворе, мм;

$V_{\text{ст}}$  – объем раствора соответствующего элемента, взятого для приготовления стандартного раствора, мл;

$T_{\text{ст}}$  – титр стандартного раствора соответствующего элемента, г/мл.

### Подготовка прибора к работе и записи полярограмм

Перед включением прибора в сеть, поставить ручку и переключатели в исходные положения.

- 1) все кнопки – в опущенное положение;
- 2) ручка 1 – в крайнее левое положение;
- 3) ручка 2 – в крайнее левое положение;
- 4) ручка 3 – в крайнее правое положение;
- 5) ручка 4 – в крайнее правое положение;
- 6) переключатель 5 в положение 20.

Подключить к прибору электроды, вилку соединительного шнура вставить в розетку. Нажать выключатель «ON» и кнопку 6. Прогреть прибор в течение 10–15 минут. Нажать кнопки: 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13.

Промыть электролизер дистиллированной водой, исследуемым раствором и заполнить электролитом. Осторожно поднять сосуд с ртутью и хорошо закрепить винтом на штативе.

Медленно вращая ручку 2 вправо установить на индикаторе напряжение равное 0,20 В. С помощью ручки 1 указатель регистрирующего пера совместить с 0 шкалы. Нажать кнопки 14 и 15.

Нажатием кнопки 16 («START») начнется запись полярограммы. По достижении напряжения 1,50 В (по индикатору) остановить запись нажатием кнопки 6 («STOP»), после чего нажать на кнопку 13.

После возвращения указателя с пером к началу шкалы, вылить из электролизера раствор, промыть его дистиллированной водой, стандартным раствором и заполнить электролизер этим раствором.

Совместить указатель регистрирующего пера (ручка 1) с 0 шкалы и, нажав на кнопку 16 («START»), записать полярограмму стандартного раствора. По достижении напряжения 1,50 В (по индикатору) остановить запись нажатием кнопки 6 («STOP»), после чего нажать на кнопку 13.

Закончив работу, выключить полярограф. Осторожно опустить сосуд с ртутью и закрепить его винтом. Вылить раствор из электролизера, промыть и заполнить его дистиллированной водой.

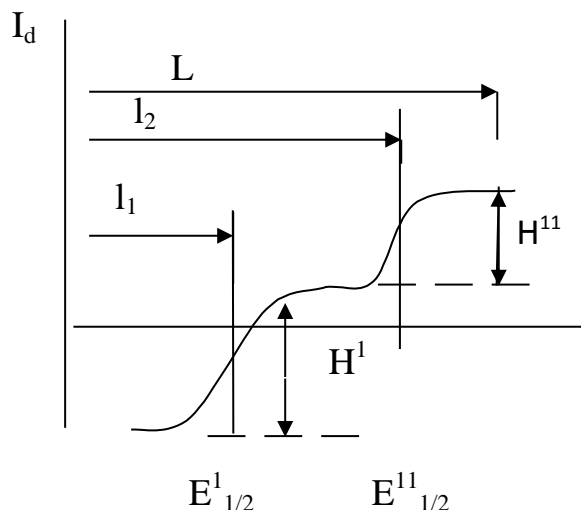
Ручки и переключатели поставить в исходные положения.

**Внимание!** Сливать раствор из стакана, на дне которого находится металлическая ртуть, категорически запрещается.

При наполнении стакана нужно обратиться к преподавателю.

## Обработка результатов

Расчет потенциалов полуволн ( $E_{1/2}$ ) элементов и их идентификация производится по полученным полярограммам.



$L$  в мм соответствует потенциалу ( $E_{\text{конечн}} - E_{\text{начальн}}$ ), В;

$l$ , мм – соответствует потенциалу  $X$ , В;

$X_{E_{1/2}} = [(E_{\text{конечн}} - E_{\text{начальн}}) \cdot l_1 / L] + 0,2$ ; В,

где  $E_{\text{конечн}}$  – потенциал по окончании съемки кривой;

$E_{\text{начальн}}$  – начальное значение потенциала ( $E_{\text{начальн}} = 0,2$  В).

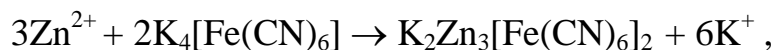
**Таблица 10**

### Полярографический спектр элементов

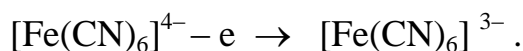
Элемент	Cu	Cd	Ni	Co
Потенциал полуволны, $E_{1/2}$ , В	0,30 – 0,45	0.60 – 0,70	1,00 – 1,10	1,15 – 1,25

### Определение цинка методом амперометрического титрования

При амперометрическом определении цинка в качестве титранта используется раствор ферроцианида калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ , который образует с ионом  $Zn^{2+}$  малорастворимое соединение:



при этом сам способен окисляться на платиновом микроаноме :





В качестве катода используется насыщенный каломельный электрод. До точки эквивалентности, пока анализируемый раствор не содержит ионов, окисляющихся на рабочем электроде при выбранном значении потенциалов, диффузионный ток в цепи практически будет отсутствовать.

За точкой эквивалентности в растворе появится избыток ионов титранта, способных окисляться на аноде, и ток будет возрастать по мере увеличения содержания этих ионов. Точка излома кривой титрования соответствует эквивалентному объёму раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Прежде чем приступить к титрованию исследуемого раствора, необходимо установить, при каком потенциале индикаторного электрода достигается диффузионный ток окисления  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Для этого в стакан для титрования отмерить пипеткой 2 мл раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , приблизительно 50 мл дистиллированной воды и 10 мл фона. Обмыть дистиллированной водой гибкий электролитический мостик (от каломельного электрода) и платиновый электрод. Стакан с приготовленным раствором поставить на столик, осторожно поднять столик до упора и закрепить винтом. В раствор опустить электролитический мостик. Тумблеры и переключатели прибора поставить в исходные положения:

- переключатель 1 – в положение –  $0 \pm 4$ ;
- потенциометр 2 – влево до совмещения нулей с риской;
- реостат 3 – влево до упора;
- тумблеры 4, 5, 12, 13 – вниз;
- тумблер 6 – в положение «ВЫКЛ»;
- тумблер 7 – вверх;
- корректоры 8, 9 – до совмещения рисок;
- переключатель 10 – в положение 50;
- переключатель 11 – в положение 7.

Подсоединить к клеммам полярографа батареи, включить в сеть осветитель и мотор для вращения платинового электрода. Открыть створки шкалы гальванометра и зажечь лампу осветителя. Тумблер 4 поднять вверх, тумблер 6 опустить вниз (положение  $x$ ). Включить мотор для вращения платинового электрода и гальванометр, для чего тумблеры 13 и 12 поднять вверх. С помощью корректора 9 установить отражение светового луча на отметку 10 шкалы гальванометра. Вращая плавно ручку потенциометрического барабана 2, снять вольт-амперную кривую ферроцианида калия, изменяя потенциал электрода от 0 до 0,7 В (по шкале вольтметра). Показания отклонения светового луча на шкале гальванометра записать через каждые 0,05 В изменения напряжения. После снятия вольт-амперной кривой выключить мотор и гальванометр (тумблеры 12 и 13 вниз), опустить столик. Электрод и электролитический мостик хорошо промыть струей воды из промывалки. Вращая влево потенциометрический барабан 2, совместить нули с риской.

По полученным данным, построить поляризационную кривую и определить при каком потенциале индикаторного электрода достигается диффузионный (предельный) ток окисления ферроцианида калия.

Произвести амперометрическое титрование цинка ферроцианидом калия. Для этого бюретку заполнить раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$ , в стакан для титрования отмерить пипеткой 10 мл стандартного раствора соли цинка, 40 мл воды и 10 мл фона. Стакан с приготовленным раствором поставить на столик, осторожно поднять столик до упора и закрепить винтом. В раствор опустить электролитический мостик включить мотор и гальванометр (тумблеры 12 и 13 вверх). Вращая вправо потенциометрический барабан 2, установить на шкале вольтметра потенциал электрода (определенный по графику), при котором достигается предельный ток окисления ферроцианида. С помощью корректора 9 установить отражение светового луча на отметку 10 шкалы гальванометра и произвести титрование, прибавляя раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$  из бюретки порциями по 0,5 мл до момента появления тока (отклонение светового луча вправо). Зафиксировать первое отклонение и прибавить ещё дважды по 0,5 мл раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , каждый раз фиксируя отклонение светового луча на шкале гальванометра.

Провести аналогичное титрование, взяв вместо стандартного раствора соли 10 мл исследуемого раствора. При смене раствора не забывать выключать мотор, гальванометр (тумблеры 13 и 12 вниз), опускать столик со стаканом и обмывать дистиллированной водой платиновый электрод и электролитический мостик. По окончании работы все тумблеры и переключатели поставить в исходное положения: опустить столик; промыть стакан, платиновый электрод и электролитический мостик дистиллированной водой. Мостик поместить в насыщенный раствор KCl. Отключить осветитель и мотор от электросети, отсоединить батареи (по одному проводнику). Еще раз проверить исходные положения тумблеров и переключателей.

Построить кривые амперометрического титрования стандартного и исследуемого растворов и по графикам определить эквивалентные объёмы титранта. Рассчитать содержание цинка в исследуемом растворе в г/л:

$$q = C \cdot V_1 / V_2 V_3 \cdot 1000,$$

где  $C$  – содержание цинка во взятом объёме стандартного раствора, мг;

$V_1$  – эквивалентный объём раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  при титровании исследуемого раствора, мл;

$V_2$  – эквивалентный объём раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  при титровании стандартного раствора, мл ;

$V_3$  – объём взятого для анализа исследуемого раствора соли цинка.

**Внимание!** Прежде чем снять стакан, необходимо опустить столик. Платиновый электрод не должен касаться дна, стенок стакана и электролитического мостика.

### Контрольные вопросы и задания

1. Объясните сущность полярографического метода анализа. В чем состоят теоретические основы вольтамперометрии?
2. Укажите требования, предъявляемые к системе электродов в методе вольтамперометрии.
3. Дайте общую характеристику вольтамперной (полярографической) кривой. Какую информацию она содержит?
4. Какой параметр вольтамперной кривой характеризует природу деполаризатора? На чем основан качественный анализ в полярографии? Приведите и объясните уравнение полярографической волны.
5. Какая зависимость используется в количественной полярографии? Напишите уравнение Ильковича и поясните смысл входящих в него величин.
6. Приведите вид и координаты полярограмм в методе дифференциальной полярографии. Укажите его преимущества.
7. Как изменится сила диффузионного тока раствора  $NiSO_4$  при уменьшении концентрации никеля вдвое?
8. Что входит в состав полярографического фона? Каково его назначение?
9. В чем сущность амперометрического титрования и принцип метода?
10. Типы реакций, используемых в амперометрическом титровании и виды кривых титрования?
11. Ртутный капающий электрод. Его достоинства и недостатки в сравнении с другими электродами?
12. Поляризация ртутного электрода. Процесс деполаризации. Деполаризаторы.
13. Назовите металлические и графитовые электроды, их достоинства и недостатки.
14. Какова роль комплексообразования в полярографическом анализе ионов металлов?
15. Назовите виды токов в полярографии, особенности диффузионного и остаточного токов.
16. Максимумы на вольтамперометрических кривых. Способы их удаления.
17. Назовите способы повышения чувствительности в полярографии.
18. Дайте краткую характеристику различных вариантов вольтамперометрии.
19. Каково практическое применение вольтамперометрического метода анализа?
20. Дайте определение концентрации веществ по методам добавок и градуировочного графика.
21. Назовите особенности вольтамперометрического определения ионов металлов.

### 4.3. Кулонометрические методы анализа

Кулонометрический анализ включает методы анализа, основанные на использовании явления электролиза, при котором измеряется количество электричества, затрачиваемое на электрохимическое восстановление (окисление) определяемых ионов. Протекающая электродная реакция приводит в определенных условиях или к непосредственному количественному окислению (восстановлению) определяемого вещества, или к образованию промежуточного продукта, стехиометрически реагирующего с определенным соединением.

Для количественного расчета в кулонометрическом методе анализа используют законы Фарадея:

1. Количество электропревращенного в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества.

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

Электрохимический эквивалент – это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, то есть 1 Кл.

Так, электрохимический эквивалент Ag:

$$\frac{107,88 \cdot 10^3}{96500} = 1,118 \frac{\text{мг}}{\text{Кл}},$$

а электрохимический эквивалент Cu

$$\frac{63,54 \cdot 10^3}{96500 \cdot 2} = 0,3295 \frac{\text{мг}}{\text{Кл}}.$$

При объединении 1 и 2 законов Фарадея количество определяемого вещества вычисляют по формуле:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}, \quad (18)$$

где  $m$  – масса электрохимически превращенного вещества, г;  $M$  – молярная масса вещества;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции;  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль);  $Q$  – количество затраченного электричества, Кл.

Необходимое условие использования той или иной электрохимической реакции в кулонометрическом анализе состоит в том, чтобы практически все расходуемое количество электричества затрачивалось на превращение лишь определенного вещества (так называемый 100 %-ный выход по току,  $\eta$ ):

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} . \quad (19)$$

Кулонометрический метод анализа делится на потенциометрическую кулонометрию или кулонометрию при контролируемом потенциале и гальваностатическую кулонометрию, или кулонометрию при контролируемой силе тока. По технике выполнения различают кулонометрию *прямую* и *косвенную* (кулонометрическое титрование).

#### 4.3.1. Прямая кулонометрия

Метод прямой кулонометрии пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку он основан на непосредственном электропревращении вещества на электроде. Измерения можно проводить, поддерживая в процессе электролиза постоянную силу тока, либо постоянный потенциал рабочего электрода. В первом случае необходим гальваностат, во втором – потенциостат.

**Гальваностатическая кулонометрия**, то есть прямая кулонометрия при постоянной силе тока применяется сравнительно редко. Определяемое вещество необходимо предварительно выделить на электроде в виде металла или оксида. Далее проводят электролиз при постоянной силе тока ( $I_{\text{эл}}$ ), при этом происходит окисление металла на электроде или восстановление оксида. О конце электропревращения свидетельствует резкий скачок потенциала.

Далее поступают следующим образом. Можно измерить время с момента электролиза до скачка потенциала и из этих данных найти количество затраченного электричества. Если аппаратное оформление позволяет, можно записать кривую зависимости  $E = f(t)$  и по ней более точно найти время достижения конца электролиза.

Прямая кулонометрия при постоянной силе тока является удобным методом для определения толщины металлических покрытий. Электродом в этом случае служит непосредственно анализируемый образец.

**Потенциометрический кулонометрический анализ** применяется для определения электрохимических активных веществ. Он основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор в процессе электролиза, в течение которого потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным, а величина его тока такова, что желаемое окисление или восстановление протекает при 100 % эффективности тока. Чтобы выбрать нужный потенциал рабочего электрода, следует снять поляризационные кривые всех веществ, присутствующих в исследуемом растворе. Количество электричества, израсходованного на электрохимический процесс в данном случае можно определить либо с помощью специальных приборов – кулонометров, либо расчетным методом.

Расчетный метод основан на том, что изменение концентрации вещества, а, следовательно, и силы тока электролиза во времени при постоянном потенциале рабочего электрода происходит по экспоненциальному закону:

$$I_{\tau} = I_0 \cdot e^{-k\tau}, \quad (20)$$

где  $I_{\tau}$  – сила тока электролиза в момент времени  $\tau$ ;  $I_0$  – сила тока в начальный момент электролиза;  $k$  – константа, зависящая от условий электролиза.

Общее количество электричества, пошедшего на разряд исследуемого вещества, выражается уравнением:

$$Q = \int I_{\tau} \cdot d\tau \quad (21)$$

и графически определяется площадью, ограниченной кривой и осями координат «ток–время». Удобнее пользоваться для расчета общего количества электричества графиком зависимости  $\lg I_{\tau} = f(\tau)$ . Он представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом  $-K/2,303$ . При экстраполяции эта прямая отсекает на ординате отрезок, равный  $I_0$ . Величину  $Q$  можно в этом случае вычислить по уравнению  $Q = I_0 / K = I_0 / 2,303 \lg \alpha$ . Количество определяемого вещества находят по формуле Фарадея (18).

Прямая кулонометрия – это, во-первых, безэталонный метод анализа, что выгодно отличает ее от многих других методов. Во-вторых, это чувствительный и прецизионный метод анализа. Если погрешность измерения времени порядка 5 с (современные электрохронометры позволяют измерять время с погрешностью порядка 0,01 с), то есть общая погрешность метода не превышает 0,5 %. Если электролиз проводят при силе тока 1 мкА в течение  $10^{-3}$  с, то в принципе это дает возможность определять до  $10^{-9}$  г вещества.

#### 4.3.2. Кулонометрическое титрование

Кулонометрическое титрование проводится при постоянной силе тока электролиза в течение анализа. Количество электричества рассчитывается:  $Q = I \cdot \tau$ , где  $I$  – сила тока (А);  $\tau$  – время электролиза (сек). При кулонометрическом титровании определяемое вещество не должно участвовать в электрохимической реакции окисления или восстановления (хотя такие случаи и возможны). Достаточно того, что оно быстро и количественно реагирует с некоторым промежуточным веществом, генерируемым на электроде. Для этого в исследуемый раствор вещества В вводят в избытке электроактивное вещество С (вспомогательный реагент), которое участвует в электрохимической реакции на генераторном электроде с образованием промежуточного продукта А:  $C + e \rightarrow A$ , способного количественно химически взаимодействовать с определяемым веществом В:  $A + B \rightarrow AB$ .

Таким образом, в кулонометрическом титровании, в отличие от обычного титрования, необходимое количество титранта не добавляется из



бюретки, а титрант образуется непосредственно в ячейке в результате электролиза. В качестве химической реакции, которая протекает между промежуточным реагентом и определяемым веществом, может служить любая реакция, применяемая в титриметрическом анализе: осаждения, комплексообразования, нейтрализации, окисления-восстановления.

Для определения конечной точки титрования применяется как визуальные, так и инструментальные методы.

Визуальные методы индикации конечной точки титрования могут быть безиндикаторными (случай титрования ионов  $MnO_4^-$  – генерируемыми  $Fe^{2+}$  – ионами), или индикаторными.

Инструментальные методы индикации конечной точки титрования могут быть электрохимическими или фотометрическими.

Электрохимическая индикация подразделяется на *потенциометрическую*, при которой следят за изменением потенциала индикаторного электрода во времени в зависимости от концентрации одного из компонентов химической реакции, и *амперометрическую*, при которой следят за изменением тока окисления или восстановления определяемого вещества или титранта на дополнительно введенном электроде, поляризованном до определенного потенциала.

Фотометрический метод индикации конечной точки титрования основан на измерении величины светопоглощения раствора в ходе титрования.

Преимущества кулонометрического титрования перед другими титриметрическими методами:

- не нужно готовить титрант;
- один и тот же источник постоянного тока можно использовать для получения титрантов для любого вида титрования (кисотно-основное, осадительное, окислительно-восстановительное);
- на генераторном электроде можно получать титранты, титрованные растворы которых довольно сложно ( $Fe^{2+}$ ) или просто невозможно ( $Cl_2$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Cu^+$ ) получать обычными способами;
- силу тока легко регулировать, поэтому при кулонометрическом титровании гораздо легче добавить маленькую порцию титранта, чем сделать при использовании бюретки. Погрешность определения при этом заметно снижается;
- с помощью предварительного электролиза можно устранить влияние мешающих примесей;
- наконец, можно достичь полной автоматизации титрования.

Всем кулонометрическим методам анализа присущи большая чувствительность (до  $10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>), хорошая воспроизводимость, высокая точность анализа (0,002%).

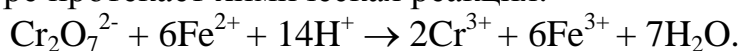
## Лабораторная работа 9. Выполнение анализа кулонометрическим методом

Преимущества кулонометрического анализа заключается в возможности использовать неустойчивые реагенты, исключить приготовление стандартных растворов титранта, автоматизировать процесс анализа; потенциостатическая кулонометрия отличается высокой селективностью.

### Определение хрома методом кулонометрического титрования

Определение основано на восстановлении ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , генерированными из раствора  $\text{Fe}^{3+}$ . На рабочем электроде протекает электрохимический процесс  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

В растворе протекает химическая реакция:



Конечную точку титрования определяют визуально.

*Цель работы:* Освоить метод кулонометрического титрования с генерированием титранта в ходе окислительно-восстановительной реакции.

*Оборудование:* магазин сопротивлений, миллиамперметр, два платиновых электрода, секундомер, магнитная мешалка, пипетки вместимостью 5,0 и 20,0 мл, цилиндр мерный емкостью 50 мл, стаканчик емкостью 100 мл.

*Реактивы:* раствор серной кислоты 3 моль/л; 5 %-ный раствор железозаммонийных квасцов; 5%-ный раствор сульфата калия; вода дистиллированная; индикатор – фенилантраниловая кислота.

**Ход определения.** 1. *Приготовление раствора для анализа.* В чистый стакан отмеривают пипеткой исследуемый раствор бихромата калия (по указанию преподавателя), приливают цилиндром 20 мл 3М раствора серной кислоты, 5 мл раствора железозаммонийных квасцов, 3 капли раствора фенилантраниловой кислоты, 20 мл дистиллированной воды; опускают в раствор мешальную палочку.

2. *Стакан с приготовленным раствором поставить на магнитную мешалку.* Из вспомогательного стакана осторожно вынуть пробку с вмонтированными в неё электродами. Приоткрыв пробирку, в которую вставляется пробка со спиральным электродом, вылить из неё воду, прилить в пробирку примерно 4 мл 5 %-ного раствора сульфата калия и закрыть её пробкой. Оба электрода, не вынимая из пробки, вставляют в стакан с исследуемым раствором и опускают в него мешальную палочку (пробку с электродами нельзя класть на стол, вынимать и вставлять пробирки с электродами надо крайне осторожно, чтобы не повредить электроды). После настройки прибора проводят кулонометрическое определение бихромат – иона и хрома, следя за окраской раствора; время процесса фиксируется секундомером до изменения окраски раствора.

## Порядок работы на установке по кулонометрическому титрованию

1. Включить в сеть магазин сопротивлений, гальванометр и электромагнитную мешалку.
2. Установить на магнитную мешалку стакан с приготовленным для исследования раствором, помещенными в него электродами и перемешать раствор до начала электролиза в течение двух минут.
3. Вывести переключатели магазина сопротивления (3,4,5,6,7,8) на исходные положения, совместив риски.
4. Включить ток (поднять тумблер 2 магазина сопротивлений вверх) и одновременно включить секундомер.
5. С помощью переключателей 5, 6 магазина сопротивления быстро установить стрелку миллиамперметра на 65-70-е деление шкалы, что соответствует силе тока 6,5–7 мА; в процессе электролиза поддерживать силу тока в цепи постоянной с помощью переключателей 5, 6.
6. Титрование вести до появления светло-жёлтой окраски раствора. В этот момент необходимо выключить секундомер и прекратить электролиз. Выключить мешалку и записать показания секундомера.
7. Вынуть пробку с электродами из стакана, вылить исследуемый раствор, обмыть пробирку и электроды дистиллированной водой и вставить пробку во вспомогательный стакан.
8. Повторяют титрование, приготовив раствор для анализа по методике, описанной выше. Результаты измерения времени не должны отличаться более чем на 20 с; если время электролиза составляет 2 мин и менее, то эта разница не должна превышать 10 с.
9. По окончании работы электроды и пробирку промыть дистиллированной водой и поместить их во вспомогательный стакан с дистиллированной водой.
10. Выключить прибор из сети, тумблеры магазина сопротивления поставить в исходные положения.
11. Рассчитать содержание хрома (г/л) в исследуемом растворе по формуле

$$m(G) = \frac{M(Cr) \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} \cdot \frac{1000}{V},$$

где  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время электролиза, с;  $F$  – число Фарадея 96500; Кл · моль<sup>-1</sup>;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции;  $V$  – объем анализируемой пробы, мл.

12. Вычислить концентрацию раствора  $K_2Cr_2O_7$ , моль/л.
13. Результаты анализа оформить в виде таблицы.

Объём раствора $K_2Cr_2O_7$ , мл	Сила тока, А	Время электролиза, с	Q, Кл	Содержание хрома, г/л	Концентрация $K_2Cr_2O_7$ , г/л	Концентрация $K_2Cr_2O_7$ , моль/л

### Контрольные вопросы и задания

1. На чем основан кулонометрический метод анализа?
2. Какой закон лежит в основе кулонометрии? Сформулируйте его.
3. В чем отличие прямой кулонометрии от косвенной? Амперостатической от потенциостатической кулонометрии?
4. Что такое выход по току?
5. Каковы достоинства кулонометрического метода анализа?
6. На чем основано кулонометрическое титрование?
7. Какой электрод называется рабочим и какой вспомогательным в потенциостатической кулонометрии?
8. Что представляют собой кривые «ток–потенциал», какую информацию они содержат?
9. Какие факторы и как влияют на процесс электролиза при контролируемом потенциале?
10. По какой формуле рассчитывают общее количество электричества, затраченное на электропревращение определяемого вещества в потенциостатической кулонометрии?
11. Как определяют конечную точку титрования в кулонометрии?
12. Привести пример кулонометрического титрования генерированным окислителем. Какие реакции при этом протекают?
13. Пример кулонометрического титрования генерированным восстановителем. Какие реакции здесь имеют место?
14. Что такое кулонометрическое титрование с использованием реакции комплексообразования? Напишите уравнения реакций.
15. Расскажите про кулонометрическое титрование с использованием реакции нейтрализации. Напишите уравнения реакции.
16. Приведите принципиальную схему установки для кулонометрического титрования.
17. Перечислите преимущества кулонометрического титрования по сравнению с обычным титрованием.
18. В каких координатах строят кривые кулонометрического титрования?
19. Назовите способы определения количества электричества в потенциостатической кулонометрии.
20. Какие вещества можно определять методом потенциостатической кулонометрии? Примеры.
21. Какова точность кулонометрических методов анализа?

### 4.4. Электрогравиметрический метод анализа

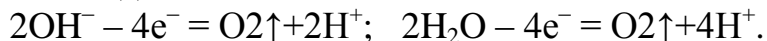
Метод основан на точном измерении массы вещества, выделенного на электродах при электролизе исследуемых растворов.

*Электролиз* – это процесс, в котором химические реакции протекают под действием электрического тока. Это реакции катодного восстановления и анодного окисления. При этом катионы движутся к отрицательно заряженному катоду и разряжаются на нем, присоединяя электроны, а анионы перемещаются к положительно заряженному аноду, отдавая ему свои электроны. Например, при электролизе соли  $\text{CuCl}_2$  на катоде (К–) идет восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$ , а на аноде (А+) – окисление ионов  $\text{Cl}^-$ :  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$ .

При электролизе водных растворов солей необходимо учитывать, что кроме растворенной соли в растворе присутствуют ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , или молекулы воды (в зависимости от pH раствора), способные восстанавливаться на катоде:



или окисляются на аноде:



Таким образом, при наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. Рассмотрим последовательность их протекания на катоде и аноде. На катоде, прежде всего, восстанавливаются вещества с более положительным потенциалом. При этом можно выделить три вида катодных реакций:

1. Если потенциал металла существенно более отрицателен, чем потенциал восстановления молекул воды, ( $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,414 \text{ В}$ ), то на катоде ионы этих металлов не восстанавливаются, а идет процесс восстановления молекул воды  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$  (в нейтральном или щелочном растворе) или ионов  $\text{H}^+$  – в кислом:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$ . К ним относятся ионы металлов, расположенных в ряду напряжений от лития до алюминия включительно.

2. Если потенциал металла относительно мало отличается от потенциала  $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,414 \text{ В}$ , то на катоде возможно одновременное восстановление и ионов металла и молекул воды (или ионов  $\text{H}^+$ ). К ним относятся ионы металлов, расположенных в ряду напряжений между алюминием и водородом. Для предотвращения выделения водорода применяются вещества, называемые деполяризаторами. В качестве таких веществ чаще всего используется азотная кислота и ее соли.

3. Если потенциал металла более положителен, чем потенциал водородного электрода и значительно больше ( $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,41\text{В}$ ), то на катоде восстанавливаются ионы этих металлов. К ним относятся ионы платиновых металлов, медь, серебро, ртуть, золото, и другие.

На аноде окисляются в первую очередь вещества с меньшим значением потенциала. Самые энергичные восстановители – это ионы галогеноводородных кислот (кроме  $\text{HF}$ ). Им уступают по силе кислородосодержащие анионы.

Схематически этот ряд можно выразить так:



Возрастание восстановительной способности анионов  $\rightarrow$

Электролиз происходит только при некоторой определенной величине разности потенциалов. Наименьшее напряжение, которое необходимо приложить к электродам, чтобы протекал непрерывный электролиз, называется напряжением разложения. Если в растворе имеется несколько металлов, то порядок их выделения определяется правилом (при равенстве их концентраций): при электролизе в первую очередь происходит выделение металлов, обладающих более положительными потенциалами. Для раздельного выделения металлов требуется, чтобы разность их нормальных потенциалов была не меньше 0,3 – 0,4 В. Например, если в растворе присутствуют в одинаковых концентрациях  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , то в соответствии со значениями их потенциалов, первым будет выделяться Ag, затем Cu, Sn и Zn. Эти металлы можно выделить и раздельно, потому что их потенциалы отличаются больше, чем на 0,3–0,4 В.

Выше был рассмотрен процесс электролиза, вызываемый внешним источником тока. Electroды, используемые при электролизе с внешним источником тока, обычно изготавливаются из платины, так как они хорошо проводят электрический ток, не изменяются при хранении на воздухе, не взаимодействуют с веществами, присутствующими в растворе, прочно удерживают на своей поверхности осадки выделившихся веществ.

Электролиз без внешнего источника тока называется внутренним электролизом. В качестве катода в этом методе обычно используют индифферентный электрод из платины. Анод изготавливают из активного металла, потенциал которого должен быть меньше, чем потенциал анализируемого металла. Полученная таким образом система, представляет собой гальванический элемент, в котором металл, имеющий меньший окислительно-восстановительный потенциал, отдает электроны и переходит в раствор, а электроны по проводнику переходят на платиновый электрод, где за их счет происходит восстановление определяемого металла. Этот процесс будет идти до тех пор, пока из раствора не выделится весь металл.

Метод внутреннего электролиза позволяет очень точно определить чрезвычайно малые концентрации вещества. Слабый и равномерный ток при внутреннем электролизе создает условия для получения ровного и плотного слоя осадка металла.

Достоинства электрогравиметрического метода:

- точность и простота методики;
- возможность анализа как больших (от нескольких процентов), так и малых (до  $10^{-4}\%$ ) количеств вещества;
- возможность раздельного определения нескольких элементов в одном растворе.



## Лабораторная работа 10. Выполнение анализа электрогравиметрическим методом

Электровесовой метод является одним из наиболее точных методов определения меди. Медь осаждают на поверхности предварительно взвешенного индифферентного катода; после осаждения высушенный катод взвешивают. Осаждение осуществляют при помощи постоянного электрического тока, пропускаемого через сернокислый или аммиачный растворы соли меди. Ионы металлов, стоящих в ряду напряжений, ниже меди (ионы золота, серебра, ртути и др.), а также соединения мышьяка, сурьмы, олова, молибдена, селена, теллура мешают этому определению. При прохождении через раствор электрического тока на катоде выделяется металлическая медь, на аноде – газообразный кислород. В присутствии  $H_2SO_4$  на катоде также выделяется газообразный водород. Таким образом, на катоде протекают химические реакции восстановления ионов меди и ионов водорода, а на аноде – реакция окисления ионов гидроксила, сопровождающиеся выделением газообразного кислорода. Точные результаты получаются при осаждении меди в сернокислой среде в присутствии свободной азотной кислоты, действующей как деполяризатор и препятствующей выделению на катоде газообразного водорода. В качестве источников тока применяют различного рода выпрямители, присоединенные к питающей сети переменного тока.

*Цель работы:* Освоить метод электрогравиметрического определения металлов.

*Оборудование:* Стандартная установка для электролиза. Два платиновых электрода – сетчатый и спиральный, секундомер, магнитная мешалка, пипетки вместимостью 5,0 и 20,0 мл, цилиндр мерный – 50 мл, стаканчик – 100 мл.

*Реактивы:* раствор серной кислоты 4 моль/л; раствор азотной кислоты 2 моль/л; 5 %-ный раствор сульфата меди; вода дистиллированная.

*Подготовка установки для электролиза.* Прежде всего, погружают электроды на некоторое время в горячую разбавленную азотную кислоту. Эта операция необходима для растворения меди и других отложений, оставшихся на электродах от предыдущего определения. Затем электроды промывают водой, а под конец споласкивают дистиллированной водой. Подготовка анода на этом заканчивается. Катод необходимо высушить и взвесить. Для ускорения высушивания катод промывают спиртом и затем высушивают в сушильном шкафу при 80–90 °С. Высушенный катод хранят в эксикаторе. После охлаждения катод взвешивают и приступают к монтажу установки. Сначала закрепляют анод, затем катод. При этом электрододержатель должен быть установлен так, чтобы магнитная мешалка и стоящий на плитке сосуд для электролиза не мешали укреплению электродов.

В процессе работы нельзя касаться руками тех частей электродов, которые погружают в раствор электролита, так как на загрязненной жиром поверхности электродов не осаждаются продукты электролиза. Поэтому электроды берут руками за их верхние части на расстоянии 1–2 см от конца. Концы электродов закрепляют в зажиме электрододержателя: анод – к положительному полюсу, обозначенному знаком плюс (+), катод – к отрицательному полюсу, обозначенному знаком минус (–). При установке катода его подводят снизу и закрепляют в зажиме держателя так, чтобы анод проходил точно через центр сетчатого цилиндра и ни в коем случае не касался его поверхности. Кончик спирали должен немного выступать из-под сетчатого катода.

**Ход определения.** Разбавьте анализируемый раствор до 175–200 мл. Прибавьте к нему 5 мл 2 N раствора серной кислоты и 3 мл 2 N раствора азотной кислоты. Установите стакан на плитку магнитной мешалки и погружите в него магнит. Включите ток. Установите на клеммах электродов напряжение в пределах 2–2,5 В. Плавно опустите электроды в электролит так, чтобы они не соприкасались ни с дном, ни со стенками стакана. Уровень жидкости в стакане должен быть на 1–1,5 см ниже верхнего края катода. Установив электроды в электролите, снова отрегулируйте напряжение. Желательно накрыть стакан для электролиза двумя половинками часового стекла с вырезанными в них отверстиями для электродов, чтобы избежать потерь, от разбрызгивания или загрязнения извне.

Наиболее точные результаты получаются при медленном осаждении меди на холоду без перемешивания раствора. Поэтому к нагреванию и перемешиванию анализируемого раствора прибегают после того, как основная масса меди выделится из электролита. Температура нагретого электролита не должна превышать 50–70 °С. В процессе электролиза поддерживают напряжение 2 В и силу тока 0,5 А. По мере осаждения меди раствор обесцвечивается, а катод окрашивается в оранжево-красный цвет. Тусклый цвет меди указывает на ее окисление или присутствие посторонних примесей.

Выделившаяся медь должна плотно держаться на катоде. Электролиз продолжается около 1 ч (до полного обесцвечивания раствора). Для проверки полноты осаждения обмойте часовые стекла дистиллированной водой, долейте в стакан 20–25 мл дистиллированной воды и продолжайте электролиз еще 10 мин. Если на свежепогруженной части катода не будет наблюдаться нового выделения меди, электролиз можно считать законченным. По окончании электролиза выключите плитку.

Не выключая ток (во избежание растворения в кислоте выделенной меди), поднимите электрододержатель, промойте электроды погружением несколько раз в дистиллированную воду и только после этого выключите ток. Возьмите катод за его верхнюю часть на расстоянии 1–2 см от края, отверните винт зажима и снимите его. Промойте катод спиртом, высушите

в течение непродолжительного времени в сушильном шкафу при 80 °С, охладите в эксикаторе и взвесьте на аналитических весах.

**Расчет.** Содержание в растворе меди ( $m_{\text{Cu}}$ ) в граммах вычисляют по следующей формуле  $m_{\text{Cu}} = g_2 - g_1$ , где  $g_1$  – масса катода до электролиза, г;  $g_2$  – масса катода после электролиза, г.

По окончании определения очистите электроды, опустив их в горячую азотную кислоту. После этого промойте их сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.

### Контрольные вопросы и задания

1. Приведите классификацию электрохимических методов анализа.
2. На чем основан потенциометрический анализ? Какие разновидности метода существуют?
3. Какие типы электродов используют в потенциометрии? Каковы функции этих электродов и их виды?
4. Почему потенциал стандартного электрода должен быть постоянным?
5. Для каких реакций применяют индифферентные электроды?
6. Что такое потенциометрическое титрование? Приведите схему установки и вид кривых титрования. Как определить точку эквивалентности? Привести примеры.
7. Амперометрическое титрование. Кривые амперометрического титрования.
8. В чем сущность электролиза?
9. Какие электроды используются при электролизе?
10. Какие процессы протекают на катоде при электролизе расплавов и растворов солей?
11. Какие процессы протекают на аноде при электролизе расплавов и растворов солей?
12. Назовите основные законы электролиза.
13. Назовите способы измерения количества электричества.
14. Какова последовательность разрядки нескольких ионов на катоде?
15. Какая последовательность существует при окислении ионов на аноде?
16. Что такое *напряжение разложения*?
17. Объясните понятие *выход по току*?
18. Как осуществляется процесс внутреннего электролиза?
19. Достоинства и недостатки электрогравиметрического метода анализа.
20. Практическое применение электрогравиметрического метода анализа.
21. Какие минимальные концентрации веществ можно анализировать электрогравиметрическими методами?

## Тема 5. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 5.1. Сущность методов фотоколориметрии и спектрофотометрии

Фотометрическими методами анализа называют молекулярный абсорбционный спектральный анализ, основанный на поглощении электромагнитного излучения в видимой, инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра, определяемыми компонентами или его соединениями с подходящим реагентом.

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется с огромной скоростью. Эта энергия существует в различных формах (табл. 11).

Таблица 11

Соответствие спектральных характеристик

Интервал длин волн	Участок спектра
$10^{-4} - 0,1$ нм	$\gamma$ -излучение
0,01 – 10 нм	Рентгеновское излучение
10 – 400 нм	Ультрафиолетовое излучение
400 – 760 нм	Видимый свет
760 – $10^6$ нм	Инфракрасное излучение
$10^{-3} - 1$ м	Микроволновое (СВЧ) излучение
$> 1$ м	Радиоволны

*Спектр* (лат.) – набор простых колебаний, расположенных в определенном порядке. Спектры бывают непрерывные, линейчатые и полосатые. **Непрерывные (или сплошные) спектры** дают тела, находящиеся в твердом или жидком состоянии, а также сильно сжатые газы. Для получения непрерывного спектра нужно нагреть тело до высокой температуры. **Линейчатые спектры** дают все вещества в газообразном атомарном (но не молекулярном) состоянии. В этом случае свет излучают атомы, которые практически не взаимодействуют друг с другом. Это самый фундаментальный, основной тип спектров. *Изолированные атомы излучают строго определенные длины волн.* В отличие от линейчатых спектров **полосатые спектры** создаются не атомами, а молекулами, не связанными или слабо связанными друг с другом.

#### **Основные типы взаимодействия вещества с излучением:**

Все эти спектры встречаются у нагретых тел и называются эмиссионными спектрами испускания.

Любое вещество поглощает те виды излучения, которые оно испускает в нагретом состоянии, то есть спектры поглощения – абсорбционные.

По спектрам поглощения и испускания можно определить природу вещества (качественный анализ), а по интенсивности спектральных линий – количество вещества (количественный анализ).

**Рассеяние света** – рассеяние электромагнитных волн видимого диапазона при их взаимодействии с веществом (релеевское рассеяние, комбинационное рассеяние, тиндалевское). При этом происходит изменение пространственного распределения, частоты, поляризации оптического излучения, хотя часто под рассеянием понимается только преобразование углового распределения светового потока.

Система, которой извне сообщено некоторое количество энергии, называется *возбужденной*. Такая система неустойчива и стремится быстро вернуться в исходное состояние с меньшей энергией. При этом система теряет квант ( $h\nu$ ) энергии. Этот процесс сопровождается выделением тепла, излучением определенной частоты, либо тем и другим одновременно.

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

Частота излучения  $\nu$ , то есть число колебаний каждой данной точки в 1 с, связана с изменением энергии системы соотношением

$$\Delta E = h \nu, \quad (22)$$

где  $\Delta E$  – изменение энергии системы;  $h$  – постоянная Планка,  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с<sup>-1</sup>;  $\nu$  – частота.

Излучение возбужденных атомов или молекул принято характеризовать длиной волны  $\lambda$ , которая в вакууме ( $\cong$  в воздухе) находится в зависимости от  $\nu$ :

$$\lambda = c/\nu. \quad (23)$$

Единицы измерения:  $\nu$ –герц (Гц);  $\lambda$ –микрометр (1мкм =  $10^{-6}$ м), нанометр (1нм =  $10^{-9}$ м) и ангстрем (1А =  $10^{-10}$ м), чаще всего используют первую и вторую величины.

### Спектр поглощения вещества

Характер взаимодействия вещества с электромагнитным излучением определяется как энергией падающих на вещество квантов, так и структурой и состоянием самого вещества.

Полная энергия молекулы (если не рассматривать внутриядерную энергию) складывается в первом приближении из энергии электронов  $E_{el}$ , энергии колебания ядер  $E_v$ , энергии вращения молекулы как целого  $E_r$  и энергии ее поступательного движения  $E_t$ :

$$E = E_{el} + E_v + E_r + E_t. \quad (24)$$

Первые три вида движения подчиняются квантовым законам, энергия же поступательного движения может меняться непрерывно.

При переходе молекулы из одного состояния в другое могут изменяться все составляющие энергии, и в общем случае энергия поглощенного кванта (без учета изменения энергии поступательного движения)

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{el} - E''_{el}) + (E'_v - E''_v) + (E'_r - E''_r). \quad (25)$$

Взаимное расположение электронных, колебательных и вращательных квантовых уровней и переходы между ними определяют вид и структуру молекулярного спектра.

Сопоставляя вклады различных видов движения в общую энергию молекулы на примере молекулы  $H_2$ , можно сделать следующие заключения:

- электронная энергия значительно больше колебательной, а последняя, в свою очередь, примерно на порядок превосходит вращательную энергию молекулы:  $E_{el} \gg E_v \gg E_r$ ;
- для возбуждения того или иного вида молекулярного движения требуется существенно различная энергия:  $\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$ .

Таким образом, при возбуждении молекул монохроматической энергией с определенными длинами волн в этих частицах наблюдаются следующие явления:

- 1) возбуждение колебательных энергетических состояний молекул под действием излучения ближней и средней ИК области;
- 2) возбуждение вращательных энергетических состояний молекул под действием излучения дальней ИК и микроволновой областях;
- 3) возбуждение электронных состояний валентных электронов в атомах и молекулах под действием УФ излучения и излучения видимой области спектра.

Следует отметить, что такой энергии достаточно, чтобы одновременно возбудить колебательные и вращательные электронные переходы в молекулах. При длинах волн ниже 190 нм электромагнитную энергию поглощает кислород воздуха. Областью спектра 100–200 нм называют «область вакуумного УФ излучения», поэтому в этой области работают с применением вакуумных установок. В спектрофотометрическом анализе обычно работают с областью 200–1100 нм. Спектр поглощения представлен на рис. 20.

## 5.2. Основной закон поглощения электромагнитного излучения

В основе количественного спектрофотометрического анализа лежат два закона. Первую зависимость называют закон Ламберта–Бугера: каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю подающего на него светового потока.



Вторая зависимость носит название закона Бера: поглощение света данным тонким слоем внутри однородной среды пропорционально числу поглощающих частиц в единице объема, то есть концентрации.

После прохождения светового потока  $I_{\text{пад}}$  через бесконечно малый слой поглощающего вещества  $\Delta l$  интенсивность его уменьшается на величину  $\Delta I$ , пропорциональную толщине этого слоя и интенсивности падающего на него света.

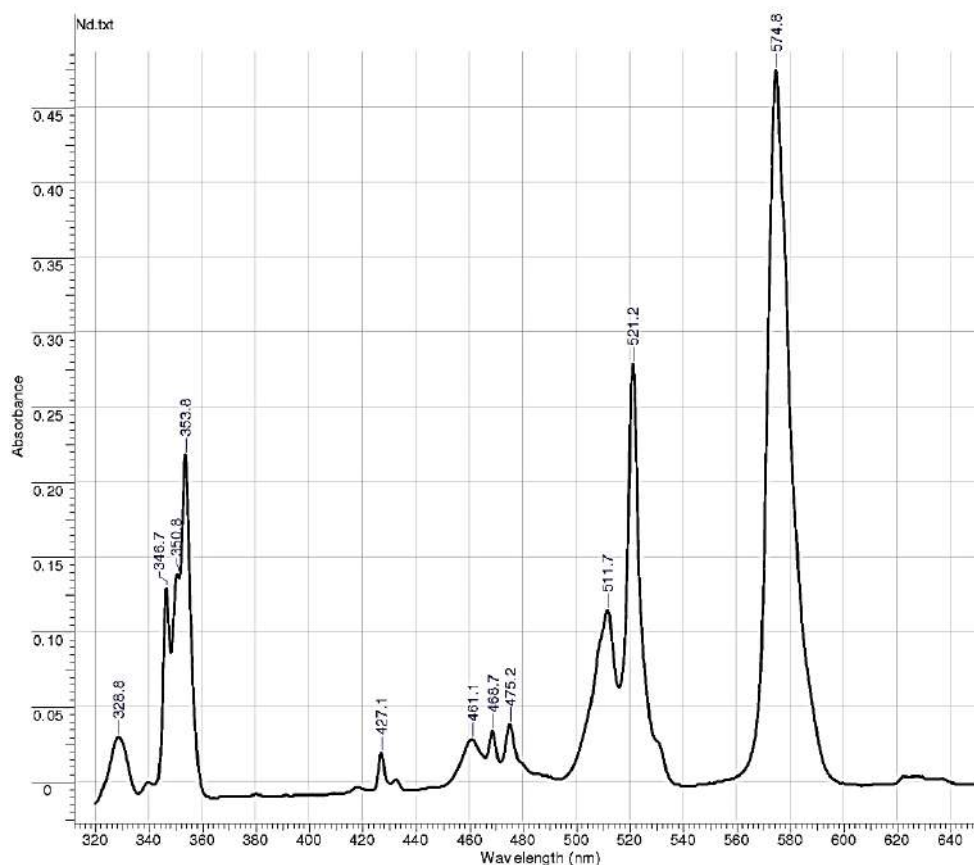


Рис. 20. Спектр поглощения Nd (III)

Для монохроматического пучка света можно записать

$$\begin{aligned} -\Delta I &= k \cdot C \cdot \Delta l, \\ -\frac{dI}{I} &= kC dl, \end{aligned} \quad (26)$$

где  $k$  – коэффициент поглощения.

После интегрирования в пределах

$$\int_{I_{\text{пад}}}^{I_{\text{вых}}} \frac{dI}{I} = -kC \int_0^l dl,$$

получаем  $\ln I_{\text{вых}} - \ln I_{\text{пад}} = -k \cdot C \cdot l$ ,

$$\ln(I_{\text{вых}}/I_{\text{пад}}) = -k \cdot C \cdot l, \quad (27)$$

$$\text{и в экспоненциальном виде: } I_{\text{вых}} = I_{\text{пад}} e^{-kcl} \quad (28)$$

Таким образом, при прохождении монохроматического света через поглощающую среду его интенсивность уменьшается в зависимости от  $l$  и  $C$  экспоненциально.

На практике необходимо учитывать ослабление светового потока в кювете, как за счет поглощения, так и в результате рассеяния и отражения. Таким образом, для учета собственной поглощающей способности вещества необходимо сравнивать световой поток  $I$ , прошедший через кювету с поглощающим веществом, и световой поток  $I_0$ , прошедший через кювету сравнения:

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot C \cdot l, \quad (29)$$

$$I = I_0 \cdot e^{-kCl}.$$

Переходя к десятичным логарифмам и вводя обозначение

$$\lg \frac{I_0}{I} = A,$$

получаем

$$A = \frac{k}{2,3} C \cdot l = \varepsilon \cdot C \cdot l. \quad (30)$$

Величину  $A$  называют *оптической плотностью*;  $C$  – концентрация, моль/дм<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения.

На основании уравнения (30) можно дать следующую формулировку закона светопоглощения Ламберта – Бутера – Бера: *при данной длине волны оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц и толщине поглощающего слоя.*

Кроме величины оптической плотности на практике используют  $T$  – пропускание (обычно выражают в %):

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100(\%). \quad (31)$$

Величина  $T$  связана с оптической плотностью соотношением:

$$A = 2 - \lg T. \quad (32)$$

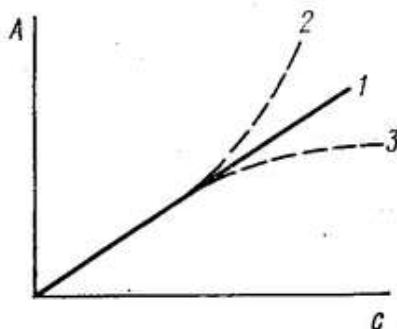
Оптическая плотность обладает свойством аддитивности, то есть оптическая плотность смеси веществ, подчиняющихся закону светопоглощения и не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом, равна сумме оптических плотностей компонентов при  $l = \text{const}$ :

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i C_i, \quad (33)$$

где  $\varepsilon_i$  и  $C_i$  – соответственно молярный коэффициент поглощения и концентрация  $i$ -го компонента смеси.

Молярный коэффициент поглощения является основной характеристикой поглощения системы при данной длине волны. Он зависит от природы поглощающей среды, длины волны падающего света и температуры.

В аналитической химии важна зависимость  $A$  от концентрации, которая выражается прямой линией. Но иногда наблюдаются отклонения от закона Ламберта – Бугера – Бера (рис. 21).



**Рис. 21. Отклонения от закона Ламберта – Бугера – Бера:** 1 – теоретическая зависимость; 2 – положительное отклонение; 3 – отрицательное отклонение

Отклонения могут быть вызваны физико-химическими или инструментальными причинами.

Физико-химические причины включают все явления, связанные с изменением состояния поглощающих частиц при изменении концентрации – это диссоциация, ассоциация, полимеризация, комплексообразование в растворах. В этих случаях истинная концентрация поглощающих частиц отличается от общей концентрации вещества в растворе.

Инструментальные причины связаны с особенностями устройства и работы спектрофотометрических приборов и, в основном, сводятся к двум факторам: недостаточная монохроматичность светового потока и недостаточная точность работы приемников излучения.

Таким образом, применительно к аналитическим целям условия выполнения закона Ламберта–Бугера–Бера таковы:

- постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, определяемые химизмом выбранной аналитической реакции и условиями проведения;
- монохроматичность проходящего через пробу лучистого потока, его ограниченная интенсивность и параллельность, определяемые, в основном, конструктивными особенностями фотометрического прибора, в частности, способом монохроматизации излучения;
- постоянство температуры и pH.

### 5.3. Основные способы определения концентрации в оптических методах анализа

**Метод градуировочного графика.** Закон Бугера – Ламберта – Бера аналитически выражается уравнением прямой зависимости  $A_\lambda$  от концентрации. Однако в силу химических и инструментальных причин эта ли-

нейная зависимость часто не выполняется. В таких случаях необходимо значительно увеличить число точек градуированного графика зависимости  $A_\lambda$  стандартных растворов от их концентрации. Однако даже в отсутствие нарушений линейности нужно иметь не менее 4–5 точек, чтобы быть уверенным в надежности анализов.

**Недостатки метода:** трудности приготовления эталонных растворов и влияние "третьих" компонентов (сами не определяются, но влияют на результаты измерения). Этот метод обладает высокой точностью, из-за чего получил широкое применение.

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

$$C_x = \frac{A_x}{\epsilon_\lambda l} \quad (34)$$

**Метод добавок** заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x$  с концентрацией  $C_x$ . После этого в исследуемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента  $C_{ст}$  и снова фотометрируют, измеряя  $A_{x+ст}$ . Оптические плотности растворов равны:

$$A_x = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C_x; \quad A_{x+ст} = \epsilon_\lambda l (C_x + C_{ст});$$

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}}; \quad C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}.$$

#### 5.4. Аппаратурное обеспечение спектрофотометрического анализа

Принципиальная схема измерения поглощения:



Источниками излучения являются лампы накаливания с вольфрамовой нитью, водородные лампы, ртутные лампы. Монохроматоры – приборы, выделяющие из белого света полосы близких длин волн или монохроматический свет. Это светофильтры, призмы, дифракционные решетки. Выбор светофильтра для фотометрического определения производится на основании сравнения спектра поглощения исследуемого раствора и спектра пропускания светофильтра.

Максимум поглощения на спектре раствора должен соответствовать максимуму пропускания (минимуму поглощения) на спектре светофильтра. При отсутствии спектральной характеристики раствора выбор светофильтра можно осуществить с помощью соответствующих таблиц.

Приемником прошедшего через раствор света служит фотоэлемент, работа которого основана на явлении фотоэффекта. Фотоэффект заключается в том, что под действием света с поверхности различных тел вырываются электроны и тело приобретает заряд. Сила возникающего фототока пропорциональна интенсивности падающего на фотоэлемент светового потока. В фотометрии используется три типа фотоэлементов: вентильные, с запирающим слоем; с внешним фотоэффектом и с внутренним фотоэффектом – фотосопротивления. Каждый фотоэлемент характеризуется спектральной характеристикой чувствительности, представляющей собой кривую зависимости силы тока от длины волны падающего света; чувствительностью, которая выражается силой тока в микроамперах ( $10^{-6}$  А), возникающей в фотоэлементе при падении на него светового потока в 1 люмен; порогом фотоэффекта – максимальной длиной волны, выше которой фотоэлемент не реагирует на освещение. Для работы выбирают такой фотоэлемент, максимум спектральной характеристики чувствительности которого находится в области длин волн, поглощаемых раствором.

Недостатками фотоэлементов является явление «старения» (меняется чувствительность и спектральная характеристика), «утомления» (уменьшается сила тока) и инерционности (запаздывание фототока при изменении светового воздействия).

В настоящее время существуют несколько типов приборов, позволяющих проводить измерения оптической плотности веществ с облучением их монохроматическим светом.

1. *Фотоколориметры*. Этот тип приборов позволяет измерять оптическую плотность на одной длине волны. Длина волны переключается вручную с помощью светофильтров или дифракционных решеток.

2. *Спектрофотометры*. Этот тип приборов позволяет измерять оптическую плотность веществ, при этом длина волны устанавливается с помощью решетки в автоматическом режиме с определенным шагом.

## 5.5. Практическое применение оптических методов

Методы абсорбционной спектроскопии имеют высокую чувствительность и точность. Они применимы для анализа больших и малых (до  $10^{-6}$  %) содержаний вещества. Погрешность фотометрических методов составляет  $3 \div 5$  %, иногда до  $1 \div 2$  %. Эти методы используются для определения более 50 элементов, главным образом, металлов.

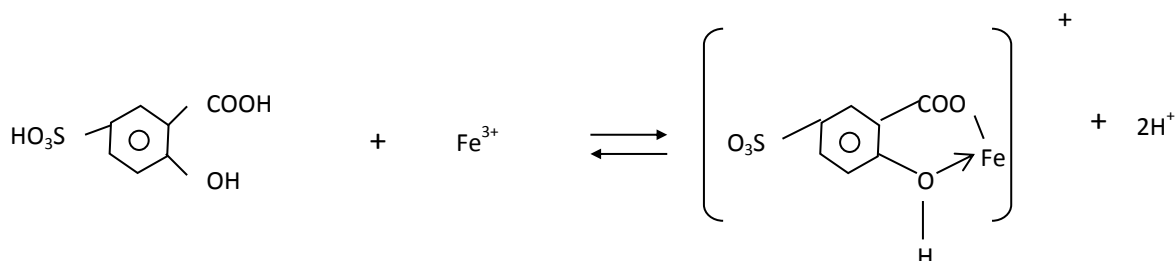
Простые, быстрые и точные методы широко используются при анализе руды, минералов, продуктов переработки обогащательных и гидростру-

таллургических предприятий. Большое значение они имеют в аналитическом контроле загрязнений окружающей среды и решении экологических проблем металлургических производств.

## Лабораторная работа 11. Аналитические определения оптическими методами

### 1. Определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой фотоколориметрическим методом

Железо (III), как d-элемент с неполностью заполненным d-уровнем, обладает хромофорным действием, поэтому для его определения можно использовать неокрашенные реагенты, например сульфосалициловую кислоту. Метод основан на образовании окрашенного комплекса ионов железа с сульфосалициловой кислотой. В зависимости от pH раствора возможно образование трех комплексов железа: при pH 1,8 – 2,5 образуется окрашенный красно-фиолетовый комплексный катион моносulfосалицилата железа  $\text{FeSal}^+$  (где  $\text{Sal}^{2-}$  – ион сульфосалициловой кислоты), при pH 4–8 – комплексный анион дисульфосалицилата красно-бурого цвета  $\text{Fe}(\text{Sal})_2$ , а при pH 8 – 12 – трисульфосалицилат – ион  $\text{Fe}(\text{Sal})_3$  желтого цвета. Реакцию образования моносulfосалицилата можно представить схемой:



Устойчивость этих комплексов достаточна для их использования в анализе:  $\lg \beta_1 = 14,4$ ;  $\lg \beta_2 = 25,2$ ;  $\lg \beta_3 = 32,3$ . Реакцию следует проводить при значениях pH, соответствующих максимальному выходу комплекса.

Окраска сульфосалицилатных комплексов железа обусловлена переходом электронов с орбиталей, локализованных на лиганде, на d-орбиталь железа, т. е. в образующихся комплексах реализуется  $\pi \rightarrow d$  электронный переход. Максимум поглощения моносulfосалицилата железа (III) находится при  $\lambda = 510$  нм, молярный коэффициент поглощения равен  $1,8 \cdot 10^3$ .

Определению ионов железа (III) в виде сульфосалицилатного комплекса не мешают элементы образующие бесцветные комплексы, например сульфосалицилаты Bi (III), In (III), Ga (III). Данный метод позволяет определять железо (III) в присутствии ацетатов, боратов, роданидов и фосфатов,



так как комплексы железа с этими анионами менее устойчивы, чем сульфосалицилатные.

Определению железа (III) мешают фторид-ионы при  $\text{pH} < 5$ ; в щелочной среде, где образуется очень устойчивый желтый трисульфосалицилат, фторид-ионы не мешают анализу. Сульфосалицилатные комплексы железа используют для определения железа (III) и железа (II) при совместном присутствии. Железо (III) определяют в кислой среде в виде моносульфосалицилатного комплекса, а в щелочной среде определяют суммарное содержание железа (III) и железа (II) при  $\lambda = 416 \text{ нм}$ , так как добавление аммиачного раствора ( $\text{pH} 8\text{--}11$ ) вызывает окисление железа (II) до железа (III).

*Реактивы:* стандартный раствор железа (III), 0,1 мг/мл; сульфосалициловая кислота, 0,01 М раствор; ацетатный буферный раствор.

***Ход работы:***

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят пять стандартных растворов. В чистые мерные колбы вместимостью 50,0 мл пипеткой вместимостью 1,0 мл отмеряют 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл стандартного раствора соли железа (III), соответственно. Затем в каждую колбу добавляют по 30 мл 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл ацетатного буферного раствора (эти растворы отмеряют цилиндром). Содержимое мерных колб осторожно перемешивают, и объем каждого раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям (см. порядок работы на фотоколориметре КФК–3). Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением соли железа (III), причем готовят два одинаковых *холостых* раствора для последующего нахождения предела обнаружения.

2. *Построение градуировочного графика.* При  $\lambda = 510 \text{ нм}$  фотометрируют последовательно все растворы относительно раствора сравнения. Градуировочный график строят в координатах «Оптическая плотность – содержание железа (III)».

3. *Определение содержания железа (III) в исследуемом растворе.* Готовят два одинаковых исследуемых раствора. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл пипеткой отмеряют по 1,0 мл исследуемого раствора, приливают по 30 мл 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты, по 5 мл ацетатного буферного раствора и доводят растворы до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленные растворы через 10 мин фотометрируют относительно раствора сравнения. Разница в определении оптической плотности двух растворов не должна превышать 0,01 ( $\Delta A < 0,01$ ). Если эта разница больше, то следует приготовить третий аналогичный раствор, измерить его оптическую плотность и сравнить с предыдущими, выбрать два раствора с  $\Delta A < 0,01$ . Находят среднее значение  $A$ , по градуировочному графику определяют содержание железа (III), пересчитывают концентрацию в мг/л и в моль/л.

**Оценка предела обнаружения.** Фотометрируют приготовленные ранее «холостые» растворы, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Рассчитать предел обнаружения.

**Задания.** 1. Найти уравнение регрессии и вычислить по этому уравнению концентрацию Fe (III) в исследуемом растворе в мг/л и в моль /л.

2. Рассчитать доверительный интервал среднего значения по двум измерениям, если они удовлетворяют  $4S$  – критерию, приняв регламентированное значение стандартного отклонения для данных измерений равным 0,20.

3. Вычислить предел обнаружения ( $C_{\text{мин}}$ ) железа (III) данным методом по результатам измерения оптической плотности двух «холостых» растворов, если результаты измерений удовлетворяют  $4S$  – критерию, приняв регламентированное значение стандартного отклонения равным 0,003.

4. Вычислить величину молярного коэффициента поглощения и рассчитать доверительный интервал среднего значения для пяти измерений оптической плотности стандартных растворов.

### ***Порядок работы на фотокolorиметре КФК–3***

1. Открыть крышку кюветного отделения и включить прибор тумблером **СЕТЬ** на боковой панели справа.

2. Нажать клавишу **ПУСК**, на цифровом табло появляется символ **Г**, выдержать фотометр во включенном состоянии при открытой крышке кюветного отделения 10-15 минут.

3. Произвести установку нуля нажатием клавиши **НУЛЬ** при открытой крышке, на цифровом табло слева от мигающей запятой высвечивается символ **О**, справа – цифры не менее 0,005 и не более 0,200.

4. Установить в кюветное отделение кюветы с растворителем или контрольным раствором, причем кювету с исследуемым раствором устанавливают в ближнее гнездо кюветодержателя. Рукояткой **МОНОХРОМАТОР** (на передней панели слева) установить необходимое значение длины волны, это значение высветится на верхнем цифровом табло. Поворотом рукоятки **КЮВЕТА** влево до упора в световой пучок ввести кювету с контрольным раствором.

5. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу **Г**. На нижнем цифровом табло высветится символ **Г**. Нажать клавишу **П** (пропускание), справа от мигающей запятой должен быть отсчет  $100 \pm 0,2$ ; нажать клавишу **Е** (поглощение, экстинкция), начальный отсчет оптической плотности высветится справа от символа **Е** –  $0,000 \pm 0,002$ . Если начальные отсчеты устанавливаются с большим отклонением, установку повторить нажатием клавиши **НУЛЬ** при открытой крышке и последующем нажатием клавиш **П** и **Е** при закрытой крышке кюветного отделения.

6. Установить рукоятку **КЮВЕТА** вправо до упора (в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором), отсчет на цифровом табло справа от символа **Е** и мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора.

7. После окончания измерений промыть дистиллированной водой кюветы, уложить их в футляр, нажать клавишу **НУЛЬ** и выключить прибор тумблером **СЕТЬ**.

## 2. Спектрофотометрическое определение меди

Методика определения меди основана на измерении светопоглощения медно-аммиачного комплекса  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , имеющего полосу поглощения при  $\lambda_{\text{max}} = 610$  нм и  $\epsilon_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^2$ .

*Реактивы:* стандартный раствор  $\text{CuSO}_4$  0,32 мг/мл; аммиак, концентрированный раствор.

*Ход работы.* Определение меди можно осуществить методом градуировочного графика и методом добавок. Готовят прибор в соответствии с «Порядком работы на фотоколориметре КФК–3» (стр. 134). Для построения *градуировочного графика* в мерные колбы вместимостью 100 мл отмеряют пипеткой 5, 10, 15, 20, 25 мл стандартного раствора соли меди, в каждую колбу приливают 10 мл концентрированного раствора аммиака и доводят объем до меток дистиллированной водой.

Растворы тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре относительно воды. По полученным данным строят градуировочный график  $A=f(c)$ , где  $c$  – концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  (мг/100 мл). Аналогичным образом готовят исследуемый раствор, измеряют его оптическую плотность. По градуировочному графику находят концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$  в мг/100 мл. Пересчитывают концентрацию меди в г/л, а затем в моль/л. По заданию преподавателя для нахождения концентрации меди можно использовать *метод добавок*.

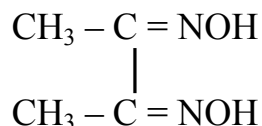
В этом случае в три мерные колбы вместимостью 100 мл отмеряют пипеткой по 10 мл исследуемого раствора. В первую и вторую колбы добавляют 10 и 20 мл стандартного раствора, соответственно. Затем в каждую колбу приливают по 10 мл концентрированного раствора аммиака и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Полученные растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочную зависимость. Рассчитывают концентрацию меди в г/л и моль/л. По указанию преподавателя рассчитывают среднее значение коэффициента молярного поглощения.

## 3. Спектрофотометрическое определение никеля

В щелочной среде (аммиак, щелочь) в присутствии окислителя (бром, йод, пероксид водорода, персульфат аммония) никель образует с диметилглиоксимом ( $\text{H}_2\text{D}$ ) растворимый в воде красно-коричневый ком-

плекс. Установлено, что в результате реакции происходит окисление Ni(II), вероятно, до Ni(III). В зависимости от того, проводится ли реакция в среде аммиака или в среде щелочи, образуется два различных комплекса, отличающихся своими спектральными характеристиками. Комплекс, образующийся в щелочной среде, характеризуется интенсивной полосой поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 470$  нм и  $\epsilon_{\text{max}} = 1,3 \cdot 10^4$ . Соотношение Ni : H<sub>2</sub>D в комплексе равно 1 : 3. Формула диметилглиоксима:



Для аналитических целей лучшим окислителем является йод, так как получающееся в его присутствии комплексное соединение более устойчиво во времени. Кроме того, избыток йода не окисляет диметилглиоксим, что позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов фотометрических определений.

Присутствие некоторых элементов мешает определению никеля описанной фотометрической реакцией. Такие элементы маскируют тартратами или цитратами.

*Реактивы:* стандартный раствор никеля (II), 0,01 мг/мл; йод, 0,05 М раствор; диметилглиоксим, 1 %-ный раствор в 20 %-ном растворе NaOH.

Работа может быть выполнена в соответствии с одним из двух вариантов по указанию преподавателя.

### **Вариант 1. Определение никеля методом градуировочного графика**

*Ход работы.* В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят 20 мл воды, отмеряют пипетками стандартный раствор никеля, мг: 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 соответственно; 0,5 мл раствора йода; 0,5 мл раствора диметилглиоксима. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Через 10 мин растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график.

Аликвотную часть анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, разбавляют водой до 50 мл и далее проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки. Спустя 10 мин после приготовления, раствор фотометрируют относительно воды. Содержание никеля находят по градуировочному графику.

### **Вариант 2. Определение никеля дифференциальным методом**

*Ход работы.* В шесть мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят 20 мл воды, отмеряют пипетками стандартный раствор никеля, мг: 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12 соответственно; 0,5 мл раствора йода; 0,5 мл раствора диметилглиоксима. Содержимое колб разбавляют водой до метки.

Через 10 мин растворы фотометрируют относительно первого стандартного раствора. Результаты измерений вносят в таблицу.

**Расчет обратного углового коэффициента  $F$  градуировочного ( $C_0 = 0,02$  мг никеля в 50 мл раствора,  $l = 3$  см)**

$C_{ст}$ , мг Ni в 50 мл	$\Delta C = C_{ст} - C_0$	$A_i'$	$F_i = \Delta C / A_i'$
....	....	....	....

По полученным данным вычисляют среднее значение обратного углового коэффициента  $F = 1/5 \sum F_i$ .

Аликвотную часть анализируемого раствора готовят к фотометрированию в той же последовательности, что и стандартные растворы. Содержание никеля находят по градуировочному графику или по формуле  $C_x = C_0 + F \cdot A_x'$ . Пересчитывают содержание в г/л и в моль/л. По указанию преподавателя рассчитывают значение молярного коэффициента поглощения.

**Контрольные вопросы и задания**

1. Опишите основные характеристики электромагнитного излучения. Чему равны частота, волновое число и энергия фотона для интенсивной линии в спектре водорода  $\lambda = 486.1$  нм?
2. Классификация оптических методов анализа.
3. Сущность закона Ламберта – Бугера – Бера? Дайте уравнение, выражающее основной закон поглощения в интегральной форме.
4. Что называется поглощением и пропусканием? Как взаимосвязаны эти величины?
5. При каких условиях выполняется основной закон поглощения?
6. В каких случаях наблюдаются отклонения от закона Ламберта – Бугера – Бера?
7. Назовите физический смысл молярного коэффициента светопоглощения  $\epsilon$ .
8. Какие приборы используются в колориметрии и фотоколориметрии? В чем заключается отличие фотоколориметрии от спектрофотометрии?
9. Что является аналитическим сигналом в молекулярно-абсорбционном методе анализа?

10. Почему спектрофотометрический метод анализа отличается большей чувствительностью и воспроизводимостью результатов, чем фотокolorиметрический?

11. Перечислите типы источников излучения, монохроматоров, детекторов, используемых в фотометрических приборах.

12. По какому принципу подбирают светофильтры для фотометрических определений?

13. Каково принципиальное устройство спектрофотометра?

14. Перечислите области применения фото- и спектрофотометрических методов анализа.

15. Какова сущность метода фотометрического титрования?

16. От чего зависит тип кривой фотометрического титрования?

17. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым в фотометрическом титровании?

18. Представьте графические зависимости  $A=f(c)$ ,  $A=f(L)$ ;  $T=f(c)$ .  
Ответ поясните.

19. Какие способы можно использовать для расчета концентрации вещества фотометрическим методом?

20. В чем смысл закона аддитивности?

21. Назовите области практического применения фото- и спектрофотометрических методов анализа.



## Раздел III. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### Тема 6. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (СМА)

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

#### *Классификация спектроскопических методов*

Спектроскопические методы подразделяют:

- по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные);
- характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные);
- диапазону электромагнитного излучения.

Один из видов спектрального анализа, а именно, абсорбционный молекулярный анализ (фотометрический) мы рассмотрели в разделе физико-химических методов, так как в ходе выполнения этого анализа используются химические реакции.

В этом разделе будут рассматриваться физические методы спектрального анализа, такие как эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгеновский.

#### **6.1. Эмиссионный спектральный анализ**

Эмиссионный спектральный анализ представляет собой метод определения качественного и количественно химического состава вещества по спектрам излучения атомов и молекул.

Спектры наблюдают на специальных оптических приборах, сжигая исследуемые пробы при высоких температурах (газовое пламя, электрическая дуга постоянного и переменного тока, высоковольтная искра и т. п.).

При сжигании проб происходит испарение и диссоциация исследуемых веществ на атомы и ионы, которые, находясь в возбужденном состоянии, дают спектры излучения.

Каждый элемент имеет свой спектр с характерными линиями определенной длины волны.

Сравнивая интенсивность спектральных линий элементов пробы с интенсивностью тех же линий в спектре эталонов (стандартов) с известной концентрацией, производят количественные измерения состава пробы.

*Виды эмиссионного спектрального анализа:*

1. Визуальный анализ.
2. Фотографический (качественный анализ на спектропроекторе, количественный анализ на микрофотометрах).

3. Фотоэлектрический анализ (содержание вещества определяют сравнением фототоков от двух приемников, освещаемых отдельными спектральными линиями – аналитической парой). Результат сразу указывается на шкале.

#### 6.1.1. Возбуждение атомов. Атомные спектры

Испускание света атомами происходит за счет изменения энергии атомов. В невозбужденном, т. е. нормальном состоянии атомы обладают минимальной энергией  $E_0$ ; при подведении энергии, достаточной для возбуждения (например, при столкновении с быстролетающими электронами) атомы возбуждаются, то есть переходят на более высокий энергетический уровень  $E_1$ ,  $E_2$  и т. д. Через некоторое время ( $\sim 10^{-8}$  с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия  $\Delta E$  излучается в виде светового кванта  $h\nu$ :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda,$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота излучения;  $c$  – скорость света;  $\lambda$  – длина волны.

Таким образом, при энергетическом переходе мы получаем излучение определенной длины волны, называемом спектральной линией. Совокупность всех возможных энергетических переходов в атоме составляет его спектр.

Наиболее интенсивной в спектре будет линия, отвечающая переходу с первого возбужденного уровня на основной. Линию, отвечающую этому переходу, называют резонансной. Каждая спектральная линия имеет определенный потенциал возбуждения ( $E$ , эВ). При сообщении атому достаточной высокой энергии происходит отрыв одного или нескольких электронов и превращение его в ион (рис. 22).

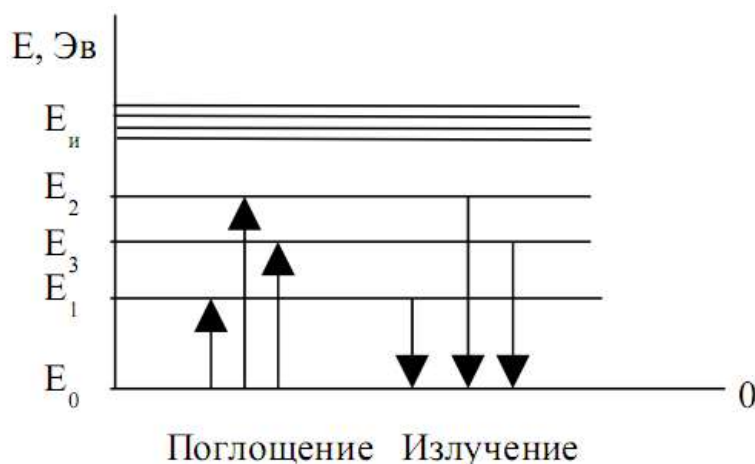


Рис. 22. Схематическое изображение поглощения и излучения квантов

Энергия, необходимая для отрыва электрона, называется энергией (потенциалом) ионизации ( $E_u$ ). По величине потенциала ионизации элементы подразделяются на:

- легко ионизируемые ( $E_u \sim 3,5\text{--}6$  эВ) щелочные и щелочноземельные элементы;
- средне ионизируемые ( $E_u \sim 6\text{--}9$  эВ) большинство металлов;
- трудно ионизируемые ( $E_u > 9$  эВ) неметаллы.

Так, самый легко ионизируемый элемент Cs,  $E_u(\text{Cs}) = 3,8$  эВ; самый трудно ионизируемый – He – 24,5 эВ. Необходимую для возбуждения энергию, атом получает от источников света (пламени, дуги, искры).

Спектр атома любого элемента существенно отличается от спектра его ионов в связи с изменением числа оптических электронов при ионизации. Поэтому в таблицах спектральных линий рядом с символом химического элемента приводят римскую цифру, по которой можно судить о кратности ионизации атома. Цифра I относится к нейтральному атому (например, Fe (I) относится к Fe), цифра II – к однократно ионизованному атому (например, Fe (II) относится к  $\text{Fe}^+$ ) и т. д.

#### 6.1.2. Основные узлы спектральных приборов

Прибор для проведения спектрального имеет следующие основные узлы (рис. 23.): источник возбуждения; диспергирующий элемент; приемник излучения.

Кроме этих основных узлов есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки и т. д.

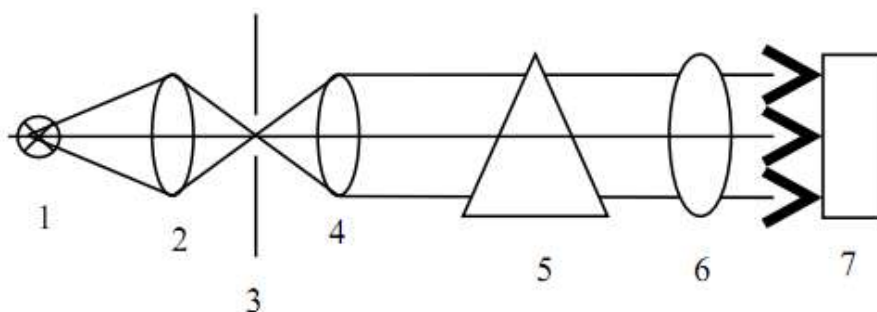


Рис. 23. Схема спектрального прибора

В источнике возбуждения 1 происходит плавление вещества, испарение и атомизация. Свет, излучаемый возбужденными атомами, через систему линз 2 поступает на щель спектрального прибора 3 и затем на объектив коллиматора 4, который направляет параллельный пучок света на диспергирующее устройство 5 (призма или дифракционная решетка).

Диспергирующее устройство разлагает излучение в спектр по длинам волн. Объектив камеры 6 собирает излучение с одинаковой длиной волны в одной точке и направляет на приемник излучения 7.

### **Источники возбуждения электромагнитного излучения (света)**

*Требования к источникам:*

- высокая стабильность;
- чистота линейного спектра.

Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили пламя, дуга, искра и индуктивно-связанная плазма (ИСП).

*Пламя* – самый низкотемпературный источник. Температура пламени в зависимости от состава горючей смеси может составлять от 1500 до 3000 °С.

Такие температуры оптимальны для определения лишь легко ионизируемых элементов, в первую очередь щелочных и щелочноземельных металлов с  $E_u$  от 3,5 до 6 эВ. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных (пределы обнаружения до  $10^{-7}$  % масс). Конструктивно пламенный анализатор представляет собой горелку. Анализируемую пробу (раствор) подают в пламя, распыляя с помощью форсунки. Достоинство пламени – высокая стабильность и воспроизводимость результатов (0,01–0,05).

*Электрическая дуга.* Используют дуговые разряды постоянного и переменного тока. Дуговой анализатор представляет собой пару электродов (чаще всего угольных) между которыми пропускают электрический разряд. Нижний электрод имеет углубление, в которое помещают пробу. Таким образом дуговой разряд наиболее удобен для анализа твердых проб. Если анализируемая проба – металл (сплав), то она непосредственно служит нижним электродом. Температура дугового разряда 3000–3000 °С. Таких температур вполне достаточно для возбуждения большинства элементов (кроме наиболее трудно ионизируемых неметаллов). Поэтому для большинства элементов пределы обнаружения в дуге на один – два порядка ниже, чем в пламени и составляет  $10^{-4}$  –  $10^{-2}$  %. Одна из наиболее важных областей применения дуговых источников – это качественный анализ.

*Электрическая искра.* Искровой атомизатор устроен так же, как и дуговой. Он предназначен в основном для анализа твердых образцов (иногда для растворов). Температура искрового источника достигает около 10000 °С. Этого достаточно для возбуждения даже трудновозбудимых элементов (галогенов, H, S, N и др.). Искровой разряд стабильнее дугового и воспроизводимость результатов выше (~ 0,05–0,1).

*Индуктивно-связанная плазма* представляет собой плазменную горелку особой конструкции, в которой используется атмосфера особо чистого аргона. Температура в ИСП порядка 8000 °С. Индуктивно-связанная плазма характеризуется универсальностью, высокой чувствительностью

( $C_{\min} = 10^{-8} - 10^{-2} \%$ ), хорошей воспроизводимостью ( $\sim 0,01-0,05$ ). Основным фактором, сдерживающий применение ИСП – высокая стоимость оборудования и аргона высокой чистоты.

**Диспергирующий элемент** разлагает излучение в спектр. Это наиболее важная часть спектрального прибора, в значительной степени определяющая его возможности. В качестве диспергирующего элемента используют призмы и дифракционные решетки. Большое распространение в аналитической практике получили призмные спектральные приборы и приборы с дифракционной решеткой. Призмы изготавливают из стекла или кварца. Стекланные призмы используют в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра. Для исследования ультрафиолетовой области спектра применяют призмы из кварца. Дифракционные решетки имеют существенные достоинства, так как дисперсия света в них не зависит от длины волны. Спектральный интервал достаточно широк (от 200 до 1000 нм).

**Приемники излучения** характеризуются спектральной чувствительностью – способностью воспринимать излучение различной длины волны. Одним из приемников излучения в визуальных методах является глаз человека, чувствительный к свету в области спектра от 400 до 760 нм. Возможности глаза как измерительного прибора ограничены тем, что он приблизительно оценивает разность или отношение интенсивностей световых потоков. С достаточной точностью глаз устанавливает равенство или неравенство интенсивностей световых потоков одного цвета.

**Фотопластинка.** Светочувствительный слой фотопластинки – это мелкие кристаллы галогенидов серебра. При освещении фотопластинки в светочувствительном слое образуются скрытые изображения. На освещенных местах фотопластинки появляются кристаллы металлического серебра:  $AgBr + h\nu = Ag + Br$ . После проявления и закрепления на фотопластинке остается изображение в виде спектральных линий. Чем больше интенсивность спектральных линий, тем больше почернение ( $S$ ), которое вызывает эта спектральная линия:

$$S = \lg \frac{I_0}{I} \quad (48)$$

где  $I$  и  $I_0$  – интенсивность света, прошедшего соответственно через затемненный (засвеченный) участок фотопластинки и через незасвеченный.

Фотоэлементы это устройства, преобразующие световую энергию в электрическую. Более чувствительными приемниками света являются *фотоумножители*. Они дают усиление фототока в  $10^5-10^6$  раз.

Спектральные приборы весьма разнообразны по конструкции. Они различаются по типу диспергирующего элемента, способу регистрации спектра и т. д.

В приборах для визуального спектрального анализа – стилоскопах и стилометрах диспергирующим элементом являются стекланные призмы, приемником излучения – глаз наблюдателя.

В приборах для фотографической регистрации спектра (спектрографах) спектр фотографируют на фотопластинку. В этом случае интенсивность светового потока определяет величину почернения ( $S$ ) изображения спектральных линий на фотопластинке. Величину почернения измеряют фотометрическим методом.

Наиболее перспективны приборы с дифракционными решетками (ДФС). Они предназначены для фотографической и фотоэлектрической регистрации спектра. Существенным достоинством фотоэлектрических приборов является экспрессность получения результатов. Так, с помощью квантометра ДФС – 10М определяют 15–20 элементов в одном образце за 5–7 мин.

### 6.1.3. Качественный спектральный анализ

Основой качественного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр.

Задача качественного анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линий данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линий. Для целей качественного анализа устанавливают наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических или последних линий.

*Последние линии* – это линии, которые исчезают в спектре пробы последними при уменьшении концентрации элемента в пробе. Эти линии хорошо изучены, их длины волн и характеристика есть в спектральных таблицах и атласах спектральных линий.

Для расшифровки спектра и определения длины волны анализируемой линии пользуются спектрами сравнения, в которых длины волн линий известны. Чаще всего для этого используют спектр железа. Спектр анализируемого вещества фотографируют над спектрами железа. На рис. 24 представлено схематическое изображение небольшого участка спектра железа и спектра исследуемой пробы. Для определения длины волны заданной линии  $\lambda_x$  измеряют расстояние  $a_1$  от этой линии до ближайшей к ней линии спектра железа, длина которой  $\lambda_1$  точно известна, и расстояние  $a_2$  от линии  $\lambda_x$  до другой линии в спектральном анализе с длиной  $\lambda_2$ .

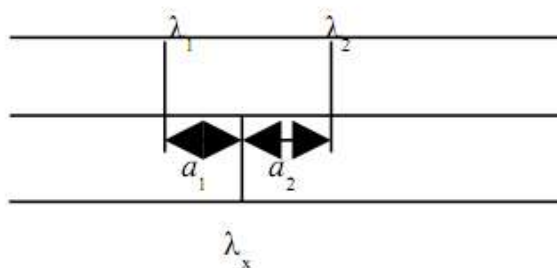


Рис. 24. Схема определения длины волны неизвестной линии



Длину волны неизвестной линии определяют по формуле

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{a_1}{a_1 + a_2} (\lambda_2 - \lambda_1).$$

Спектральным анализом качественно можно определить более 80 элементов. Предел обнаружения методами качественного анализа колеблется для разных элементов от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  %.

#### 6.1.4. Количественный спектральный анализ

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элементов (I) зависит от концентрации этих элементов в пробе.

Связь между интенсивностью спектральной линии (I) и концентрацией элемента приближенно описывается уравнением Ломакина–Шайбе:

$$I = \alpha \cdot c^e, \quad (35)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий условия испарения и возбуждения атомов (скорость испарения пробы, температуру источника света, способы введения пробы, энергию возбуждения атомов и т. д.);  $e$  – коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами;  $c$  – концентрация вещества, %.

В практике количественного анализа обычно используют интенсивность не отдельной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам. Такая методика позволяет снизить требования к постоянству условий возбуждения и регистрации спектров. Линию определяемого элемента называют аналитической линией и ее интенсивность обозначают  $I_a$ . Вторую линию, называемую линией сравнения, выбирают так, чтобы она принадлежала спектру элемента, содержание которого в пробе практически не изменяется. В качестве элемента сравнения выбирают основной элемент пробы. Основа, например, при анализе алюминиевых сплавов – алюминий. Иногда в пробу специально вводят так называемый внутренний стандарт в одних и тех же количествах в каждую пробу. Такие две линии, принадлежащие определяемому элементу и «основе» или «внутреннему стандарту», называют гомологической парой. Эти линии должны находиться в спектре близко друг к другу и обладать близкими потенциалами возбуждения ( $E_{\text{возб}}$ ).

Относительная интенсивность спектральной линии  $\frac{I_{aн}}{I_{ср}}$  связана с концентрацией элемента в пробе тем же уравнением Ломакина:

$$\frac{I_{aн}}{I_{ср}} = \alpha \cdot c^B. \quad (36)$$

При логарифмировании уравнения получаем  $\lg I = \lg a + v \cdot \lg c$ . Логарифмическая зависимость  $\lg I$  очень удобна для построения градуировочного графика.

Уравнение (36) является основой количественного спектрального анализа. В зависимости от способа оценки интенсивности различают визуальные, фотографические и фотоэлектрические методы.

Визуальные методы используют для полуколичественного анализа. Эти методы используются для экспрессного анализа, когда допускается погрешность 10 % и более. Наиболее распространенным методом такого анализа является метод *гомологических пар*.

Для проведения анализа этим методом предварительно подбирают пару линий (гомологическую пару) и устанавливают, при какой концентрации определяемого элемента интенсивности линий одинаковы.

Например, при определении свинца в олове интенсивность линии Sn ( $\lambda_{\text{Sn}} = 276,11$  нм) сравнивалась с интенсивностью линий Pb  $\lambda_{\text{Pb}} = 280,2$  нм (1),  $\lambda_{\text{Pb}} = 282,32$  нм (2) и  $\lambda_{\text{Pb}} = 287,32$  нм (3). Оказалось, что если  $C_{\text{Pb}} = 0,1$  %, то  $I_{\lambda_{\text{Sn}}} = I_{\lambda_{\text{Pb}(1)}}$ , если  $C_{\text{Pb}} = 0,6$  %, то  $I_{\lambda_{\text{Sn}}} = I_{\lambda_{\text{Pb}(3)}}$ , а если  $C_{\text{Pb}} = 0,1$  %, то  $I_{\lambda_{\text{Sn}}} = I_{\lambda_{\text{Pb}(2)}}$ .

К приборам для визуального анализа – стилоскопам – прилагаются таблицы, связывающие относительные интенсивности спектральных линий и концентрацию элемента. Анализ с помощью стилоскопа на 6–элементов занимает обычно 2–3 мин., предел обнаружения составляет  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  %, погрешность  $\pm 20$  %. Стилоскопы применяются при сортировке сплавов, сталей, контроле плавки и др.

В фотографических методах спектр фотографируется на фотопластинку. Интенсивность спектральной линии (I), получаемой на фотопластинке, характеризуется почернением (S). Между этими величинами установлена зависимость:

$$S = \gamma \cdot \lg I,$$

где  $\gamma$  – фактор контрастности фотопластинки.

Существует несколько фотографических методов анализа: метод трех эталонов; метод добавок; метод постоянного графика. Наиболее распространенным является *метод трех эталонов*.

Сущность его заключается в следующем. На одной пластинке фотографируются спектры анализируемого образца и не менее 3–х эталонов, затем измеряют почернение (S) спектральных линий аналитической пары (анализируемого элемента и элемента сравнения) и строят градуировочный график в координатах  $\Delta S - \lg C$ .

Для анализа массовых проб (стали, сплавов и т. д.) применяют специальные наборы эталонов, которые выпускает лаборатория стандартных образцов.

*Требования к эталонам:*

- 1) химический состав эталонов должен соответствовать составу анализируемой пробы;
- 2) интервал определяемых концентраций в эталонах должен быть шире, чем в пробе;
- 3) технология изготовления, форма, размеры и механические свойства эталонов и пробы должны быть одинаковы.

Сведения о составе эталонов прилагаются в специальных паспортах к набору эталонов. Метод 3-х эталонов является наиболее точным. Существенным недостатком его является длительность и необходимость получать для каждой пластинки свой градуировочный график.

*Фотоэлектрические методы* являются наиболее экспрессными и точными, т.к. исключаются дополнительные операции обработки фотопластинок и фотометрирования линий (измерение почернений). В фотоэлектрических установках – спектрометрах, свет после диспергирующего устройства через специальные щели попадает на фотоэлемент или фотумножитель.

Одна из щелей в приборах с фиксированными приемниками света предназначена для линии сравнения, а остальные – для линий анализируемого элемента или элементов. В приборах этого типа для каждой линии предусмотрен свой фотоэлектрический приемник.

В сканирующих спектрометрах измерение интенсивности линии определяемого элемента производится фотоэлектрическим приемником, который передвигается вдоль спектра по специальной программе. Современные многоканальные спектрометры – квантометры позволяют определить до 40 элементов в пробе. Они представляют собой полностью автоматизированные комплексы начиная с подачи пробы в источник возбуждения и заканчивая выдачей готовых результатов анализа на компьютер.

#### 6.1.5. Применение эмиссионного спектрального анализа

Этот метод очень широко используется во многих областях науки и техники. Особенно широко применяется в металлургической промышленности при:

- анализе сырья и готовой продукции;
- контроле за ходом плавки;
- контроле технологического процесса на горно-обогатительных и гидрометаллургических предприятиях;
- анализе сточных вод и атмосферы;
- сортировке лома цветных и черных металлов и т. д.

Чувствительность метода  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  %, а при использовании приемов обогащения пробы до  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  %. Погрешность определения 1–2 % (при определении малых концентраций).

Этим методом определяется около 70 элементов. Одновременно можно определить до 30 элементов. Более 50 % всех анализов в металлургии выполняются методом эмиссионного спектрального анализа.

## **Лабораторная работа 12. Определение катионов щелочных и щелочноземельных металлов методом эмиссионной пламенной фотометрии**

Пламенной фотометрией называется метод эмиссионного спектрального анализа, основанный на термическом возбуждении атомов в пламени и измерении интенсивности возникающего излучения (с применением фотоэлемента и гальванометра).

*Цель работы* – определение содержания Na, K, Ca в растворе.

*Оборудование*: фотометр пламенный ПАЖ-1; компрессор; стаканчики емкостью 50 мл – 6 шт.

*Реактивы*: стандартные растворы, содержащий калий, натрий и кальций.

### ***Ход определения***

*1. Подготовка прибора к работе*: Поставить переключатель прибора в положение АРРЕТИР. Плотнo закрыть до упора микрокраны ВОЗДУХ и ГАЗ, закрыть диафрагмы. Проверить уровень жидкости в U-образном манометре, разжать и опустить в установленный под столом сосуд резиновый шланг от сливной трубки распылителя. Включить компрессор и установить давление воздуха с помощью микрокрана ВОЗДУХ 40540 Па. Открыть вентиль на баллоне с газом и с помощью ручки микрокрана ГАЗ установить давление газа 98,1 Па, поджечь газ. Внешний конус пламени должен светиться голубовато-синим сиянием. Включить прибор в сеть, раскрыть диафрагму на соответствующий элемент и перевести переключатель фототоков на тот же элемент.

Микроамперметр включить на чувствительность 1,0 мА, прибор прогреть в течение 10 мин., затем закрыть диафрагму, промыть распылитель дистиллированной водой, перевести ручку микроамперметра на чувствительность 0,1 мА. Установить световой зайчик микроамперметра на нуль с помощью корректора, расположенного на правой боковой стенке прибора. Произвести тарирование шкалы микроамперметра, введя в распылитель эталонный раствор  $K^+$  или  $Na^+$ , или  $Ca^{2+}$  с максимальным содержанием элемента, и вращением ручки диафрагмы на соответствующий элемент установить световой зайчик на максимальное деление шкалы, затем промыть распылитель дистиллированной водой, и, если есть необходимость, установить световой зайчик на нуль шкалы с помощью корректора.

*2. Построение градуировочного графика и анализ исследуемого раствора*. Для построения градуировочной кривой последовательно ввести в

пламя стандартные растворы соответствующего элемента, начиная с меньшей концентрации, каждый раз фиксируя показания прибора. Затем промыть систему дистиллированной водой и ввести в пламя исследуемый раствор. Записать показания прибора.

Промыть систему дистиллированной водой, выключить прибор, закрыть вентиль на баллоне с газом, подождать пока потухнет пламя, закрыть микрокран ГАЗ до упора. Продуть систему воздухом в течение 2-х минут, завернуть до упора микрокран ВОЗДУХ, выключить компрессор. Арретировать микроамперметр.

Полученные результаты оформить в виде таблицы.

С, г/л				
I, мкА				

По данным, полученным для стандартных растворов построить градуировочный график зависимости величины фототока от концентрации; по графику определить концентрацию исследуемых растворов (г/л).

***Правила техники безопасности:***

- не оставлять прибор без присмотра.
- строго соблюдать последовательность операций при включении и выключении прибора.
- следить за работой вентиляции и давлением воздуха и газа.
- в случае неисправности прибора, утечки газа сообщить преподавателю.

**Контрольные вопросы и задания**

1. Какое свойство атомов и ионов лежит в основе метода пламенной фотометрии?
2. Какие типы пламени используются в пламенной фотометрии?
3. Какие процессы протекают в различных зонах пламени?
4. Какие элементы можно определять пламенной фотометрией?
5. Какие факторы влияют на выбор типа пламени?
6. Какие процессы протекают в пламени при введении в него аэрозоля раствора соли металла?
7. Назовите основные характеристики атомно-эмиссионных спектров (на примере эмиссионных спектров атомов щелочных металлов).
8. Какие факторы оказывают влияние на интенсивность спектральных линий в методе пламенной фотометрии?
9. Что такое «анионный эффект»?
10. Какой принцип положен в основу работы пламенного фотометра? Приведите принципиальную схему прибора.
11. Каковы достоинства и недостатки пламенной фотометрии?

12. Перечислите основные характеристики эмиссионных спектрометров.
13. Дайте характеристику основных узлов спектральных приборов.
14. На чем основан качественный спектральный анализ?
15. На чем основан количественный спектральный анализ?
16. Назовите практическое применение эмиссионного спектрального анализа.
17. Каковы предельные концентрации элементов определяемые эмиссионным спектральным анализом?
18. Запишите уравнение Ломакина – Шайбе, характеризующее зависимость интенсивности атомно-эмиссионной линии от концентрации, объясните смысл входящих в него параметров.
19. Чем отличаются многоканальные спектрометры от одноканальных?
20. Как применяется эмиссионный спектральный анализ при оценке сточных вод?
21. Как применяется эмиссионный спектральный анализ при сортировке лома металлов?

## 6.2. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС)

### 6.2.1. Основы метода

Метод ААС предложен в 1955 г. британско-австрийским физиком Аланом Уолшем. Он основан на поглощении резонансного излучения не возбужденными атомами определяемого вещества.

*Резонансное излучение* – это излучение, возникающее при переходе возбужденного атома с уровня, ближайшего к основному, на основной. Если на невозбужденный атом направить резонансное излучение, оно будет поглощаться этими атомами, и интенсивность излучения будет уменьшаться.

Использование этих явлений и составляет физическую основу ААС. Таким образом, чем больше концентрация невозбужденных атомов, тем больше степень поглощения резонансного излучения.

Уменьшение интенсивности резонансного излучения в ААС подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = A = k \cdot C \cdot l,$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего монохроматического света;  $I$  – интенсивность света, прошедшего через пламя;  $k$  – коэффициент поглощения.



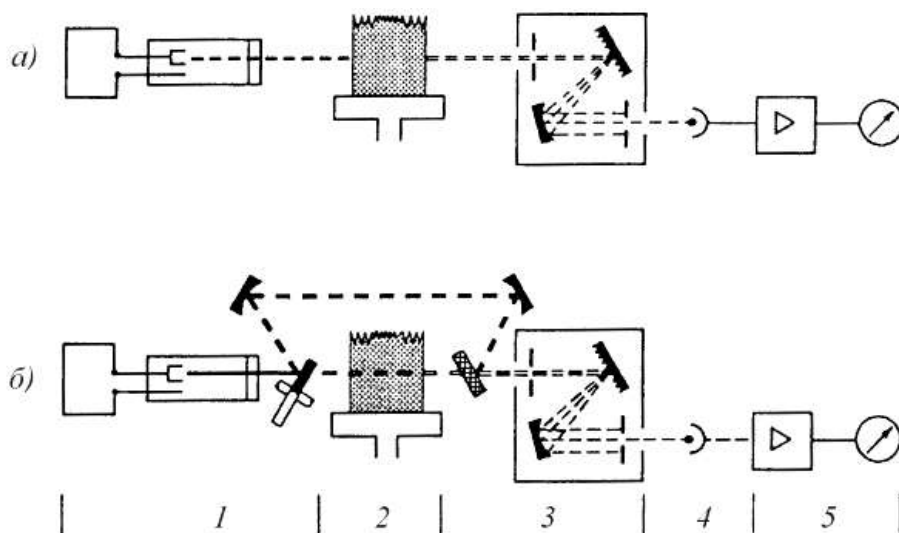
### 6.2.2. Основные узлы приборов для атомно-абсорбционного анализа

Приборы для атомно-абсорбционного анализа подразделяются на однолучевые, двухлучевые, одноканальные и многоканальные. Принципиальные схемы одно- и двухлучевого спектрометра показаны на рис. 25.

В однолучевом спектрофотометре (рис. 25, *а*) свет от источника резонансного излучения пропускают через пламя, в которое впрыскивается мелкодисперсный аэрозоль раствора пробы. В пламени частички аэрозоля испаряются и диссоциируют, образуя свободные атомы, способные поглощать свет на резонансных длинах волн. В результате атомного поглощения начальная интенсивность светового пучка  $I_0$  снижается до некоторой величины  $I$ , зависящей от концентрации данного элемента в пробе. Монохроматор выделяет узкую область спектра (доли нанометра), в которую попадает нужная аналитическая линия.

Приемник света (обычно – фотоэлектронный умножитель) превращает световой поток в электрический сигнал, который после усиления настроенным на частоту модуляции усилителем переменного тока воспринимается регистрирующим устройством. В качестве последнего выступает компьютеризованная система управления и регистрации.

Основным преимуществом однолучевого спектрофотометра, кроме его простоты, является минимум оптических деталей и, следовательно, наименьшие потери света на пути от источника света до его приемника. Интенсивность резонансного излучения измеряют дважды – до распыления анализируемого образца в пламя и в момент его распыления. Разность этих двух отсчетов и определяет значение аналитического сигнала.



**Рис. 25. Схема атомно-абсорбционного спектрометра:** 1– источник излучения; 2– атомизатор (пламя); 3– монохроматор; 4– детектор; 5– система регистрации

В двухлучевом спектрофотометре (рис. 26, б) первичный пучок резонансного излучения делится на два, один из которых далее проходит через атомизатор, а второй – в обход его. Затем оба пучка попеременно направляются на входную щель монохроматора и поочередно (благодаря сдвигу по фазе) детектируются, усиливаются и сравниваются друг с другом. На выходе такого прибора отсчитывается непосредственно значение оптической плотности. Главным преимуществом двухлучевого спектрофотометра считается лучшая долговременная стабильность, так как данная схема позволяет компенсировать колебания в яркости свечения источника и в чувствительности детектора. По ряду причин это преимущество часто переоценивается. Кроме того, применение двухлучевых приборов связано с 3–5-кратной потерей света, что приводит к ухудшению соотношения сигнал/шум по сравнению с однолучевыми схемами.

**Источники излучения.** Источником излучения является обычно лампа с полым катодом (ЛПК), содержащая определяемый элемент.

*Катод* такой лампы изготавливают из определяемого элемента (рис. 26), в котором происходит испарение вещества и возбуждение атомов элементов при электрическом разряде в атмосфере инертного газа под небольшим давлением (200–800 Па). Катоды, изготовленные из элементов с низкими температурами плавления, легко разрушаются. Для определения таких элементов используют графитовые катоды, пропитанные солями определяемых элементов.

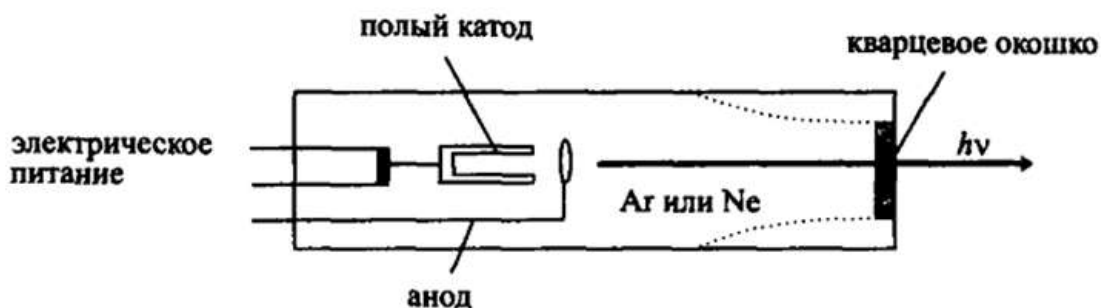


Рис. 26. Схема строения лампы с полым катодом

*Анод* в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный баллон со стеклянным или кварцевым окошком. При подаче напряжения на электроды атомы металла катода возбуждаются и испускают резонансное излучение. Из него с помощью дифракционного монохроматора можно выделить одну (обычно наиболее интенсивную) линию и использовать ее для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента. Ширина линий испускания ЛПК составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  нм.

**Атомизаторы.** Атомизаторами в ААС являются пламена и электротермические атомизаторы. Роль атомизатора заключается только в переводе пробы в атомарное состояние, но не возбуждение атомов, поэтому диапазон температур в ААС (800–3000 °С).

Пламя газовой горелки является одним из атомизаторов, используемых в ААС. Поскольку уменьшение интенсивности излучения пропорционально толщине светопоглощающего слоя, горелки имеют специальную конструкцию (рис. 27), обеспечивающую постоянную и достаточно большую длину поглощающего слоя (5÷10 см).

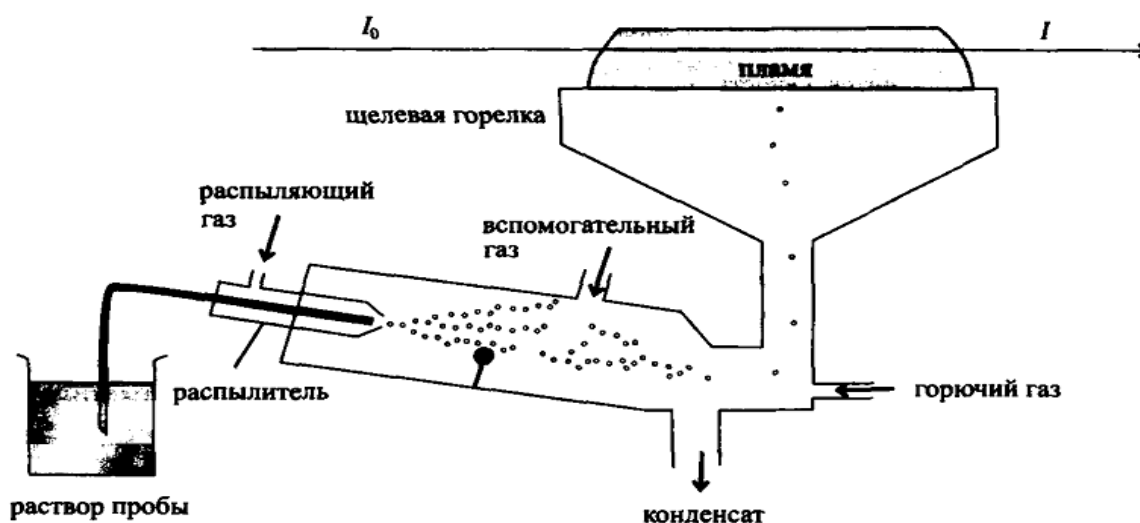


Рис. 27. Схема атомизатора для пламенной ААС на основе щелевой горелки:  
 $I_0$  – интенсивность падающего света;  $I$  – интенсивность прошедшего света

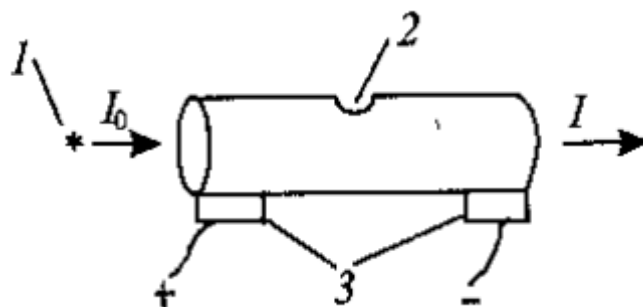
Горючая смесь для поддержания пламени состоит из горючего газа и газа-окислителя. Наиболее распространенные сочетания газов приведены в табл. 12.

**Таблица 12**

**Состав газовых смесей для пламенной ААС**

Газовая смесь (горючий газ–окислитель)	Температура, К	Определяемые элементы
Ацетилен–воздух	до 2500	Большинство
Ацетилен–закись азота	до 3100	В, Al, Si, Be, элемен- ты 3–5 побочных подгрупп
Водород–воздух	до 2300	As, Se
Метан–воздух	до 2000	Щелочные металлы

Еще один способ атомизации состоит в использовании графитовых трубок, нагреваемых электрическим током. Их часто называют графитовыми кюветами (рис. 28).



**Рис. 28. Атомизатор:** 1 – источник излучения; 2 – отверстия для ввода пробы; 3 – электрические контакты

Длина трубки составляет обычно от 30 до 50 мм, внутренний диаметр – около 10 мм. Раствор пробы (порядка 10 мкл) вводят в кювету и нагревают ее по специальной температурной программе, подводя напряжение через металлические контакты. Таким способом можно достичь температуры порядка 3000 К.

#### 6.2.3. Аналитические определения атомно-абсорбционным спектральным анализом

В практике анализа обычно применяют метод градуировочного графика и метод добавок.

В методе градуировочного графика измеряют оптическую плотность нескольких стандартных растворов и строят график в координатах «Оптическая плотность ( $A$ ) – концентрация ( $C$ )». Затем определяют оптическую плотность анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. При работе по методу добавок сначала измеряют оптическую плотность анализируемого раствора ( $A_X$ ), затем вводят в анализируемый раствор определенный объем стандартного раствора и снова измеряют оптическую плотность ( $A_{X+СТ}$ ). Если  $C_X$  – концентрация анализируемого раствора, а  $C_{СТ}$  – стандартного, то

$$C_X = C_{СТ} \frac{A_X}{A_{X+СТ} - A_X}.$$

Метод ААС используется в анализе почти любого технического или природного объекта, особенно при определении небольших содержаний элементов. Метод атомно-абсорбционного определения разработан более чем для 70 элементов (Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Ni, Hg, Cd, Bi, Au и др.). Чувствительность метода составляет для многих элементов  $10^{-5} \div 10^{-6} \%$ .

Погрешность определения –  $3 \div 10$  %. Методом ААС анализируют металлы, сплавы, продукты металлургической переработки руд, концентратов и т. д.

### **Лабораторная работа 13. Определение содержания железа в сточных водах методом ААС**

#### **Определение содержания железа в сточных водах (согласно ПНД Ф 14.1:2.214-06)**

*Оборудование:* атомно-абсорбционный спектрометр; электроплитка; посуда стеклянная лабораторная ГОСТ 1770-74; посуда мерная лабораторная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74.

*Материалы:* фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента».

*Реактивы:* ГСО водного раствора ионов железа (III), ГСО 7766-00; азотная кислота марки «осч», ГОСТ 11125;

#### ***Требования техники безопасности***

При работе с атомно-абсорбционным спектрометром следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора. При работе с реактивами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88. При работе с газовыми баллонами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

#### **Описание атомно-абсорбционного спектрометра**

*Конструкция прибора:* современные отечественные и импортные приборы полностью автоматизированы, начиная от ввода пробы и заканчивая обработкой аналитической информации.

Источники излучения – спектральные лампы с полым катодом (ЛПК); спектральный диапазон – 190–600 нм; ширина спектральной щели – 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 мм; режимы работы – атомная абсорбция, атомная абсорбция с коррекцией фонового поглощения, эмиссия; типы пламени: пропан – воздух, ацетилен – воздух, ацетилен – закись азота; управление – персональный компьютер.

Универсальное устройство позиционирования спектральных ламп позволяет легко установить и настроить по оптической оси прибора спектральные лампы (ЛПК).

Автоматический режим обеспечения безопасности осуществляет блокировку работы газораспределительного блока в случае: угасания пламени; падения давления газов на входе в прибор; падения давления окис-

лителя на входе в атолизатор; падения давления воздуха при работе с пламенем ацетилен – закись азота; случайного выключения подачи закиси азота при работе с пламенем ацетилен – закись азота; включения подачи горючего газа без поджига пламени; аварийного отключения электроэнергии. Блокировка работы газораспределительного блока заключается в прекращении подачи горючего газа и закиси азота с одновременной продувкой всей системы сжатым воздухом. Высокоэффективный распылитель позволяет регулировать расход пробы. Дейтериевый корректор фонового поглощения с оригинальной программой управления позволяет достоверно определять количественное содержание элемента в пробах сложного состава. Оригинальное программное обеспечение, работающее в среде Windows, наглядное и информативное экранное меню с предупреждениями и подсказками позволяют быстро выбрать метод анализа, оперативно изменить настройки прибора, наглядно контролировать процесс измерения в режиме реального времени, сохранять параметры определения и результаты анализа в памяти компьютера.

*Панель управления прибором:*

Кнопка ВОЗДУХ – включение подачи и регулировки воздуха в атолизатор.

Кнопка ПРОПАН–АЦЕТИЛЕН – регулирование расхода горючего газа, индикация входного давления.

Кнопка ПЛАМЯ – включение подачи горючего газа, индикация готовности к поджигу пламени.

### **Работа с прибором**

Включить прибор в сеть. Нажать кнопку СТАРТ ПРОГРАММЫ. Установить время интегрирования «0». На панели задач нажать элемент и выбрать элемент (Fe). В окне программы указаны рекомендованные значения параметров настройки для каждого элемента. Установить ЛПК в устройство пространственного позиционирования. Вращением упорных винтов отцентрировать лампу. Установить значение длины волны вращением маховика: для железа 248,3 нм. Задать ширину щели монохроматора – для железа 0,1 мм. Задать ток лампы (ЛПК) – для железа 10 мА. Нажать кнопку АВТО – усиление сигнала ЛПК будет установлено автоматически. Установить время измерения «0» сек. Выбрать режим измерения: АА – режим атомно-абсорбционный. Установить «0» шкалы измерения. Установить время единичного измерения, сек. Установить количество измерений. Можно задать статистические параметры: среднее арифметическое, среднее квадратичное отклонение, относительное среднеквадратичное отклонение.

*Поджиг пламени.* Нажать кнопку ВОЗДУХ, воздух начнет поступать в камеру смешения. Ротаметр начнет показывать расход воздуха. Загорится красная кнопка ПЛАМЯ. Нажать на нее. Удерживая кнопку отрегулировать



вать расход горючего газа дросселем ПРОПАН–АЦЕТИЛЕН. Ротаметр начнет показывать расход горючего газа. Поджечь пламя. Отпустить кнопку ПЛАМЯ. Плавно поворачивая дроссели регулирования газа и, при необходимости, регулирования воздуха, установить стехиометрию пламени. Прогреть горелку 3 минуты. Подать на распылитель бидистиллированную воду. Прогреть горелку 5 минут.

*Градуировка.* В столбце стандарт записать значения шкалы концентраций предварительно подготовленных из ГСО стандартных растворов в любой последовательности. Измерить величину поглощения каждого стандартного раствора, нажать клавишу ЗАПИСАТЬ.

Для построения градуировочного графика нажать клавишу «Градуировка».

Подготовленную пробу (в которую предварительно была добавлена азотная кислота из расчета 3 мл на 200 мл воды), профильтровать через бумажный фильтр. Далее проводят измерения на приборе. Нажать кнопку ИЗМЕРИТЬ. Будет проведен заданный цикл измерений, полученные значения будут сохраняться. Нажать кнопку ЗАПИСАТЬ, запись будет перенесена в протокол для печати. По окончании работы нажать кнопку ВОЗДУХ – пламя погаснет. Полученные результаты оформляют в виде отчета.

### Контрольные вопросы и задания

1. Начертите принципиальную оптическую схему атомно-абсорбционного спектрометра.
2. На каких принципах основывается работа атомно-абсорбционного спектрометра?
3. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения?
4. В чем состоит подготовка прибора к работе, и каков порядок работы на атомно-абсорбционном спектрометре?
5. Каковы правила эксплуатации приборов атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)?
6. Какие способы приготовления образцов используются в ААС в зависимости от агрегатного состояния исследуемого вещества?
7. В чем сущность количественного анализа в ААС по методу стандарта?
8. В чем сущность количественного анализа в ААС с помощью метода добавок?
9. Что называется коэффициентом пропускания  $T$  и оптической плотностью  $A$ ? В каких пределах изменяются эти величины?
10. Какими уравнениями выражается основной закон светопоглощения Бугера – Ламберта – Бера?
11. Что означает свойство аддитивности оптической плотности?

12. От чего зависит чувствительность количественного аналитического определения элементов?
13. Какие факторы необходимо учитывать при выборе типа пламени в ААС?
14. В чем сущность метода калибровочного графика и каковы его особенности?
15. Какова сущность метода стандартов? Вывести формулу для расчета концентрации определяемого вещества этим методом.
16. Назовите особенности ААС-спектроскопии с пламенно-ионизационным атолизатором и области применения.
17. Назовите особенности ААС спектроскопии с графитовыми атолизаторами?
18. Сравните достоинства и недостатки монохроматоров: светофильтров, призм и дифракционных решеток.
19. Назовите основные характеристики фотоэлементов.
20. Укажите особенности атомно-абсорбционного определения хрома в сталях.
21. Назовите области применения атомно-абсорбционной спектроскопии?

### **6.3. Рентгеноспектральный анализ**

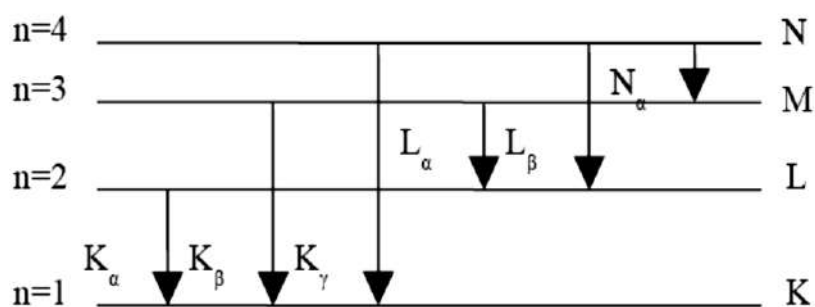
#### **6.3.1. Основы метода**

Рентгеноспектральный анализ основан на использовании рентгеновских спектров элементов для химического анализа веществ. По положению и интенсивности линий рентгеновского характеристического спектра можно установить качественный и количественный состав вещества.

Рентгеновское возбуждение атомов вещества может возникать в результате бомбардировки образца электронами больших энергий или при его облучении рентгеновскими лучами. Первый процесс называется прямым возбуждением, последний – вторичным или флуоресцентным.

Если энергия летящего электрона достаточна, происходит выбивание электрона из внутренних К- или L-оболочек атомов вещества, подвергнутого бомбардировке на освободившееся место в К- или L-оболочке переходит электрон с более высокого энергетического уровня, что сопровождается характеристическим рентгеновским излучением.

Линии характеристического рентгеновского излучения соответствуют разности энергетических уровней внутренних электронных оболочек атома (рис. 29).



**Рис. 29. Схема электронных переходов рентгеновского спектра:**  
 $n = 1, 2, 3, 4$  – главные квантовые числа; K, L, M, N – электронные оболочки

Символика, используемая для обозначения и классификации линий рентгеновского спектра, схематично приведена на рис. 29, для учета подуровней у символа линии ставят числовой индекс, например  $K_{\alpha 1}$ ,  $L_{\alpha 2}$  и т. д.

Число линий в рентгеновском спектре сравнительно невелико. В соответствии с законом Мозли квадратный корень из волнового числа первой K–линии связан с порядковым номером элемента периодической системы линейной зависимостью:

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma), \quad (37)$$

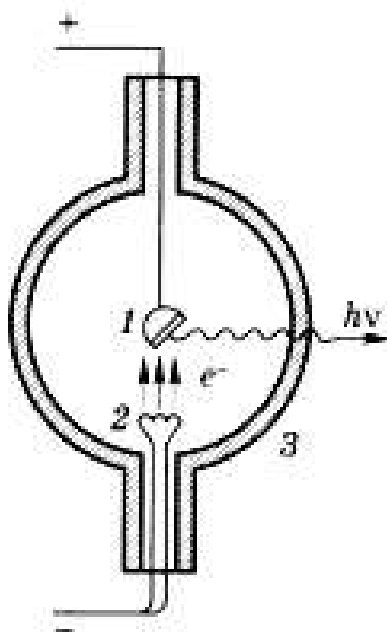
где  $\nu$  – волновое число,  $\sigma$  – постоянная экранирования,  $Z$  – порядковый номер элемента в таблице Менделеева,  $K$  – постоянная Ридберга, деленная на величину главного квантового числа  $n$ .

График зависимости  $Z$  от  $n$  представляет собой прямую. Закон Мозли является основой качественного рентгеноспектрального анализа.

### 6.3.2. Основные узлы рентгеноспектральных приборов

Конструкции приборов, используемых в рентгеноспектральных методах анализа, включают следующие основные узлы: источник возбуждения; диспергирующий элемент; приемник излучения.

Первичное излучение получают с помощью рентгеновской трубки (рис. 30). Конструкции трубок весьма разнообразны. В вакуумированном сосуде под постоянным напряжением в десятки киловольт находятся анод и раскаленный катод между которыми пропускается ток 50...100 мА. Раскаленный ток катод испускает электроны, которые направляются на анод. Бомбардирующий электронный пучок выбивает электроны из внутренней оболочки атомов вещества, пошедшего на изготовление анода. Возникающий рентгеновский спектр наряду со сплошным фоном тормозного излучения содержит характеристическое излучение элементов, входящих в состав анода. Через выходное окно рентгеновское излучение направляется на диспергирующий элемент или на анализируемую пробу в зависимости от выбранной схемы анализа.



**Рис. 30. Рентгеновская лампа:** 1 – анод (W, Mo, Cu и др.); 2 – катод,  $e^-$  – электронный пучок,  $h\nu$  – рентгеновское излучение,  $U = 20\text{--}30$  кВ.

*Существует две схемы анализа: по первичным спектрам и по вторичным спектрам (флуоресцентный анализ).*

В методах анализа по первичным спектрам анализируемую пробу помещают непосредственно на анод и подвергают действию электронного пучка. В такого рода анализе используются разборные рентгеновские трубки, что является существенным недостатком. Кроме того, к недостаткам электронного возбуждения относятся интенсивный фон и необходимость работать под вакуумом.

Принцип рентгенофлуоресцентного метода анализа состоит в том, что для возбуждения характеристического излучения используется первичное рентгеновское излучение рентгеновской трубки. Рентгеновские спектры, которые при этом получаются, называются вторичными или флуоресцентным. Они состоят только из характеристических лучей. Тормозной спектр отсутствует, так как нет внешних электронов, его вызывающих.

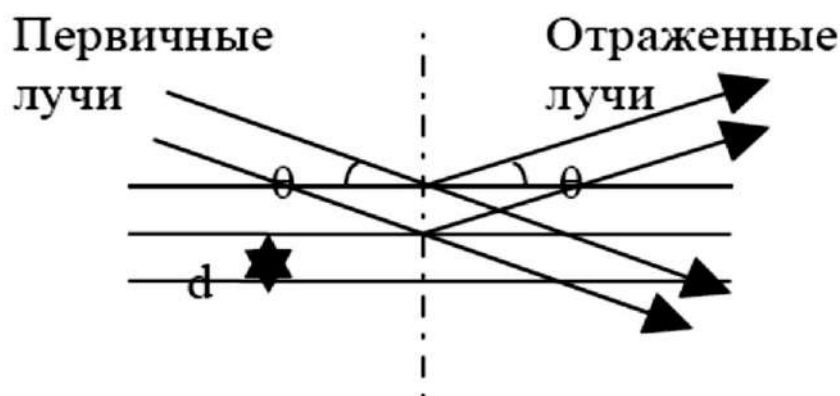
При использовании метода рентгенофлуоресцентного анализа не требуется разрушение материала пробы, чтобы внести ее внутрь прибора; в качестве источника лучей применяются запаянные рентгеновские трубки; вторичные рентгеновские спектры содержат сравнительно мало линий, и их легче анализировать. Все перечисленное относится к достоинству метода.

В качестве диспергирующего элемента в рентгеноспектральных приборах используют главным образом кристаллы, являющиеся своеобразными дифракционными решетками. Их называют кристалл-анализаторами.

Дифракция рентгеновских лучей (рис. 31) в кристалле происходит в соответствии с законом Вульфа – Брегга:

$$n\lambda = 2 d \cdot \sin\theta, \quad (38)$$

где  $n$  – целое число, показывающее порядок спектра (обычно ограничиваются рассмотрением спектров первого порядка);  $d$  – кратчайшее расстояние между соседними плоскостями кристалла;  $\theta$  – угол падения параллельного пучка рентгеновского излучения на плоскость кристалла (его называют углом скольжения).



**Рис. 31. Дифракция рентгеновских лучей на атомных слоях поверхности кристалла-анализатора**

От плоскости кристалла под углом  $\theta$  будет отражаться излучение с длиной волны  $\lambda$ , удовлетворяющего условию Вульфа – Брегга. Излучение, не удовлетворяющее этому условию, рассеивается и частично поглощается кристаллами.

Таким образом, в зависимости от угла скольжения данный кристалл будет отражать лучи с разной длиной волны, удовлетворяющее соотношению 38. Угол скольжения изменяют поворотом плоскости кристалла – анализатора и таким образом выделяют любую содержащуюся в спектре линию, для которой также будет выполняться условие (38), но для другого угла  $\theta$ .

Таким образом, изучение всего спектрального состава рентгенофлуорисцентного излучения позволяет определить качественный элементный состав пробы.

Выбор кристалла–анализатора определяется свойствами предполагаемого объекта исследования и целью работы. Часто используются кристаллы из кварца, кальцита, а также слюды, флюорита и некоторых других веществ. Соответствующие характеристики кристаллов хорошо изучены и сведены в специальные таблицы.

В качестве приемников рентгеновского излучения могут быть использованы фотоматериалы и счетчики рентгеновских квантов: ионизационные и сцинтилляционные.

### 6.3.3. Количественный анализ

Количественный рентгеновский спектральный анализ основан на измерении интенсивности характеристического рентгеновского излучения элементов. Вследствие сложности связи между интенсивностью аналитической линии элемента и его содержанием в пробе приходится прибегать к способу сравнения аналитического сигнала в исследуемой пробе и стандартных образцах, состав которых известен. Основные приемы нахождения концентрации определяемого элемента с помощью предварительного измерения интенсивностей линий стандартных образцов приведены ниже:

- метод градуировочного графика;
- метод коэффициентов;
- метод добавок и др.

Метод градуировочного графика заключается в следующем. Приготавливают и измеряют серию стандартных образцов, охватывающих весь диапазон ожидаемых концентраций определяемого элемента. Строят график зависимости аналитического сигнала от концентрации, называемой также аналитической градуировочной кривой. Каждая точка на графике является результатом усреднения нескольких независимых измерений.

Сравнение неизвестной пробы со стандартным образцом почти идентичного состава является самым верным путем компенсации эффектов поглощения и возбуждения. В идеальном случае градуировочный график должен быть линейным и проходить через начало координат.

Метод градуировочного графика требует значительных затрат времени, однако это единственный метод при анализе материалов, для которых зависимость аналитического сигнала от концентрации не отличается пропорциональностью.

Рентгеноспектральные методы широко используются в металлургии и гидрометаллургии для определения состава минералов, руд и продуктов их переработки – шлаков, концентратов и т. д., с их помощью устанавливают состав легированных сталей и сплавов.

Весьма эффективно применение метода для контроля за загрязнением окружающей среды. Например, в аэрозолях определяют до 40 элементов от натрия до свинца.

Широкое применение нашел метод для определения толщины покрытий – тонкого слоя, нанесенного на основной материал.

Рентгеноспектральный анализ используется для определения больших содержаний (десятки процентов) и небольших примесей ( $10^{-2} \dots 10^{-3} \%$ ).



## Лабораторная работа 14. Аналитические определения рентгеноспектральным анализом

В основе качественного рентгеноспектрального анализа (РСА) лежит закон Мозли, связывающий частоту линий (рис. 32) характеристического спектра ( $\nu$ ) с атомным номером элемента или с зарядом ядра ( $Z$ ):

$$\nu = R \cdot (Z - CT)^2 \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2),$$

где  $R$  – постоянная Ридберга;  $CT$  – постоянная экранирования;  $n_1$  и  $n_2$  – 1-й и 2-й энергетические электронные уровни атома.

В кристалл-дифракционном методе РСА длина волны связана с углом дифракции уравнением Вульфа – Брегга:

$$n \cdot X = 2d \cdot \sin \Theta,$$

где  $n$  – порядок дифракционного максимума;  $X$  – длина волны;  $d$  – межплоскостное расстояние в кристалле;  $\Theta$  – угол дифракции (или скольжения, «брегговский» угол).

Градуировку прибора при сканировании спектра проводят в углах  $\Theta$  или длинах волн.

При частичном качественном анализе, когда требуется проверить наличие определенных элементов, по длине волны определяемого элемента и параметрам кристалл-анализатора рассчитывают положение детектора для фиксирования данной линии.

При полном качественном анализе сначала получают полный рентгеновский спектр в интервале углов скольжения (5–75 °).

В процессе сканирования на спектр наносят реперные линии, соответствующие определенным значениям длин волн, и вычисляют дисперсию прибора.

Измеряя расстояние спектральных линий относительно реперных, с помощью дисперсии находят длины волн рентгеновского спектра.

**Цель работы:** ознакомление с методикой расшифровки рентгеновского спектра (табл. 13).

Для идентификации отдельных элементов в первую очередь находят наиболее интенсивные линии, соответствующие  $K\alpha$ - или  $L\alpha$ -переходам обнаруживаемого элемента. Затем находят другие линии этих элементов ( $L\beta$ ) с меньшей длиной волны и соответствующие меньшей интенсивности.

Длины волн линий  $K$ - и  $L$ -серий приведены в табл. 14.

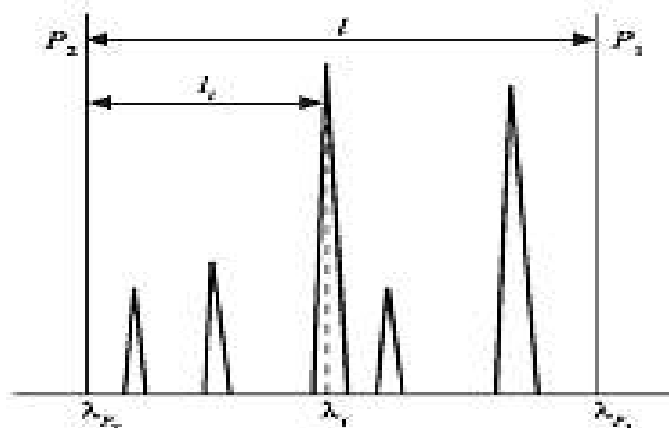


Рис. 32. Расположение характеристических и реперных линий в спектре ( $\lambda, > X$ )

Таблица 13

### Результаты расшифровки спектра

Номер линии	Длина волны реперной линии отсчёта, $\lambda$ , ед.Х	Расстояние между реперной и идентифицируемой линиями, l, мм	Длина волны идентифицируемой линии, $\lambda$ , ед.Х	Наиболее близкое табличное значение $\lambda$ и ее принадлежность	Заключение о составе образца
1					
...					

Таблица 14

### Длины волн аналитических линий элементов в РСФА, в единицах X

Поряд- ковый номер и символ элемен- та	К-серия				Поряд- ковый номер и символ элемен- та	L-серия		
	K <sub>a1</sub>	K <sub>a2</sub>	K <sub>β</sub>			L <sub>a1</sub>	L <sub>γ</sub>	L <sub>a3</sub>
42 Mo	707,8	712,1	630,9	631,5	92 U	908,7	753,0	920,6
35 Br	1037,6	1041,6	930,8	931,3	83 Bi	1141,5	953,2	1153,0
33 As	1173,4	1177,4	1055,1	1055,6	82 Pb	1172,6	988,0	1184,0
32 Ge	1251,5	1255,4	1126,5	1127,0	80 Hg	1238,6	1249,5	1244,5
30 Zn	1432,2	1436,0	1292,5	-	79 Au	1278,7	1068,0	1285,0
29 Cu	1537,4	1541,2	1389,4	1389,7	78 Pt	1310,3	1099,7	1321,5
28 Ni	1654,5	1658,3	1497,0		74 W	1473,4	1242,1	1484,4
27 Co	1785,3	1789,2	1317,5		73 Ta	1518,8	1281,9	1529,8
26 Fe	1932,0	1936,0	1752,9		72 Hf	1566,0	1323,5	1577,0
25 Mn	2097,5	2101,5	1906,2		68 Er	1780,4	1510,6	1791,4

По полученным результатам делают вывод о качественном составе образца и составляют отчет.

### Контрольные вопросы и задания

1. На чем основан рентгеновский спектральный анализ?
2. Почему атомные спектры имеют линейчатый характер?
3. На чем основан эмиссионный спектральный анализ?
4. Какие электронные переходы называются разрешенными, запрещенными, резонансными?
5. Назовите основные узлы спектральных приборов и укажите их назначение.
6. Каковы достоинства и недостатки следующих средств возбуждения: а) пламени; б) электрической дуги; в) плазмы?
7. Что понимают под разрешающей способностью прибора?
8. Какие приемники спектра (рецепторы) используются в эмиссионной спектроскопии?
9. Какие фотоэлементы используются как приемники спектра излучения?
10. Приведите оптическую схему спектрографа. Каковы особенности прибора?
11. На чем основан качественный спектральный анализ? Какие приборы используются в этом анализе?
12. Выведите расчетную формулу для определения длины волны исследуемой линии по вторичному стандарту (спектру железа или меди).
13. На чем основаны методы количественного спектрального анализа?
14. Как зависит интенсивность спектральных линий от условий возбуждения? Что представляет собой относительная интенсивность спектральных линий?
15. Что называется гомологической парой линий?
16. Приведите оптическую схему стилоскопа. Какие основные задачи решаются с помощью этого прибора?
17. В чем сущность следующих методов полуколичественного спектрального анализа: а) появления чувствительных линий; б) спектров сравнения; в) гомологических пар?
18. Привести уравнение Ломакина и дать характеристику входящих в него величин.
19. В чем сущность следующих методов: а) трех эталонов; б) одного эталона; в) постоянного графика; г) фотометрического интерполирования?
20. Назовите области применения рентгеноспектрального анализа.
21. Каковы преимущества и недостатки рентгеноспектрального анализа перед другими методами спектрального анализа?

## Тема 7. МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

### 7.1. Основы метода

Метод масс-спектрометрии – метод качественного и количественного анализа, основанный на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся ионов в соответствии с их массовым числом  $m/z$  -отношением массы иона( $m$ ) к его заряду( $z$ ) – в электрическом или магнитном поле (рис. 33). Данное отношение выражается в атомных единицах массы (а.е.м.) или в дальтонах (Да).

Ионизация пробы вещества, переведенного в газообразное состояние, может быть осуществлена фотонами, ионами, электрическим полем, электронным ударом и другими способами. Наибольшее распространение в аналитической практике получили приборы, в которых ионизация осуществляется электронной или ионной бомбардировкой пробы, либо искровым разрядом (рис. 34). Для ионизации электронным ударом используется пучок электронов, перпендикулярный потоку пробы. Энергия электронов невелика и обычно составляет 10–100 эВ.

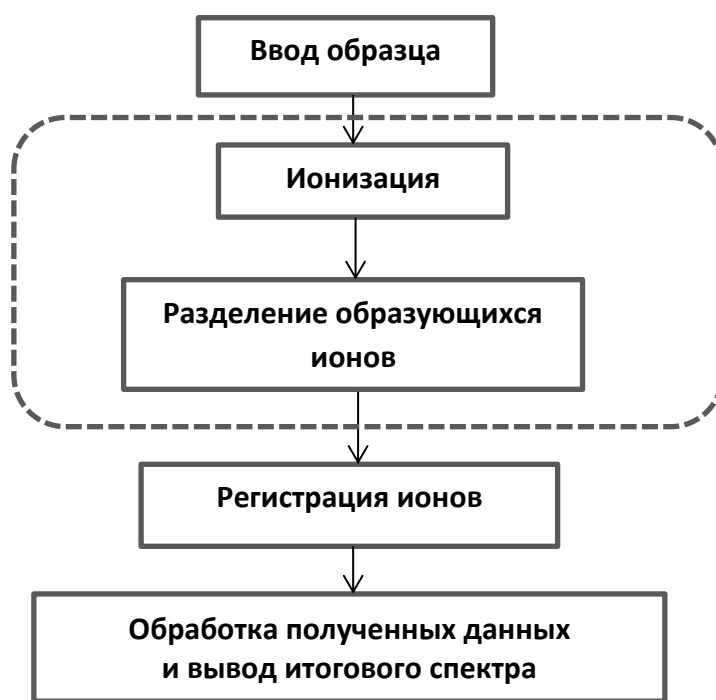


Рис. 33. Схема работы масс-спектрометра

При бомбардировке молекул или атомов электронами одновременно происходит несколько процессов. В условиях масс-спектрального анализа образуются преимущественно положительные однозарядные ионы и частичные ионы с более высоким зарядом.

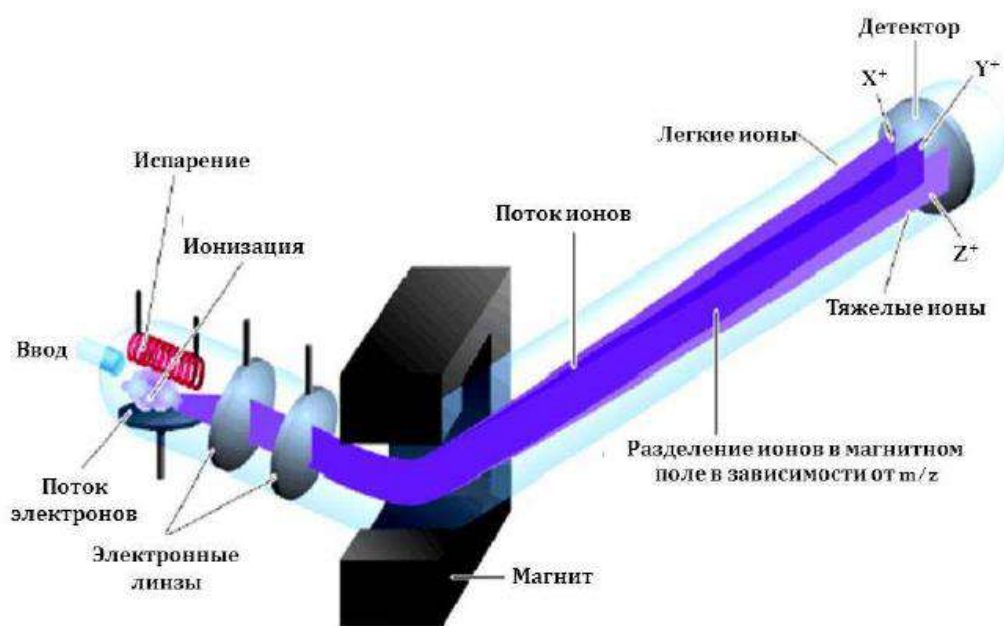
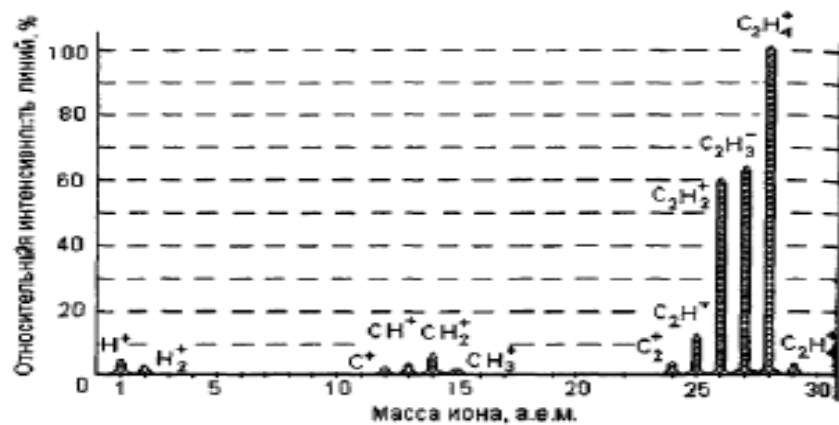
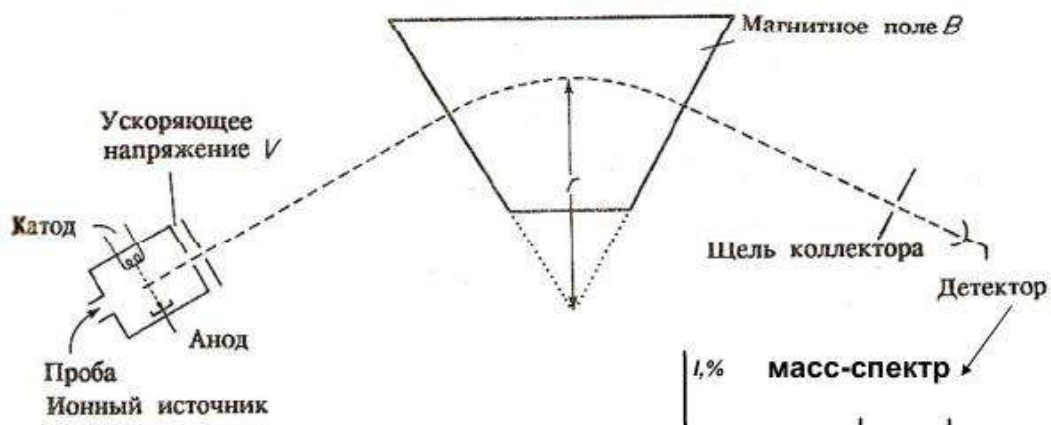


Рис. 34. Типовая схема масс-спектрометра

Образовавшиеся положительно заряженные ионы, проходят через ускоряющие пластины, разность потенциалов между которыми достаточно высока (несколько тысяч вольт).

В ионном источнике формируется пучок моноэнергетических ионов в поле ускоряющего напряжения  $V$  с энергией  $eV$ , а их скорость возрастает до  $v$ . Энергия  $eV$  будет равна кинетической энергии ионов  $mv^2/2$ , покидающий ионный источник со скоростью  $v$ :  $eV = mv^2/2$ . После ускорения в электрическом поле ионы под прямым углом пересекают магнитное поле напряженностью  $H$ , подвергаясь, таким образом, действию силы  $evH$ , направленной перпендикулярно движению ионов, поэтому траекторией движения ионов будет окружность радиуса  $r$ .

Ионы, описывающие дугу радиуса  $r$ , попадают в детектор, детектирование ионов производится фотографическим или электрическим способом. Указанные процессы происходят в камере, в которой насосная система поддерживает вакуум от  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  Па. Сигнал, отвечающий иону, представлен несколькими пиками, соответствующими статистическому распределению различных изотопов этого иона. Такой сигнал называется изотопным профилем (для небольших молекул), а отдельный пик, представляющий наиболее распространенный изотоп для атома – моноизотопным пиком. Результирующий масс-спектр является графиком зависимости количества различных ионов от отношения  $m/z$ . При анализе сложных молекул возникает необходимость в двух и более последовательных масс-анализаторах для расшифровки молекулярной структуры. В приборе МС/МС (MSn) (тандемный масс-спектрометр) масс-анализаторы выстраивают последовательно друг за другом. Из ионов, разделенных в первом масс-анализаторе, отбирают неидентифицированные по своему строению частицы (родительские ионы) и разбивают их на более мелкие фрагменты столкновением с атомами инертного газа (диссоциация, активированная соударением – CID) или лазерным излучением. Этот процесс реализуется перед вторым масс-анализатором, при помощи которого анализируют продукты распада (дочерние ионы).

В отличие от инфракрасной или ультрафиолетовой спектроскопии – методов, не вызывающих разрушения образца, – масс-спектрометрия является методом, приводящим к деструкции образца.

Масс-спектрометрический анализ дает важную качественную и количественную (с использованием внешнего или внутреннего стандартов) информацию (определение молекулярных масс, структуры фрагментов определяемых молекул) с пределом обнаружения от пикомоль [пмоль ( $10^{-12}$ )] до фемтомоль [фмоль ( $10^{-15}$ )].

Разновидности метода отличаются способом ввода образца в прибор, механизмом образования ионов (типом ионного источника) и способом разделения ионов по отношению массы к заряду (типом масс-анализатора).



**Технические характеристики масс-спектрометров.** Важнейшими техническими характеристиками масс-спектрометров (рис. 35) являются скорость сканирования, чувствительность, динамический диапазон, разрешение.

**Скорость сканирования.** Масс-анализатор пропускает ионы с определенным соотношением массы и заряда ( $m/z$ ) в определенное время (кроме многоколлекторных приборов, ионно-циклотронного резонанса, орбитальной ловушки ионов).



Рис. 35. Общий вид масс-спектрометра

Для того чтобы проанализировать все ионы по отношению  $m/z$ , масс-анализатор должен сканировать все значения, нужные для пропускания к детектору всех интересующих ионов. Скорость развертывания поля называется скоростью сканирования, которая должна быть максимальна (соответственно, время сканирования должно быть как можно меньше), поскольку масс-спектрометр должен зарегистрировать сигнал за время выхода хроматографического пика, которое может составлять несколько секунд. При этом, чем больше масс-спектров будет измерено за время выхода хроматографического пика, тем точнее будет описан хроматографический пик, и тем меньше будет вероятность пропустить его максимальное значение. Самым медленным масс-анализатором является магнит, минимальное время сканирования которого, без особой потери чувствительности, составляет доли секунды.

Квадрупольный масс-анализатор может разворачивать спектр за десятые доли секунды, ионная ловушка и линейная ионная ловушка быстрее, а масс-спектрометр ионно-циклотронного резонанса медленнее. Любое сканирование во всех перечисленных типах масс-анализаторов является компромиссным – с увеличением скорости сканирования понижается чувствительность, так как меньше времени тратится на запись сигнала на каждое массовое число. Для типичных методов анализа скорости сканирования квадрупольного анализатора или ионной ловушки оказывается достаточно для получения удовлетворительных результатов. В то же время для высокопроизводительного анализа сложных молекулярных систем желательно использовать времяпролетный масс-спектрометр, который способен записывать масс-спектры со скоростью 40000 спектров в секунду.

*Разрешение.* Разрешение или разрешающая способность масс-спектрометра определяется как возможность масс-анализатора разделять ионы с близкими массами. Очень важно определить массы ионов максимально точно, это позволяет вычислить атомный состав иона или идентифицировать молекулу путем сравнения с базой данных, сократив число возможных кандидатов с тысяч и сотен до единиц или одного единственного. Для магнитных масс-анализаторов, в которых расстояние между пиками масс-спектра не зависит от масс ионов, разрешение представляет собой величину равную  $M/\Delta M$ . Эта величина, как правило, определяется по 10 %-й высоте пика. Таким образом разрешение 1000 означает, что пики с массами 100,0 а.е.м. и 100,1 а.е.м. отделяются друг от друга, то есть не накладываются вплоть до 10 % высоты. Для анализаторов, в которых расстояние между пиками меняется в рабочем диапазоне масс (чем больше масса, тем меньше расстояние), таких как квадрупольные анализаторы, ионные ловушки, времяпролетные анализаторы, разрешение ( $M/\Delta M$ ) имеет другой смысл: оно характеризует конкретную массу. Поэтому эти масс-анализаторы характеризуют по ширине пиков – величине, остающейся постоянной во всем диапазоне масс. Ширина пиков измеряется на уровне 50 % их высоты. Для таких приборов ширина пика на полувысоте, равная 1, является неплохим показателем и означает, что такой масс-анализатор способен различить номинальные массы, отличающиеся на атомную единицу массы практически во всем его рабочем диапазоне.

Номинальной массой или массовым числом называют ближайшее к точной массе иона целое число в шкале атомных единиц массы. Например, масса иона водорода  $H^+$  равна 1,00787 а.е.м., а его массовое число равно 1. Масс-анализаторы, которые измеряют номинальные массы, называют анализаторами низкого разрешения. Масс-спектрометры с двойной фокусировкой (магнитной и электростатической), ионно-циклотронного резонанса относятся к приборам среднего или высокого разрешения. Типичным разрешением для магнитного спектрометра является величина, превышающая 60000, а работа на уровне разрешения 10000 – 20000 является рутин-

ной. На масс-спектрометре ионно-циклотронного резонанса при анализе образца с массой около 500 а.е.м. можно легко достичь разрешения 500000, что позволяет проводить измерения масс ионов с точностью до четвертого – пятого знака после запятой. Разрешения в несколько тысяч можно добиться при использовании времяпролетных масс-анализаторов; однако, исследуя образцы с большой молекулярной массой, для которых этот тип приборов имеет преимущество перед другими анализаторами, этого разрешения хватает лишь для того, чтобы измерить массу иона с точностью  $\pm$  десятки а.е.м. Разрешение масс-анализатора тесно связано с другой важной характеристикой – точностью измерения массы иона. Например, массы молекулярных ионов азота ( $N^{2+}$ ) и углерода монооксида ( $CO^+$ ) составляют 28,00615 и 27,99491 а.е.м. соответственно, оба иона характеризуются массовым числом 28. Эти ионы будут регистрироваться масс-спектрометром порознь при разрешении 2500, а измеренное точное значение массы покажет, какой из этих газов регистрируется. Измерение точной массы доступно на приборах с двойной фокусировкой, на времяпролетных масс-спектрометрах (в низкомолекулярном диапазоне) и на масс-спектрометрах ионно-циклотронного резонанса.

*Динамический диапазон.* Динамический диапазон – соотношение максимального и минимального детектируемых сигналов. При анализе смеси, содержащей 99,99 % одного соединения или какого-либо элемента и 0,01 % какой-либо примеси, диапазон линейности должен быть четвертого порядка. Масс-спектрометры для анализа органических соединений характеризуются динамическим диапазоном в 5 – 6 порядков, а масс-спектрометры для элементного анализа – 9 – 12 порядков.

*Чувствительность.* Чувствительность является одной из важнейших характеристик аналитических приборов. Обычно рассматривают связанный с чувствительностью параметр – минимальное определяемое количество вещества или порог обнаружения. Типичная величина порога обнаружения хорошего хроматомасс-спектрометра, используемого для анализа органических соединений, составляет  $1 \cdot 10^{-12}$  г при вводе 1 микролитра раствора. Пределы обнаружения неорганических веществ методом ICP/MS (ИСП/МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) составляют  $1 \cdot 10^{-15}$  (одна доля на квадриллион).

## 7.2. Области применения метода

Масс-спектральный метод характеризуется высокой универсальностью. Он применим для определения почти всех элементов периодической системы со средним пределом обнаружения  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  %, а при благоприятных условиях и до  $10^{-7}$  %. Одним из достоинств метода является возможность одновременного определения нескольких элементов и ис-

пользования в работе небольших навесок (1 мг и меньше), погрешность метода составляет 5–10 %.

Практическое применение масс-спектрометрии весьма многообразно. Его применяют для анализа твердых, жидких и газообразных проб. Небольшой объем газа, требующийся для анализа, возможность определения всех компонентов в смеси без разделения и другие достоинства позволили успешно использовать масс – спектрометрию для определения газов в металлах. Метод применим для анализа металлов, полупроводников и других неорганических и органических веществ. Он позволяет определять примеси на поверхности и по всему объему пробы.

*Качественный* масс-спектрометрический анализ основан на измерении массы ионов. Масс-спектры многих веществ изучены довольно подробно и составлены специальные атласы и электронные базы данных. Фрагментированный масс-спектр является «отпечатком пальцев» химического строения. Поэтому идентичность масс-спектров однозначно свидетельствует об идентичности молекул, особенно в сочетании с использованием библиотек масс-спектров и хроматографических данных.

Масс-спектр высокого разрешения (рис. 36) позволяет определять атомный состав молекулы (брутто-формулу) по точной массе. Масс-спектрометрия высокого разрешения нашла широкое применение не только для идентификации и изучения структуры отдельных соединений, но и для идентификации типов соединений в сложных смесях и установления распределения этих типов соединений в сложных смесях и установления распределения этих типов по молекулярным весам.

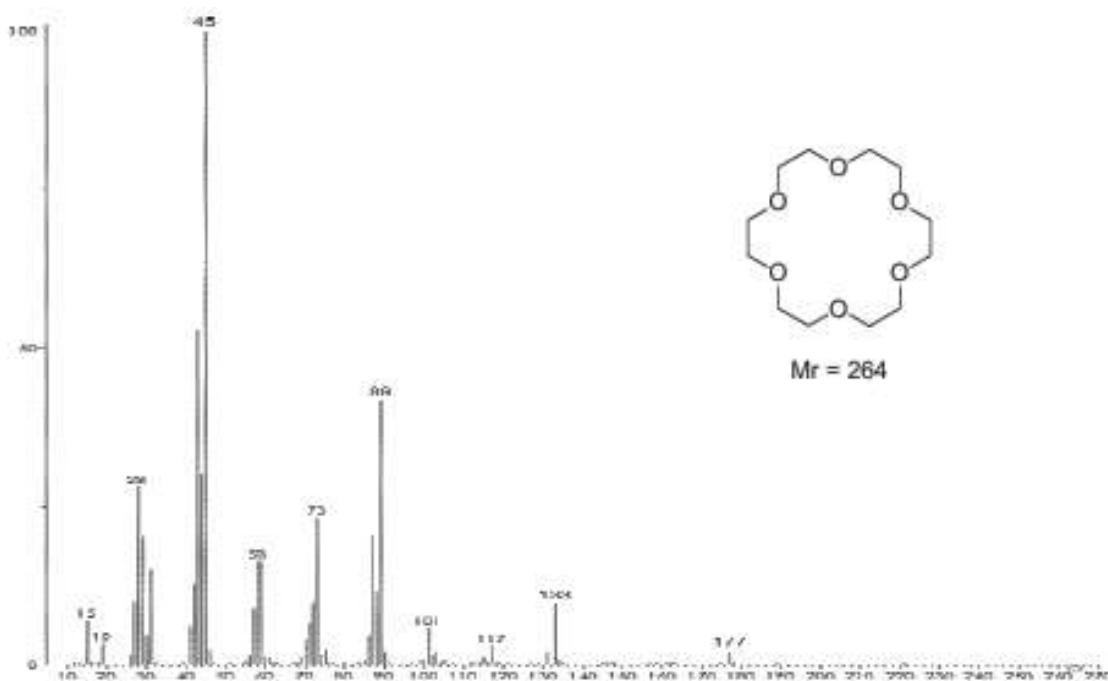


Рис. 36. Масс-спектр краунэфира (18-краун-6)

*Количественные* измерения в масс-спектрометрии проводят по току, фиксируемому детектором. Расчеты основаны на том, что пик ионного тока  $I$  пропорционален содержанию компонента и его парциальному давлению:  $I = k \cdot c = \chi p$ , где  $k$ ,  $\chi$  – коэффициенты пропорциональности.

Количественный анализ проводится с использованием стандартных образцов в комбинации с традиционными хроматографическими методиками, причем не требуется точного воспроизведения условий хроматографирования, поскольку пик на хроматограмме идентифицируют по масс-спектру, а интегрирование по площадям пиков избранных ионов или пиков избранных реакций образования конкретного иона, как правило, позволяет количественно определять компонент при неполном разделении пиков на хроматограмме.

Избирательность в режимах SIM (мониторинг избранных ионов) и SRM (мониторинг избранных реакций) наряду с очень высокой чувствительностью позволяет использовать комбинацию ВЭЖХ и масс-спектрометрию для определения анализируемых веществ на фоне таких сложных многокомпонентных смесей, как биологические жидкости или растительные экстракты. Возможно количественное определение более 70 элементов с пределами измерения от 10 до 0,1 ppt (parts per trillion) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какую зависимость называют масс-спектром вещества?
2. На чем основан масс-спектрометрический анализ?
3. Какие свойства ионов приводят к их разделению в масс-спектрометре?
4. На чем основан качественный масс-спектрометрический анализ?
5. На чем основан количественный масс-спектрометрический анализ?
6. Каковы области практического применения, достоинства и недостатки масс-спектрометрического метода?
7. В чем специфика масс-спектра по сравнению со спектрами всех других видов?
8. Приведите общую схему ионизации вещества. Какую минимальную величину должна иметь энергия, чтобы под ее воздействием произошла ионизация вещества?

9. Приведите блок-схему масс-спектрометра, охарактеризуйте функциональное назначение его основных узлов.
10. Какими методами проводится ионизация органических веществ, неорганических веществ? В чем принципиальное различие между ними?
11. Какую информацию можно получить с помощью масс-спектрометрии об органическом веществе?
12. Какую информацию можно получить с помощью масс-спектрометрии о неорганическом веществе?
13. Опишите принципы действия основных типов ионных источников.
14. Как классифицируются масс-анализаторы? Назовите принципы действия основных типов масс-анализаторов.
15. Расскажите, как проводится детектирование ионов в масс-спектрометрах.
16. В каком виде может быть представлен масс-спектр? Как изменяется вид масс-спектра при изменении условий его получения?
17. Что такое молекулярный ион?
18. Какой пик в масс-спектре можно считать пиком молекулярного иона?
19. Расскажите, как определяется молекулярная брутто-формула химического соединения по его масс-спектру.
20. Какие ионы называются осколочными, как они возникают? Приведите примеры правил фрагментации молекулярных ионов.
21. Приведите примеры практического использования масс-спектрометрии в контроле качества продукции.



## Раздел IV. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

### Тема 8. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

#### 8.1. Основы метода и классификация

*Хроматография* – наиболее часто используемый аналитический метод, с помощью которого можно анализировать различные объекты. Такие достоинства как универсальность, экспрессность и чувствительность делают хроматографию одним из важнейших методов, широко применяемых в аналитической, препаративной химии и химической промышленности.

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной. Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (его часто называют сорбентом) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Последнюю обычно помещают в стеклянную (или металлическую) трубку, называемую *колонкой*. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по какому либо другому механизму) компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью. При движении компонентов сверху вниз более сорбируемые компоненты остаются в верхнем слое сорбента, менее сорбируемые компоненты оказываются в нижней части колонки. Плохо сорбируемые компоненты покидают колонку вместе с подвижной фазой. Так происходит разделение компонентов смеси.

Таким образом, хроматография – это динамический метод, обеспечивающий многократность актов *сорбции–десорбции*, разделяемых компонентов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Именно этим обусловлена большая эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции и экстракции в статических условиях. Хроматографические методы позволяют быстро разделить сложные смеси. Выделенные компоненты анализируемой смеси далее можно количественно определить по величине аналитического сигнала.

Устройство, с помощью которого получают аналитический сигнал, называется детектором. Вся аналитическая система, сочетающая разделение и измерение, составляет один прибор, называемый хроматографом.

В основу классификации хроматографических методов положены следующие признаки: агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз; механизм взаимодействия сорбент–сорбат, форма слоя сорбента (техника выполнения), цель хроматографирования.

*По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. В свою очередь газовая хроматография включает газо-жидкостную (ГЖХ) и газотвердофазную (ГТХ), жидкостная – жидкостно-жидкостную (ЖЖХ) и жидкостно-твердофазную (ЖТХ). Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.*

*По механизму взаимодействия сорбента и сорбата различают:*

- адсорбционную хроматографию, основанную на различии адсорбируемости веществ твердым сорбентом;
- распределительную хроматографию – разделение компонентов смеси основано на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
- ионообменную хроматографию – разделение основано на разной способности веществ к ионному обмену;
- эксклюзионную хроматографию, основанную на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;
- осадочную хроматографию, основанную на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;
- адсорбционно-комплексобразовательную – разделение происходит за счет образования координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента.

Очень часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам и поэтому классификация по механизму весьма условна.

*По технике выполнения выделяют:*

- колоночную хроматографию – разделение проводится в специальных колонках;
- плоскостную хроматографию – разделение проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

*По цели хроматографирования выделяют:*

- аналитическую хроматографию – для качественного и количественного анализов;
- препаративную хроматографию – для получения веществ в чистом виде для концентрирования и выделения микропримесей;
- промышленную (производственную) хроматографию;
- для автоматического управления процессом.

Кроме того, хроматографию широко используют для исследования растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов.

## 8.2. Способы получения хроматограмм

Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют элюентом, а подвижную фазу, выходящую из колонки и содержащую разделенные компоненты – элюатом. В элюате тем или иным способом определяют содержание компонентов. Распределение разделяемых веществ в виде отдельных полос (зон) вдоль колонки представляет собой внутреннюю хроматограмму. Графическое изображение (часто получаемое с помощью самописца) распределения веществ в элюате называют внешней хроматограммой.

По способу получения хроматограмм различают элюентную, вытеснительную и фронтальную хроматографию.

**Элюентная (проявительная) хроматография.** Хроматографическую колонку промывают элюентом (раствором или растворителем), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любые из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят разделяемые вещества, растворенные в элюенте, и продолжают непрерывно пропускать элюент (процесс элюирования). При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. Если скорости перемещения компонентов достаточно различаются, то на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент, затем следующий и т. д. В этом случае хроматограмма представляет собой несколько пиков. Элюентная хроматография – наиболее распространенный способ хроматографирования.

**Вытеснительная хроматография.** Сначала в колонку вводят небольшое количество раствора разделяемых веществ. Затем через колонку непрерывно пропускают раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество С, которое в свою очередь вытесняет вещество В и т. д. В результате анализируемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения веществ равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и на колонке, и в элюенте располагаются последовательно друг за другом. Каждый компонент выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента.

**Фронтальная хроматография.** В колонку непрерывно вводят раствор разделяемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду  $A < B < C$ . Из колонки сначала будет вытекать чистый растворитель, затем когда сорбент насытится наименее сорбируемым веществом А, оно появится в элюате. Когда сорбент насытится веществом В, элюат будет содержать оба эти вещества и т. д. Когда же сорбент будет полностью насыщен всеми компонентами смеси, состав элюата совпадает с составом раствора, вводимого в колонку. При фронтальном способе получения хрома-

тограммы в чистом виде можно выделить лишь одно вещество. Однако внешняя хроматограмма дает представление о числе компонентов в анализируемом растворе.

### 8.3. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основана на реакциях ионного обмена в гетерогенных системах в динамических условиях. Подвижная фаза – жидкая. В качестве сорбентов используют иониты. Стехиометрический процесс ионного обмена следующий: ионы, вытесняемые из ионита в раствор, замещаются эквивалентным количеством ионов из раствора. Разделение можно проводить на колонках, листах ионообменной бумаги или на тонком слое ионита.

*Иониты* (ионообменники) представляют собой твердые, нерастворимые в воде полимерные вещества, смолы, содержащие в своей структуре ионогенные (активные) группы, подвижные ионы которых способны обмениваться на ионы с зарядом того же знака из раствора, с которым ионит приведен в контакт. Если между ионитом и раствором происходит обмен катионов, то ионит называют катионитом; если между ионитом и раствором происходит обмен анионов, ионит называют анионитом.

*Катиониты* представляют собой вещества кислотного характера, они содержат в своей структуре ионогенные группы кислотного характера, например, сульфокислотные или карбоксильные. Химические формулы катионитов могут быть схематически изображены следующим образом:  $\text{RSO}_3^-\text{H}^+$ ,  $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$ , или просто  $\text{RH}$ ,  $\text{RNa}$ . В первом случае говорят, что катионит находится в  $\text{H}$ -форме, во втором – в  $\text{Na}$ -форме. Катиониты диссоциируют с образованием высокомолекулярного аниона (например,  $\text{RSO}_3^-$ ) и подвижного  $\text{H}^+$  – иона (или  $\text{Na}^+$  – иона), легко обменивающегося на другие катионы ( $\text{R}$  – высокомолекулярный радикал).

*Аниониты* являются веществами основного характера. Они содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера, например, аминогруппы. Химические формулы анионитов могут быть схематически изображены так:  $\text{RNH}_3^+\text{OH}^-$  или  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ , или просто  $\text{ROH}$ ,  $\text{RCl}$ . В первом случае анионит находится в  $\text{OH}$ -формуле, во втором – в  $\text{Cl}$ -формуле. Аниониты диссоциируют на высокомолекулярный катион (например,  $\text{RNH}_3^+$ ) и подвижный анион  $\text{OH}^-$  (или  $\text{Cl}^-$ ), способный обмениваться на другие анионы ( $\text{R}$  – высокомолекулярный радикал).

Реакции ионного обмена можно представить схемами:

катионного обмена:  $\text{RSO}_3\text{H} + \text{MeCl} \leftrightarrow \text{RSO}_3\text{Me} + \text{HCl}$ ,

в общем виде:  $\text{RH} + \text{MeCl} \leftrightarrow \text{RMe} + \text{HCl}$ ;

анионного обмена:  $\text{RNH}_3\text{OH} + \text{MeCl} \leftrightarrow \text{RNH}_3\text{Cl} + \text{MeOH}$ ,

в общем виде:  $\text{ROH} + \text{MeCl} \leftrightarrow \text{RCl} + \text{MeOH}$ .

Известны амфотерные иониты, которые в своей структуре содержат как кислотные, так и основные группы. В зависимости от условий проведения ионного обмена они могут обменивать либо катионы, либо анионы.

Процесс ионного обмена обратим. Поглощенные ионитом ионы можно легко перевести обратно в раствор, что имеет исключительно большое практическое значение. Регенерацию ионитов можно схематически представить следующим образом:

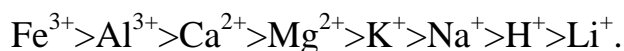


Способность к ионному обмену объясняется строением ионитов. Ионит состоит из каркаса (типа губки), который получают в основном конденсацией фенола с формальдегидом или полимеризацией стирола. В полученные полимерные материалы путем химических превращений вводят функциональные группы, например,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_3\text{OH}$  и др. Каркас катиона является полианионом, а каркас анионита – поликатионом. Заряд каркаса нейтрализован противоионами, способными мигрировать внутри каркаса и обмениваться на эквивалентное количество соответственно катионов или анионов. Каждый ионит характеризуется обменной емкостью, определяемой количеством ионогенных групп. Выражается обменная емкость количеством мг–экв обмениваемых ионов на 1 г сухой смолы в H–форме для катионита и Cl–форме для анионита.

Ионный обмен – процесс обратимый. Отмечают следующие стадии ионного обмена:

- диффузия иона через раствор к иониту в поры сорбента;
- реакция обмена с функциональной группой;
- движение противоиона наружу.

По активности участия в процессе ионного обмена ионы располагаются в ряды сродства (или ряды селективности). Чем выше заряд катиона, тем больше его сродство к иониту. Смешанный ряд кратко можно представить так:



Разделение в ионном обмене осуществляется за счет различной способности к обмену ионов, присутствующих в анализируемом растворе. Для количественного разделения смесей ионов используют вытеснительный и элюентный методы.

В вытеснительном методе сначала слоем ионообменного материала сорбируют пробу анализируемого объекта; затем раствором вещества, ионы которого лучше сорбируются, чем ионы из анализируемого раствора, последовательно вытесняют из сорбента ионы разделяемых веществ.

Выходную кривую строят в координатах «объем фильтрата ( $\text{см}^3$ ) – количество вытесненных ионов (мг–экв)». В элюентном методе поглощенные ионитом ионы последовательно вымывают индивидуальными растворителями.



#### 8.4. Применение ионообменников в аналитической химии

Ионообменники широко применяются в практике. Их используют при анализе руд, минералов, сплавов, вод, пищевых и других многочисленных объектов. Одной из первых областей применения ионного обмена была теплотехника, где ионообменники использовались для деоинизации (обессоливания) воды. Принцип очистки воды прост. Воду последовательно пропускают через систему колонн, наполненных катионообменником в Н-форме и анионообменником в ОН-форме. В катионообменных колонках происходит поглощение катионов, далее вода, содержащая кислоты, поступает в колонку с анионообменником и освобождается от анионов.

При выполнении аналитических работ все чаще требуются особо чистые реактивы. Предложен ряд эффективных методов очистки реактивов с применением ионного обмена. Например, на ионообменных колонках можно успешно очищать хлороводородную кислоту и ее соли от примесей железа. В концентрированных растворах ионы  $\text{Fe}^{3+}$  образуют устойчивые хлоридные комплексы. Если такой раствор пропустить через колонку с сильно основным аниообменником в Cl форме, то железо полностью задерживается на колонке.

Важной проблемой в анализе является концентрирование веществ перед их определением в сильно разбавленных растворах (природные, промышленные воды и др.). Раньше для этой цели упаривали большие объемы растворов, что сопряжено с затратой времени, энергии и возможными потерями веществ.

Применение ионитов упрощает задачу. Пропускание разбавленного раствора через ионообменник позволяет задержать в колонке подлежащие определению элементы. Последующее промывание колонки небольшим объемом подходящего элюента позволяет получить более концентрированный раствор анализируемого вещества. Предложены методы концентрирования ионов свинца, меди, серебра, железа и т. д. Особое значение имеет метод ионообменного концентрирования в геохимии при анализе природных вод. Исключительно важно концентрирование радиоактивных элементов, в частности, при определении в воде радиоактивных стронция, цезия, кобальта.

Широкое применение получил метод определения общей солевой концентрации растворов с помощью ионообменных смол. Сущность метода заключается в следующем. Вначале солевой раствор, например NaCl, пропускается через колонку с катионитом в Н форме. При этом катионы раствора будут сорбироваться катионообменником, а в растворе образуется эквивалентное количество кислоты. Образовавшуюся кислоту определяют титриметрическим методом.



Такую же порцию исходного солевого раствора пропускают через колонку с сильно основным анионообменником в ОН-форме. Выделившееся эквивалентное количество щелочи определяют титрованием кислотой.

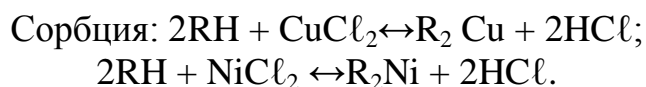
Широко применяются ионообменники при определении и разделении элементов и ионов. Так, например, сульфат-ионы отделяют от ионов щелочных металлов и железа, пропуская последующий раствор через колонку с катионитом в Н-форме; в элюенте определяют серную кислоту. Это широко используется при анализе сульфидных руд и других серосодержащих материалов. Большое значение имеет ионообменный метод отделения при определении борной кислоты в ряде объектов (никелевые, свинцовые, борофтористоводородные электролиты, природные воды). Борную кислоту отделяют от мешающих ее определению катионов также пропусканием раствора через колонку с катионитом в Н-форме.

Метод ионообменной хроматографии широко применяется при разделении редкоземельных элементов (лантаноидов). В качестве элюентов при разделении используют растворы многих комплексантов. Так, для разделения циркония и гафния применяют щавелевую кислоту. При анионообменных разделениях часто используют растворы хлороводородной кислоты различной концентрации и смеси ее с фтороводородной, а также растворы серной кислоты, карбоната аммония и т. д.

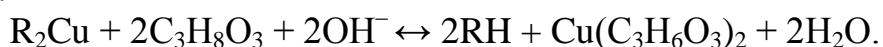
Исключительное значение имеет ионообменная хроматография для решения проблем охраны окружающей среды при анализе почв, природных и промышленных вод на содержание многих металлов и неметаллов, например, ртути, кадмия, цинка; радиоактивных стронция, бария, церия, хлоратов, нитратов, нитритов и многих других.

### **Лабораторная работа 15. Разделение катионов меди и никеля и определение содержания никеля**

Разделение ионов меди и никеля производится на катионите КУ-2. В основе разделения ионов лежат реакции ионного обмена, которые схематически можно представить следующим образом:



Десорбция меди осуществляется с помощью щелочного раствора глицерина



Десорбция никеля проводится раствором хлороводородной кислоты



Фотоколориметрическое определение никеля основано на реакции его с диметилглиоксимом в результате которой образуется комплексное соединение ало-красного цвета.

*Цель работы:* изучить основы ионно-обменной хроматографии; провести хроматографическое разделение катионов и определить содержание никеля фотоколориметрическим методом.

*Оборудование:* фотоколориметр КФК-2; бюретка, заполненная катионитом КУ-2; часовое стекло; мерная колба вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 50 мл – 6 шт.; пипетки вместимостью 1 мл, 5 мл, 10 мл, 20 мл; стаканы ёмкостью 100 и 500 мл.

*Реактивы:* щелочной раствор глицерина; 0,05 М раствор  $I_2$ ; 1 % раствор диметилглиоксима; вода дистиллированная; индикатор метиловый оранжевый; фенолфталеин.

### Ход определения

**Разделение катионов меди и никеля.** Катионит КУ-2 в Н-форме промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Для этого отбирают две-три капли фильтрата на часовое стекло и добавляют одну каплю индикатора метиловый оранжевый. Отсутствие розовой окраски свидетельствует о полном промывании катионита. В стакан вместимостью 100 мл отмеривают пипеткой 20,00 мл исследуемой пробы и пропускают через катионитную колонку со скоростью 2 капли в секунду. Стакан с остатком смеси промывают дистиллированной водой и сливают в колонку.

**Десорбция меди.** Колонку промывают примерно 50 мл дистиллированной воды, а затем извлекают из катионита медь, пропустив через него приблизительно 50 мл щелочного раствора глицерина, соблюдая скорость элюирования. Проба на полноту извлечения меди проводится на часовом стекле с раствором  $NH_4OH$ , отсутствие голубой окраски свидетельствует о полном выделении меди. В полученном фильтрате, содержащем глицерат меди, можно определить медь фотоколориметрическим методом с  $NH_4OH$  (по заданию преподавателя).

**Десорбция никеля.** После извлечения ионов меди катионит промывают дистиллированной водой до слабо щелочной реакции (по фенолфталеину). Никель из катионита извлекают с помощью хлороводородной кислоты, пропустив через колонку приблизительно 100 мл 2 М раствора х.ч.  $HCl$ . Элюат (фильтрат) собирают в чистый стакан объёмом 200-250 мл. Полноту извлечения никеля проверяют по реакции с диметилглиоксимом, прибавив его к нескольким каплям фильтрата, собранного в пробирку.

Реакция на никель должна быть отрицательной. После полного извлечения никеля элюат из стакана количественно перенесут в мерную колбу

вместимостью 250 мл. Объем раствора в колбе доводят до метки водой и тщательно перемешивают. После извлечения никеля катионит промывают водой до нейтральной реакции.

**Приготовление исследуемого раствора для фотометрирования.** С помощью пипетки из мерной колбы 250 мл отбирают аликвоту 10,0 мл раствора и вносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют водой до  $\frac{1}{2}$  объема колбы, прибавляют 0,50 мл 0,05М раствора  $I_2$ , 1,0 мл 0,5 % раствора диметилглиоксима, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

**Построение градуировочного графика.** Для построения графика в пять мерных колб вместимостью 50 мл вносят по 20 мл воды, отмеривают стандартный раствор соли никеля ( $T_{Ni^{2+}} = 0,02$  мг/мл) в количестве 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл соответственно, добавляют 0,50 мл 0,05М раствора  $I_2$ , 1,0 мл 0,5 % раствора диметилглиоксима и доводят объемы в колбах до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. По истечении 10 мин измеряют оптическую плотность стандартных растворов на фотоколориметре КФК-2 ( $\lambda=540$  нм). По полученным данным строят градуировочный график в координатах «Оптическая плотность А – концентрация  $Ni^{2+}$ (мг)».

**Определение концентрации никеля.** После приготовления исследуемого раствора для фотометрирования, спустя 10 мин измеряют его оптическую плотность на фотоколориметре КФК-2 и по градуировочному графику определяют содержание никеля в пробе (в аликвоте), мг. Рассчитывают содержание никеля в исследуемой пробе (мг/л):

$$g_{Ni^{2+}} = C \cdot V_1 \cdot 1000 / V_2 \cdot V_3,$$

где  $C$  – концентрация никеля, полученная по графику (мг);  $V_1$  – объем элюата, мл;  $V_2$  – объем аликвоты элюата, мл;  $V_3$  – объем исследуемого раствора, взятого для анализа, мл.

### Контрольные вопросы и задания

1. На чем основан хроматографический способ разделения веществ? Что такое хроматограф? В чем ценность хроматографических методов?
2. Как классифицируются хроматографические методы по агрегатному состоянию фаз?
3. На чем основана ионообменная хроматография?
4. Какие принципы должны соблюдаться при осуществлении ионообменных реакций?

5. Какие факторы влияют на состояние ионообменного равновесия?
6. В чем сходство и отличие ионообменной хроматографии и других видов хроматографии?
7. Охарактеризуйте константу ионного обмена и коэффициент селективности.
8. Какие типы ионообменных смол применяются в хроматографии?
9. Как получают синтетические ионообменники?
10. Какие требования предъявляют к синтетическим ионитам?
11. Как получить Н- , ОН- форму ионообменных смол и подготовить их к работе?
12. Как определить обменную емкость ионообменника?
13. Какие ионообменники относятся к селективным?
14. Каким образом зависит сродство ионов раствора к ионообменнику от величины радиуса гидратированного иона?
15. Как подобрать оптимальные условия ионообменного разделения?
16. Какова практическая роль ионообменной хроматографии?
17. Катиониты и аниониты в хроматографии.
18. Перечислите способы получения хроматограмм?
19. Какими методами определяется полная обменная емкость ионообменника?
20. Что такое фактор разделения?
21. Для каких целей применяются ионообменники в аналитической химии?

## Раздел V. ОРГАНИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

### Тема 9. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАК ВАЖНАЯ ЧАСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

#### 9.1. Аналитический контроль металлургического сырья

Металлургическое сырье является одним из наиболее сложных объектов анализа. В ходе его аналитического контроля приходится определять до 80 элементов при содержании от  $10^{-6}$  до  $\sim 100$  %. Анализируемые природные объекты, как правило, характеризуются сложностью химического состава, разнообразием минеральных форм и значительной неоднородностью. Многообразие и сложность задач обусловили то, что для анализа сырья и полупродуктов в металлургии используется в настоящее время более 500 методик и число их продолжает возрастать.

Рассмотрим подробнее аналитический контроль сырья в цветной металлургии. Как правило, руды цветных металлов бедные и содержат всего несколько процентов, а часто и доли процента основного металла. Эти руды имеют сложный минералогический состав. Наряду с рудами какого-либо одного из металлов (медными, свинцовыми, цинковыми, никелевыми и т. п.), так называемыми монометаллическими, широко распространены и полиметаллические комплексные руды, содержащие минералы различных металлов.

В качестве примера приведем состав полиметаллической руды:

Элементы	Cu	Ca	Zn	Fe	S	SiO <sub>2</sub>
Содержание, %	1–3	1–10	1–10	4–30	15–20	20–40

Компонентами пустой породы в них являются кварц, силикаты, карбонаты, фториды, алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов, гидроксиды и оксиды железа и др. Цветные металлы находятся в рудах в основном в виде сульфидов различного состава.

Вследствие сложности минералогического состава и малого содержания основного металла получение металлической продукции из руд является сложной задачей, реализовать которую в промышленных масштабах можно лишь применением нескольких проводимых последовательно процессов, как пирометаллургических, так и гидрометаллургических, обеспечивающих постепенное повышение концентрации основного металла вследствие отделения пустой породы и некоторых сопутствующих элементов.

Медные руды практически полностью относятся к полиметаллическим. Ценными спутниками меди в рудном сырье являются около 30 элементов, важнейшие из которых: Zn, Pb, Ni, Co, Au, Ag, металлы платиновой группы; S, Se, Te, Cd, Ge, Re, Jn, Tl, Mo, Fe. В современной практике обычно разрабатывают руды с содержанием 0,8–1,5 % Cu, а иногда и ниже 0,4–0,5 %. Определение меди обычно проводят титриметрическим йодометрическим методом. При содержании меди в концентратах в количестве от 10 до 40 % ее определяют электрогравиметрическим методом. Другие, наиболее важные компоненты, входящие в состав медных концентратов, определяются следующими методами: Pb, Zn, Fe – титриметрическим комплексометрическим; Mo, Co, Ni, В – фотометрическим.

Особенно эффективен при аналитическом контроле процесса обогащения руд рентгеновский спектральный анализ. Рентгеновские многоканальные спектрометры могут использоваться в качестве аналитических датчиков в автоматизированных системах контроля состава пульповидных материалов.

Весьма высокая производительность метода и широкий круг определяемых элементов (Cu, Ni, Zn, Pb, Fe, Mo и др.) способствовали быстрому проникновению его в практику аналитического контроля различных технологических процессов в цветной металлургии. Применение таких систем дает возможность улучшить технологию на предприятиях – повысить извлечение ценных компонентов и качество концентрата, уменьшить расход флотореагентов, увеличить производительность оборудования.

Дальнейшую переработку медных концентратов с целью получения металлической меди осуществляют пиро- или гидрометаллургическими способами. Анализируемыми объектами на данной стадии технологического процесса являются шихта, поступающая на обжиг, огарок и обжиговая пыль. В шихте, после сплавления ее с пероксидом натрия, определяют диоксид кремния (фотометрическим методом в виде кремниймолибденовой кислоты), серу (гравиметрическим методом в виде сульфата бария), кальция (перманганатометрическим методом – после осаждения кальция в виде оксалата и растворения осадка в серной кислоте).

В огарке медь и железо определяют титриметрическим методом, серу и кремниевую кислоту – гравиметрическим, алюминий – потенциометрическим методом, кальций и магний – титриметрическим методом.

В обжиговой пыли определяют: Pb и Zn – комплексометрическим методом; Cu, Se, Te – йодометрическим методом; Ge, Tl – экстракционно-фотометрическим методом.

Приведенные методики химического анализа (титриметрия и гравиметрия), сочетающие точность с простотой аппаратуры, имеют низкую производительность, активно вытесняются в настоящее время более экспрессными и менее трудоемкими методиками, например, атомно-абсорбционного и рентгено-флуоресцентного анализа.



При помощи атомно-абсорбционного метода определяют щелочноземельные металлы, медь, никель, серебро, металлы платиновой группы, теллур, мышьяк и др.

Большое значение в цветной металлургии приобрел рентгено-радиометрический метод анализа. Этим методом проводят экспрессный анализ медных концентратов, оловянных, медно-цинковых, свинцово-бариевых и медно-молибденовых руд и продуктов их переработки. Рентгено-радиометрические методы анализа широко применяют для оперативного контроля процессов обогащения. Значительный прогресс наблюдается в использовании активационного анализа, например, при контроле загрязненности атмосферы твердыми аэрозолями, для определения рассеянных и благородных металлов.

Важнейшую роль в аналитическом контроле процессов, осуществляемых в цветной металлургии, продолжает играть атомно-эмиссионный анализ. Метод используют для выполнения рядовых определений 65 элементов с нижней границей определяемых содержаний  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  %.

Определение содержания элементов с учетом их минералогического состояния называют фазовым анализом. Для фазового анализа медных руд используют как физические (микроскопические, термографические, рентгенографические) и другие исследования, так и химические методы. Универсальным методом фазового анализа является метод, основанный на взаимодействии рентгеновского излучения с кристаллическими решетками компонентов исследуемых объектов (руды, концентраты, шламы, шлаки и т. д.), называемый рентгеновским фазовым анализом. Метод относится к экспрессным, является не деструктивным. Ограниченное его использование обусловлено, главным образом, относительно малой чувствительностью – нижняя граница определяемых содержаний составляет от  $10^{-1}$  до нескольких процентов.

## **9.2. Аналитический контроль продукции цветной металлургии**

В черновой меди (96–99,4 % Cu) основными примесями являются сурьма, висмут, которые определяют соответственно фотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Содержание основного компонента в черновой меди определяют электрогравиметрическим методом.

После электролитического рафинирования анодная медь содержит (99,4–99,6% Cu), (определяется электрогравиметрическим методом). В продуктах и отходах рафинирования меди определяются: содержание примесей в анодной меди (As, Sb, Pb, Bi, Ni, Sn, Zn, Fe) – атомно-эмиссионным методом; в электролите – содержание меди (титриметрическим методом), содержание As, Sb, Bi, Fe, Al– (атомно-эмиссионным методом); в шламе– содержание Cu, Se, Te (титриметрическим методом).

Анализ электролитной меди (99,90–99,99 %) на содержание примесей проводят следующими методами: титриметрическим (S), фотометрическим (Pb, Zn), спектрофотометрическим (P, Fe, Ni, Sb, As).

При контроле процесса плавки свинца химическому анализу подвергают шлак, штейк, черновой свинец, шликер и другие отходы – огарки, кеки и глет. Черновой свинец имеет средний состав, %: 95–96 Pb, 3–3,5 Cu; 1,6–2 Zn, а также As, Sb, Sn, Au, Ag, Bi, Zn, Te. Штейн соответствует составу, % : 20–30 Cu, 10–12 Pb, 20–30 Fe, 10,5–8 Zn, 16–20 Sn. Шлак содержит следующие компоненты, %: 0,3–0,5 Cu; 0,5–1,5 Pb; 30–32 FeO; 5–20 ZnO; 18–25 SiO<sub>2</sub>; 16–20 CaO; 5–6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.

Для определения компонентов, входящих в состав названных материалов используют следующие методы: гравиметрический (S, Hg); пробирно-гравиметрический (Ag, Au); титриметрический (S, Si, Fe, Cu, Se, Te, Zn, Pb, Ca); фотометрический (Al, Si, Sb, Bi, As, Fe, Tl, Se); полярографический (Cu, Sb, Pb, Zn, Cd, In, Se, Te); пламенно-фотометрический (Cu, Zn, Tl); атомно-абсорбционный (Cu); атомно-эмиссионный (Bi, As, Sb, Cu); рентгеноспектральный (Cu, Pb, Zn); рентгенорадиометрический (Pb).

При анализе металлов и сплавов большое практическое значение имеет атомно-эмиссионный метод, позволяющий проводить многоэлементный анализ. Внедрение мощных квантометров, сочетающихся с ЭВМ, резко увеличило скорость анализа и позволило одновременно определять до 20 элементов и более.

### 9.3. Отбор и подготовка проб к анализу

Химический анализ чаще всего начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Если они проведены неправильно, то тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента. Погрешность при пробоподготовке и отборе пробы часто делает бессмысленным использование высокоточных методов.

*Отбор проб* зависит от способа измерения аналитического сигнала. Приемы и порядок отбора пробы предписывают Государственные стандарты (ГОСТ).

Для проведения анализа берут *среднюю пробу*. Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.

Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробу.

*Генеральная проба* – отбирается непосредственно из объекта. Она большая – 1÷50 кг, для некоторых объектов, (например, руда) 0,5÷5 т.

Из генеральной пробы путем сокращения (квартования) отбирают *лабораторную пробу* (от 25 г до 1 кг). Одну часть используют для предва-

рительных исследований, другую сохраняют для возможных арбитражных анализов, третью используют непосредственно для анализа (*анализируемая проба*).

Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента в исследуемом объекте. Так, проба 1÷10 г оценивает среднее содержание компонента в генеральной пробе массой несколько тонн и запас компонента в месторождении.

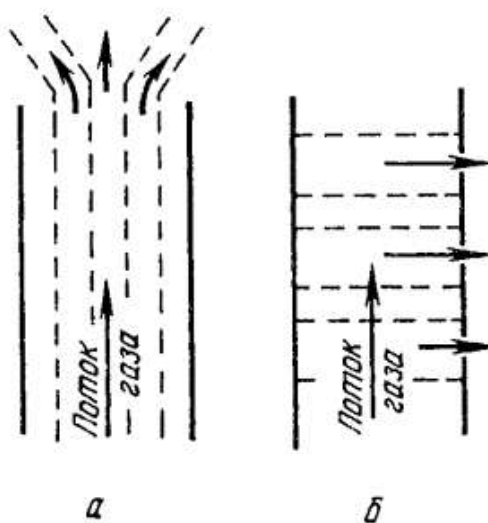
При отборе пробы надо учитывать:

- 1) агрегатное состояние объекта;
- 2) неоднородность материала и размер частиц, с которых начинается неоднородность;
- 3) требуемую точность в зависимости от задачи анализа и природы объекта;
- 4) возможность изменения объекта во времени.

### ***Отбор пробы газов***

При отборе пробы газов следует учитывать, что степень однородности анализируемого газообразного объекта велика. Пробу отбирают, измеряя объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью, конденсируют газ в ловушках разного типа при низких температурах.

В замкнутой емкости (пример: цех, комната и т. д.) пробу отбирают в разных точках в зависимости от задачи, смешивают или анализируют отдельно. В потоке газа используют метод продольных струй и метод поперечных сечений (рис. 37):



**Рис. 37. Отбор пробы газа в потоке:** а – метод продольных струй;  
б – метод поперечных сечений (стрелками показаны места отбора проб)

При неизменном составе потока отбор производится в струях (а), при меняющемся составе потока используют метод поперечных сечений (б) через специальные отверстия в трубах.

Состав часто меняется во времени. Поэтому пробу усредняют или анализируют отдельно в зависимости от поставленной задачи.

### ***Отбор проб жидкостей***

*Гомогенные жидкости* отличаются однородностью, способ отбора прост. Жидкость тщательно перемешивают и берут необходимый объем. Если нельзя перемешать, берут в разных точках. Используют специальные устройства – батометры (сосуд объемом 1÷3л с закрывающимися крышками сверху и снизу).

*Гетерогенные жидкости* отбирают по объему и по массе. Пробу гомогенизируют или расслаивают. Гомогенизацию осуществляют перемешиванием или вибрацией, варьируя температуру. Для расслаивания отбирают пробу из каждой фазы пробоотборником с большим числом забирающих камер.

### ***Отбор проб твердых веществ***

Оптимальная масса пробы обусловлена неоднородностью веществ, размером частиц, требованием к точности анализа.

Приближенная формула Ричарда – Чеччота :

$$Q = Kd^2, \quad (33)$$

где  $Q$  – масса пробы, кг;  $d$  – наибольший диаметр частиц, мм;  $K$  – эмпирический коэффициент от 0,02 до 1, характеризующий степень неоднородности.

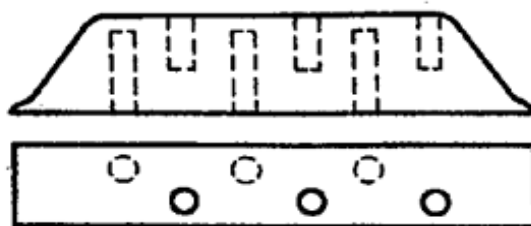
$d$ , мм	40-50	25	10	5	3	2	1
$Q$ , кг	3-5 $10^4$	10-700	2-100	0,5-25	0,2-10	0,1-5	0,02-1

### ***Способы отбора***

*Отбор от целого слитка, стержня* и т. д. (необходимо учитывать неоднородность). Так при застывании чугуна его примеси оттесняются внутрь. Неравномерно распределяются в слитках стали углерод, сера, фосфор. Процесс расслаивания в слитках металлов и сплавов посторонних

включений и примесей называют ликвацией. Учитывая неоднородность объекта, его либо дробят, если вещества хрупкие, либо распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах слитка (рис. 38).

*Отбор проб сыпучих продуктов* тем труднее, чем неоднороднее анализируемый объект. В пробе должны быть представлены куски разного размера.



**Рис. 38. Отбор средней пробы металла или сплава высверливанием**

Массу перемешивают, и пробу отбирают в разных частях емкости и на разной глубине, используя специальные щупы – пробоотборники. Если материал транспортируется, то берут в разное время.

После отбора генеральной пробы проводят процесс гомогенизации (измельчение, дробление, просеивание (рис. 39). Пробы крупные разбивают в дробильных машинах и мельницах, мелкие – в ступках (из закаленной стали) Абиха или Платнера и др.



**Рис. 39. Лабораторные мельницы**

При дроблении возможны потери. Чтобы избежать этого, периодически просеивают частицы (рис. 40) и крупные растирают отдельно.



**Рис. 40. Вибрационный грохот**



### ***Усреднение (перемешивание и сокращение пробы)***

Перемешивание проводят механически в емкостях, перекачиванием из угла в угол на различных плоскостях, перемешиванием методом конуса кольца. Сокращение пробы – процесс многостадийный, включающий повторное перемешивание. Проба сокращается до расчетной величины.

### ***Потери при пробоотборе и хранении пробы***

В процессе отбора и хранения пробы возможны потери определяемого компонента, внесение загрязнений, изменение химического состава. Все это приводит к увеличению погрешности анализа.

Существуют следующие потери:

1. Потери в виде пыли при измельчении пород могут составлять до 3 % массы объекта (просеивание).
2. Потери летучих продуктов при измельчении пород (как правило, происходят потери воды, ртути, серы, таллия).
3. При изменении температуры происходят потери летучих органических соединений.

Хранение и консервация пробы являются важным пунктом пробоотбора. Если невозможен скорый анализ, то пробу консервируют. Для этого проводят охлаждение пробы, изменяют рН среды, добавляют стабилизаторы.

### **Подготовка пробы к анализу**

Подготовка пробы – важный этап проведения химических анализов.

Подготовка делится на три стадии: 1) высушивание; 2) разложение; 3) устранение влияния мешающих компонентов.

**1. Вода в пробах. Высушивание образцов.** Это может быть химически несвязанная вода, адсорбированная на поверхности щелями, капиллярами (цеолит, крахмал, белок, окклюдирующая полостями минералов, руд, горных пород) и химически связанная в молекулах или кристаллах.

Пробу сушат до постоянной массы. Расчет определяемого компонента производят обычно, исходя из навески высушенного образца. Затем учитывают массу, потерянную при сушке.

Если не удастся высушить пробу, то применяют другие методы определения воды: с помощью поглотителя (перхлорат магния и др.), газожидкостной хроматографии и ИК–спектроскопии.

**2. Разложение образцов. Перевод пробы в раствор.** Существуют разные методы разложения: высокоактивными реагентами, повышением давления и температуры, катализ, ультразвук, микроволны и др. Применение этих методов зависит от природы самого объекта исследований, химических свойств определяемого компонента (органической или неорганической природой). Способ разложения зависит от цели анализа и выбранного аналитического метода.



**Растворение.** Растворитель должен растворять пробу быстро, и не мешать при анализе. Самый универсальный растворитель – вода.

Многие неорганические соли, и некоторые органические соединения хорошо растворяются в воде. Для растворения органических соединений используют органические растворители (спирты, кетоны, хлорированные углеводороды).

При «мокром» способе часто применяют кислоты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ (конц.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) и их смеси. Часто растворение проб проводят в автоклавах (ТИР).

«Сухой способ» разложения (спекание, сплавление и терморазложение) менее предпочтителен из-за возрастания потерь.

**Спекание.** Пробу нагревают с подходящим реагентом при высоких температурах. Это сложный, до конца не изученный процесс. Основано на химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам.

**Сплавление.** Измельченный образец перемешивают с 8÷10-кратным избытком реагента (плавня) или с флюсом (например, боратом лития) и нагревают ( $300\div 1000^\circ\text{C}$ ) до получения прозрачного плава. После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах. При сплавлении используют щелочные, кислые, окислительные плавни: *щелочные*: карбонаты, гидроксиды, бораты; *кислотные*: пиросульфат калия, гидросульфат калия и  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; *окислительные*:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и др. с добавкой окисляющих веществ ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  и др.). Наиболее активный  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . При сплавлении образуются легко растворимые соли.

### Контрольные вопросы и задания

1. Какую пробу называют представительной и какие требования к ней предъявляют?
2. Что такое средняя проба, как получают среднюю пробу твердого и металлического образцов?
3. Какие необходимы основные способы перевода анализируемой пробы в раствор? Всегда ли необходимо растворение пробы при проведении анализа?
4. Какими методами разрушают органическую часть пробы при проведении неорганического анализа?
5. В каких случаях проводят сплавление пробы? Какие плавни обычно используют в аналитической лаборатории?
6. Почему отбор пробы для анализа иногда более важен, чем выполнение самого анализа?
7. Чем различаются генеральная, лабораторная и анализируемая пробы?
8. Как осуществляется отбор пробы газов?
9. Как выполняется отбор пробы жидкостей?

10. Как осуществляется отбор пробы твердых материалов?
11. Как осуществляется отбор пробы металлов?
12. Какие потери возможны при пробоотборе?
13. Какие потери возможны при хранении проб?
14. В чем заключается подготовка пробы к анализу?
15. Какие растворители используются в пробободготовке?
16. Что такое «сухой» способ разложения пробы?
17. Как долго можно хранить пробы после пробоотбора?
18. Что такое «консервирование» пробы?
19. Как готовятся пробы для экспресс-анализа сплавов?
20. Где и как хранятся результаты анализа?
21. Какие данные следует фиксировать при пробоотборе?

## **Тема 10. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ**

### **10.1. Основные метрологические характеристики аналитического контроля**

Целью аналитических измерений является получение результата, наиболее близкого к истинному содержанию определяемого компонента в пробе. Независимо от метода определения, результат всегда является случайной величиной, значение которой зависит от конкретных условий проведения всех операций, предусмотренных методикой аналитического контроля, и может отличаться от истинного значения определяемого содержания на величину погрешности. Чем меньше эта погрешность, тем выше точность результата. Объективное суждение о надежности анализа дает метрология.

*Метрология* – это наука об измерениях и методах достижения их единства и требуемой точности. Любое измерение имеет определенную ошибку, связанную с точностью измерительной аппаратуры, особенностями метода и случайными причинами. Во время анализа возникают ошибки при выполнении определенных операций (взятие навески, растворение и т. д.).

К основным метрологическим характеристикам аналитического контроля относят такие понятия, как точность, воспроизводимость, сходимость.

*Точность* – это качество измерительных процессов, отражающее близость результатов этих измерений к истинным значениям соответствующих величин. Точность тем выше, чем меньше полная погрешность измерительного процесса.

*Воспроизводимость* – качество анализа, отражающее близость определения одной и той же величины в одном и том же объекте по одной и

той же методике анализа, но в различных условиях (различные аналитические лаборатории, различные аналитики, различное время).

*Сходимость* – качество анализа, отражающее близость результатов определения одной и той же величины в одном и том же объекте в одинаковых условиях.

## 10.2. Статистическая обработка результатов анализа

Значение измеряемого аналитического сигнала – случайная величина. Для характеристики результата анализа применяют понятия правильность, точность, воспроизводимость, чувствительность.

Мерой точности и воспроизводимости является величина случайной ошибки. Для некоторой концентрации  $C_i$  абсолютная случайная ошибка

$$\Delta_{\text{сл}} = |C_i - \bar{C}|; \quad (39)$$

относительная случайная ошибка

$$\delta_{\text{сл}} = |(C_i - \bar{C})| / \bar{C}, \quad (40)$$

где  $\bar{C}$  – среднее арифметическое значение нескольких определений.

Мерой правильности является величина систематической ошибки. Для некоторой концентрации  $C_i$  абсолютная систематическая ошибка

$$\Delta_{\text{сист}} = |C_{\text{ист}} - \bar{C}| \quad (41)$$

относительная систематическая ошибка

$$\delta_{\text{сист}} = |(C_{\text{ист}} - \bar{C})| / C_{\text{ист}}, \quad (42)$$

где  $C_{\text{ист}}$  – истинное значение определяемой концентрации.

Систематические ошибки (например, смещение шкалы при настройке измерительного прибора) устранимы. Случайные ошибки полностью устранить нельзя, можно только их уменьшить.

Случайные ошибки делают неточным результат анализа, а систематические – делают неверным сам анализ.

Чувствительность метода оценивают по крутизне зависимости в координатах «аналитический сигнал – концентрация определяемого вещества».

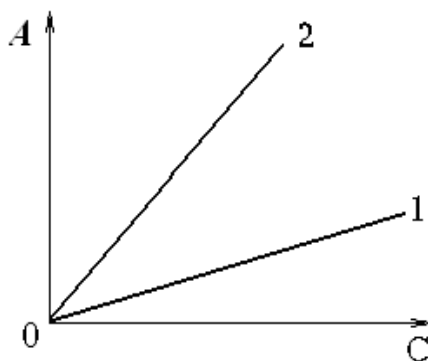
Первую производную аналитического сигнала  $A$  по концентрации называют коэффициентом чувствительности  $k$  (или чувствительностью):

$$k = \frac{dC}{dA}. \quad (43)$$

Например, при фотометрическом определении  $\text{Fe}^{3+}$  используют его поглощающие свет комплексы с тиоцианат-ионами ( $\text{SCN}^-$ ) или анионами сульфосалициловой кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOOH}\text{SO}_3^-$ ). Из рис. 41 следует:

$$dA_2/d(C) > dA_1/d(C).$$

Таким образом, второй метод чувствительнее первого.

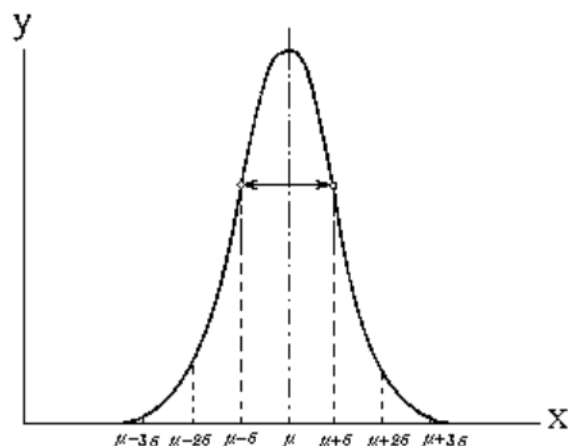


**Рис. 41. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ :**  
1 – тиоцианатные комплексы; 2 – сульфосалицилатные комплексы

Обычно наблюдаемые в аналитической практике случайные значения подчиняется закону нормального распределения Гаусса (рис. 42):

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-0,5\left(\frac{\mu-x_i}{\sigma}\right)^2}, \quad (44)$$

где  $y$  – плотность вероятности распределения случайной величины  $x_i$ ;  $\mu$  – математическое ожидание (среднее арифметическое значение для генеральной совокупности);  $\sigma$  – среднее квадратичное отклонение (расстояние от  $\mu$  до проекции точки перегиба на ось  $x$ ).



**Рис. 42. Кривая Гаусса**

При проведении серии из  $n$  параллельных измерений в качестве результата выбирают среднее значение и приводят метрологические характеристики результатов анализа. Важнейшей из них является доверительный интервал  $\varepsilon$ . Его рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = \pm t_{\alpha, f} \cdot \sigma, \quad (45)$$

где  $t_{\alpha, f}$  – значение критерия Стьюдента (табл. 15) для доверительной вероятности  $\alpha$  и числа степеней свободы  $f$ ;  $\sigma$  – среднее квадратичное отклонение.

**Таблица 15**

**Значения критерия Стьюдента. Коэффициенты нормированных отклонений ( $t_{\alpha, f}$ ) при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$**

Число степеней свободы $f$	$t_{\alpha f}$	Число степеней свободы $f$	$t_{\alpha f}$
1	12,706	6	2,447
2	4,303	7	2,365
3	3,182	8	2,303
4	2,776	9	2,262
5	2,571	10	2,228

### Расчет результатов анализа

1. Рассчитать среднее арифметическое значение измеренной величины по формуле

$$C_{cp} = \frac{\sum C_i}{n}, \quad (46)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -измерения;  $n$  – количество измерений.

2. Рассчитать среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  результатов определения концентрации для  $n$  повторных измерений по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_{cp})^2}{n(n-1)}} \quad (47)$$

3. Рассчитать доверительный интервал по формуле

$$\delta = \pm t_{\alpha, f} \cdot \sigma, \quad (48)$$

где  $t_{\alpha, f}$  – значение критерия Стьюдента для количества степеней свободы  $f = n - 1$  ( $n$  – количество измерений);  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение.

4. Рассчитать относительную ошибку:

$$E = \frac{\delta}{C_{cp}} \cdot 100\% \quad (49)$$

Конечный результат вычисления  $C_{cp}$  представляют в виде:  $C_{cp} \pm \delta$ .

### Расчет величины доверительного интервала, исходя из данных построения градуировочной зависимости

Обычно эта зависимость линейна. Используя метод наименьших квадратов, рассчитывают уравнение градуировочной прямой

$$y = a + bx \quad (50)$$

по формулам

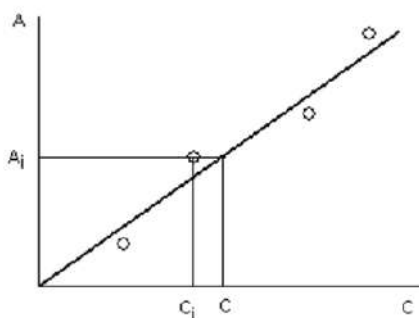
$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (51)$$

Если градуировочная зависимость выходит из нуля ( $a=0$ ), то формула для расчета коэффициента  $b$  упрощается:

$$b = \frac{\sum x_i \sum y_i}{\sum x_i^2}. \quad (52)$$

После этого для каждой измеренной величины аналитического сигнала определяют разность значений  $\Delta_i$  концентрации раствора, рассчитанных по уравнению градуировочной зависимости  $C$  и практически заданного значения  $C_i$  (рис. 43):

$$\Delta_i = C_i - C. \quad (53)$$



**Рис. 43. Определение отклонений реальных значений концентрации от соответствующих градуировочному графику**

Полученные значения  $\Delta_i$  используют для расчета среднего квадратичного отклонения по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\Delta_i)^2}{n(n-1)}}.$$

Затем рассчитывают доверительный интервал для концентрации и указывают его в качестве метрологической характеристики результата анализа.

### 10.3. Унификация методик и стандартов

*Стандартизацией* называют деятельность, заключающуюся в нахождении решений для повторяющихся задач в сфере науки, техники, экономики, направленных на достижение определенной степени упорядоченности.



Для осуществления аналитического контроля производства применяют проверенные, наиболее надежные методики, согласованные предприятиями – унифицированные методики. Унифицированные методики обычно публикуются в соответствующих сборниках, которые служат первой стадией унификации (сборники методов анализа титана, арсенида калия и др.) Унифицированные методики, как правило, не привязаны к определенным маркам продукции, содержат условия проведения анализа для сравнительно широких пределов изменения состава объектов анализа.

Следующей стадией унификацией методик являются технические условия (ТУ), отраслевые стандарты (ОСТы) и государственные стандарты (ГОСТы) – все это различные категории нормативно-технической документации (НТД). При составлении НТД на методы анализа содержатся данные о допустимых отклонениях результатов анализа при определении концентрации на уровне норм. Иногда технические условия и методы анализа включают в общий ГОСТ на данный материал. Вся НТД проходит аттестацию. Для проверки правильности результатов анализа химического состава вещества используют эталоны – стандартные образцы. Различают государственные стандартные образцы (ГСО), отраслевые стандартные образцы (ОСО) и стандартные образцы предприятий (СОП). Стандартные образцы представляют собой материалы, в которых точно установлено содержание ряда элементов различными методами. Стандартные образцы считаются адекватными анализируемому веществу, если их различие в химическом составе и физических свойствах не приводит к различию аналитических сигналов (результатов прямых измерений) в случаях, когда содержания определяемого компонента в образце и веществе одинаковы. Контроль правильности по стандартным образцам является основным при анализе черных и цветных металлов.

На предприятиях технологический процесс контролируется специальной службой, в которую входят следующие лаборатории: центральная заводская, цеховые, экспрессного анализа, специального назначения (анализ воды, промышленных стоков) и санитарно-промышленные. Центральная заводская лаборатория является научно-техническим центром предприятия, который организует и осуществляет контроль производства продукции на всех стадиях. Кроме того эта лаборатория осваивает и использует новые, наиболее перспективные методы контроля, участвует в подготовке новых ГОСТов и ТУ, проводит арбитражные и проверочные анализы, осуществляет методическое руководство цеховыми лабораториями.

Цеховые лаборатории систематически контролируют процесс производства отдельных цехов, способствуя выявлению причин технологических неполадок и разработке предложений для их устранения. Экспресс-лаборатории обслуживают отдельные стадии технологического производства, требующие наиболее быстрого контроля. Деятельность заводских лабораторий тесно связана с работой ОТК (отдела технического контроля),

который контролирует качество поступающего сырья и продукции предприятия, а также соблюдение технологических режимов. В функции ОТК входит также наблюдение за правильностью хранения готовой продукции, сырья и материалов, контроль качества тары, упаковки и маркировки. Кроме того, ОТК осуществляет отбор средних проб, обеспечивает их хранение.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Приведите классификацию погрешностей измерения по способу их выражения.
2. Приведите классификацию погрешностей по характеру вызывающих их причин.
3. Как зависит относительная погрешность измерения объема по бюретке от величины измеряемого объема?
4. Как зависит относительная погрешность взвешивания на аналитических весах от величины навески?
5. Что такое среднее арифметическое значение измеряемой величины?
6. Какими причинами вызваны систематические, случайные и грубые погрешности?
7. Что такое правильность и воспроизводимость экспериментальных данных?
8. Какими способами можно уменьшить систематическую погрешность: титрования, взвешивания, осаждения и промывания осадков, калибрования мерной посуды?
9. Какими статистическими характеристиками определяется случайная погрешность?
10. Что такое стандартное отклонение отдельного измерения?
11. Как, пользуясь Q-критерием, можно обнаружить грубые погрешности?
12. В чем заключается унификация и стандартизация аналитического контроля?
13. Что представляют собой стандартные образцы и для чего их используют?
14. Какие лаборатории аналитического контроля могут быть на предприятиях?
15. Какие задачи решает центральная заводская лаборатория?
16. Какие требования предъявляются к центральной заводской лаборатории?
17. Какие задачи решает цеховая аналитическая лаборатория?
18. Какие требования предъявляются к цеховой лаборатории?
19. Какие задачи решает отдел технического контроля?
20. Какие требования предъявляются к заводскому отделу технического контроля?
21. Что такое нормативно-техническая документация?

### Библиографический список

1. Физико-химические методы анализа : учеб. пособие / Е.А. Анциферов [и др.] – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2017. – 126 с.
2. Общая и неорганическая химия. Химия металлов : учеб. пособие / В.И. Дударев [и др.]. – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2018. – 110 с.
3. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / Ю.М. Глубоков [и др.]; под ред. А.А. Ищенко, 2012. – Т. 1. – 351 с.
4. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / Ю.М. Глубоков [и др.]; под ред. А.А. Ищенко, 2012. – Т. 2. – 411 с.
5. Основы аналитической химии: в 2-х т : учебник для студентов хим. направления и хим. специальностей / Т.А. Большова [и др.]; под ред. А.Ю. Золотова, 2010. – Т. 1. – 383 с.
6. Основы аналитической химии: в 2-х т : учебник для студентов хим. направления и хим. специальностей / Н.В. Алов [и др.]; под ред. А.Ю. Золотова, 2010. – Т. 2. – 407 с.
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1977. – Т.1. – 488 с.
8. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алексовского. – Л. : Химия, 1988. – 376 с.
9. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 248 с.
10. Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л. : Химия, 1986. – 432 с.
11. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / под ред. И.П. Алимарина, В.М. Иванова. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 204 с.
12. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии / А.М. Бонд. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
13. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии / Б.В. Айвазов. – М. : Высш. шк., 1984. – 279 с.
14. Васильев В.П. Аналитическая химия / В.П. Васильев. – М. : Высш. шк., 1989. – Кн. 1,2. – 380 с, 384 с.